

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СОСТАВУ ЭЛЕКТРОЛИТА В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ: ЧЕТВЕРНОЙ ФТОРИД $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПРИ НАКОПЛЕНИИ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ.

*Кирик С.Д.^{1,2}, Самойло А.С.¹, Зайцева Ю.Н.², Залого А.Н.¹, Безрукова О.Е.¹,
Дубинин П.С.¹, Ружников С.Г.¹, Якимов И.С.¹*

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Kiriksd@yandex.ru

Четверная фторидная фаза $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ получена закалкой на воздухе расплава, состоящего из стехиометрической смеси соответствующих простых фторидов, при температуре 850°C. Ранее фаза наблюдалась как небольшая неизвестная фаза в охлажденных пробах электролита алюминиевого производства. Установлено что фаза не образует областей переменного состава с исходными компонентами. Кристаллическая структура решена методом порошковой рентгенографии: $a=5.053(2) \text{ \AA}$, $c=17.546(7) \text{ \AA}$, $V=448.00 \text{ \AA}^3$, $Z=2$, S.G. P-42₁c. Катионы лития занимают позицию с тетраэдрическим окружением фтором. Короткое межатомное расстояние $\text{Li}\dots\text{F} 1.89 \text{ \AA}$ обуславливают недоступность позиции для других катионов. Фаза $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ устойчива при нагревании до 600°C. Фаза метастабильна, выше 600°C происходит фрагментарный распад в твердом состоянии.

Представлены результаты изучения твердых растворов в двух локальных областях фторидной системы Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 при внесении в нее LiF. Изучено замещения катионов калия и натрия на литий в эльпасолите (K_2NaAlF_6) и в хиолите ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$). Установлено, что в структуре эльпасолита происходит постепенное замещение натрия на литий с образованием K_2LiAlF_6 . Калий не подвергается замещению. Растворение LiF в криолите (Na_3AlF_6) не обнаружено. Хиолит не образует твердых растворов с LiF.

keywords: электролиты для получения алюминия, система Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 , LiF, K_2NaAlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, твердые растворы, порошковая рентгеновская дифракция

Экспериментальная часть.

Для синтеза образцов были использованы реактивы NaF, AlF_3 , KF, LiF квалификации хч. Перед синтезом все исходные вещества прокаливали в печи при температуре 400-450°C не менее 1 ч. Стехиометрические навески NaF, AlF_3 , KF, LiF, перетирались в агатовой ступке, помещались в закрытом платиновом

тигле в печь при соответствующих температурах и выдерживались в печи 30-50 мин. до расплавления. Кристаллизация расплавов проводилась выливанием расплава из тигля в массивную металлическую охлажденную изложницу. Масса образцов составляла около 3 г.

Порошковые дифракционные данные получены с использованием $\text{CuK}\alpha$

излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом прямой набивки кюветы. Съемки проводили при комнатной температуре в диапазоне от 5 до 80° по шкале 2θ, шагом 0,026°, Δt – 50 с. Кристаллические структуры уточняли по порошковым дифракционным данным методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в режиме многофазного образца. Уточнению подвергались координаты атомов и заполняемость атомных позиций. Тепловые параметры атомов уточнялись в изотропном приближении.

Рентгеноструктурное исследование новой фазы выполнено методом порошка. После удаления рефлексов известных примесных фаз были установлены параметры элементарной ячейки. Поиск и уточнение пространственной группы симметрии выполнен по систематическим погасаниям и в процессе уточнения структуры. Модель структуры получена методом «моделирования отжига» [28] при использовании программы «FOX» [29]. Дальнейшее уточнение выполнено методом полнопрофильной подгонки [30].

Химический состав образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием Axios Advanced (PANalytical). Образец готовили методом экструзии с использованием H₃BO₃ в качестве подложки.

Параллельный термический анализ проводили с помощью термоанализатора STA449-QMS403c (Netzsch). Образец массой 5 мг помещали в платиновый тигель с негерметичными крышками,

нагревали в токе аргона (30 мл/мин) в интервале температур 25-800 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин была получена температура значительных тепловых воздействий (плавление или разложение) и затем получена кривая охлаждения.

Результаты и обсуждение

Синтез, структура, область гомогенности, стабильность LiNaCa₂Al₂F₁₂

Фаза LiNaCa₂Al₂F₁₂ первоначально была замечена как неизвестная примесь в охлажденных образцах промышленного электролита. Её появление коррелировало с увеличенным содержанием LiF при КО (мольное отношение NaF/AlF₃) в диапазоне 1.0-2.0. Установление состава проводилось методом прямого синтеза из исходных фторидов. Область возможных концентраций в системе (CaF₂-NaF-AlF₃) была разделена на клетки с шагом 0.2 (ат. ед.). К составу образца добавляли постоянное количество LiF (~ 2%). После плавки образца проводился количественный рентгенофазовый анализ и составлялся баланс. Выбранная тактика обеспечила быстрое (4-5 итераций) приближение к соотношению элементов в новой фазе: Li:Na:Ca:Al ≈ 1:1:2:2, которое позволило синтезировать практически чистое соединение LiNaCa₂Al₂F₁₂. Наблюдаемые примеси (CaF₂ и Al₂O₃) не превышали 5%. Сформулированы условия синтеза: закалка на воздухе от 850 °С до комнатной температуры расплава из стехиометрической смеси исходных фторидов.

Кристаллическая структура LiNaCa₂Al₂F₁₂ (рис.1) построена из изолированных октаэдрических анионов AlF₆³⁻, между которыми располагаются катионы кальция, натрия и лития. Ли-

тий занимает позицию с тетраэдрическим окружением атомами фтора. Короткое расстояние Li...F равно 1.89 \AA , обуславливает недоступность позиции для других катионов. Найденное межатомное расстояние близко к наблюдаемому в Li_3AlF_6 $d(\text{Li-F})=1,874 \text{ \AA}$ [9]. Геометрия Na-полиэдра из атомов фтора может быть рассмотрена как тетраэдр, в котором каждая вершина расщеплена на две с межатомными расстояниями в диапазоне $2.26 - 2.50 \text{ \AA}$. Кальций находится в искаженном октаэдре с расстояниями в диапазоне $2.30 - 2.45 \text{ \AA}$.

Лабораторная переплавка промышленных образцов, содержащих новую фазу, приводит к ее исчезновению при умеренной скорости охлаждения, что обусловлено температурной стабильностью и возможной вариацией состава фазы. Выявление области гомогенности вблизи стехиометрического состава,

проводилось по каждому компоненту путем проведения синтезов со смещенным содержанием компонента на величину $\pm 10\%$ (вес.). Образовавшийся многофазный образец анализировался рентгенографическим методом (табл. 1).

Происходящие превращения хорошо согласуются с наблюдаемыми примесями и указывают на отсутствие широких областей переменного состава $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$. В таблице 1. приведены параметры кристаллической решетки $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ после варьирования состава исходной компонентов. Изменения для параметров решетки носят ограниченный, случайный характер и не могут быть связаны с изоморфными замещениями катионов в кристаллической решетке. Об этом также свидетельствуют результаты уточнения кристаллической структуры. Таким образом, можно заключить, что состав фазы

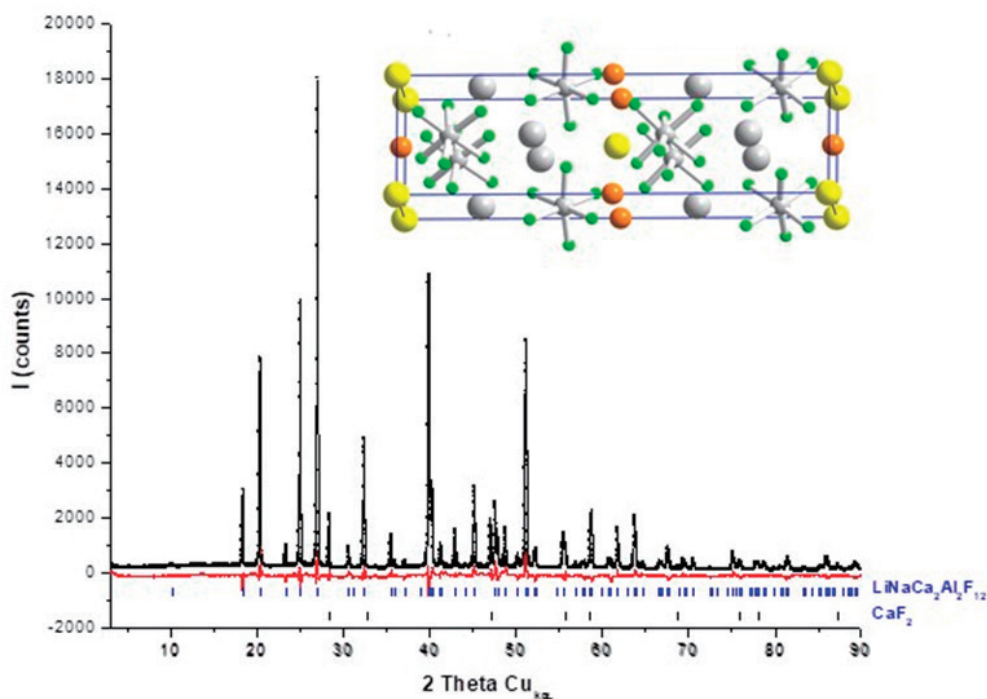


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ и Ритвельд-график после уточнения.

Таблица 1 – Параметры решетки и фазовый состав при варьировании элементного состава в близи $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$.

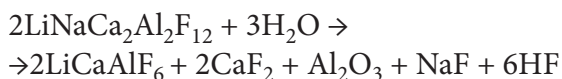
N	Изменение состава	a, Å	c, Å	Impurities
1	LiF(+10%)	5.048(1)	17.504(2)	LiCaAlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
2	LiF(-10%)	5.048(1)	17.530(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
3	NaF(+10%)	5.049(1)	17.512(2)	Li ₃ Na ₃ Al ₂ F ₁₂ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
4	NaF(-10%)	5.045(1)	17.510(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
5	AlF ₃ (+10%)	5.045(1)	17.521(2)	Al ₂ O ₃
6	AlF ₃ (-10%)	5.047(1)	17.513(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
7	CaF ₂ (-20%)	5.047(1)	17.519(2)	LiCaAlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
		a _{av} =5.047Å	c _{av} =17.517Å	

$\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ не меняется с изменением состава расплава.

Термическую устойчивость исследовали с помощью термографии и терморентгенографии. Выяснено, что вещество устойчиво до 600°C. В интервале 600-800°C начинается небольшая потеря веса (~4%), которая сопровождается 5-ю термическими стадиями. Наибольший эндо-эффект при 730°C, по-видимому, соответствует термораспаду, последствия которого развиваются при температуре выше 845°C со значительной потерей веса.

Ход изменения фазового состава установлен по данным высокотемпературной рентгенографии. Вещество сохраняет устойчивость без каких-либо изменений структуры почти до 600°C. Далее, наступает активный распад, который завершается появлением хорошо окристаллизованных фаз LiCaAlF₆ и CaF₂. Дополнительно на рентгенограмме видны размытые (широкие) пики, которые можно приписать g-Al₂O₃. Распад

на воздухе с учетом влажности 20-30% можно представить уравнением:



Образование четверного фторида при закалке расплава на воздухе представляется специфическим процессом, которому способствуют некоторые свойства расплава. Можно предположить, что причиной являются ионы лития, которые определенным образом ассоциируются с анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$ уже в расплаве. В пользу этого свидетельствуют данные о том, что все известные литийсодержащие фторалюминаты содержат в своей структуре отдельные изолированные анионы $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Имеет значение также фактор повышенной подвижности катионов лития по сравнению с другими частицами. Подвижность обеспечивает быструю ориентацию лития по отношению анионов. Таким образом, из-за взаимодействий между ионами в расплаве сокращается

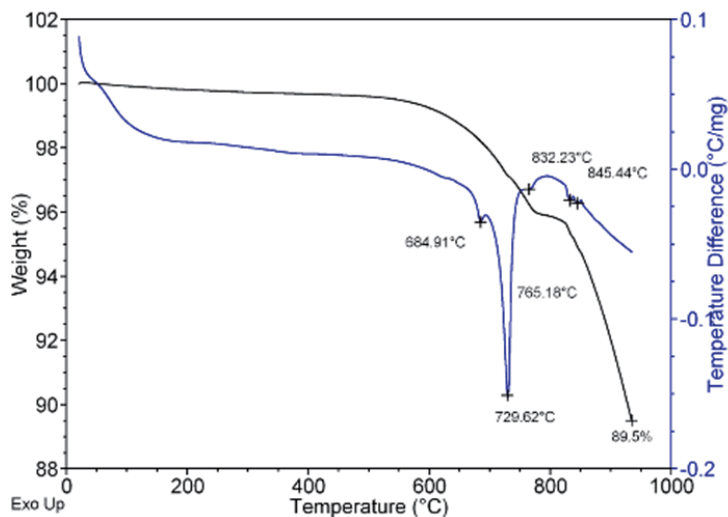


Рисунок 2 – Термограмма LiNaCa₂Al₂F₁₂

количество различных частиц, необходимых для построения структуры.

Твердые растворы в системе Na₃AlF₆ – K₂NaAlF₆ при добавлении LiF

Особенностью кислых электролитов, содержащих после кристаллизации эльпасолит, является присутствие криолита. Выше 500°C в системе образуется непрерывная область твердых растворов, а ниже твердый раствор распадается на криолит и эльпасолит. Кристаллохимический аспект этого явления состоит в том, что выше 500°C ось октаэдра [AlF₆]³⁻ имеет вертикальную направленность (рис.3а,в). Переход в β-форму осуществляется непрерывным образом. Образовавшаяся структура повторяет структуру эльпасолита (рис.3б). Размеры катионных полостей располагают к изоморфному замещению натрия на калий, чем и объясняется образование непрерывной области твердых растворов. Кристаллическая структура LiNa₂AlF₆ (рис.3г) повторяет структуру низкотемпературной α-формы криолита с небольшим смещением второго катионно-

го слоя, в котором располагается натрий. Похожесть структур располагает к ожиданию возможного смешения LiNa₂AlF₆ со структурой эльпасолита при высоких температурах.

На рентгенограммах эльпасолита при добавлении LiF происходит небольшое, регулярное смещение всех линий в дальнюю область с некоторым изменением интенсивности. Основной фазой является эльпасолит. С увеличением добавки LiF на рентгенограммах появляются небольшие линии, относящиеся к NaF. О присутствии LiF судить затруднительно, поскольку положение линий LiF перекрываются линиями эльпасолита. Появление новых многокомпонентных фаз не происходит. В таблице 2 и на рис.4 приведены уточненные параметры решетки эльпасолита.

Параметр решетки убывает с увеличением количества фторида лития. На графике можно выделить две зоны. Первая зона с содержанием LiF до 12-15 мас.% представляет линейное уменьшение параметра решетки. Границы зоны соответствуют полному замещению

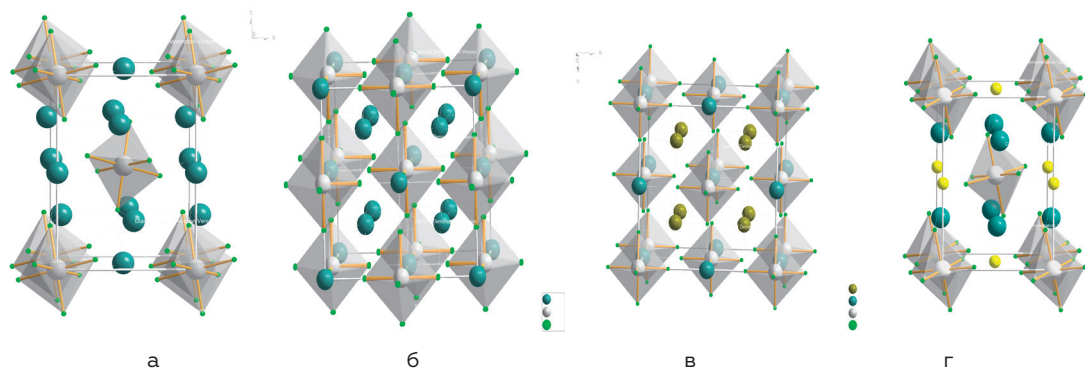


Рисунок 3 – Кристаллические структуры:
 (а) – низкотемпературная форма (альфа) Na_3AlF_6 ,
 (б) – высокотемпературная форма (бета) Na_3AlF_6
 (в) – K_2NaAlF_6 , (г) – $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$

Таблица 2 – Параметры решетки основной фазы в образцах серии $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 + \text{LiF}$ (мас.%)

LiF, мас.%,	Параметр решетки K_2NaAlF_6 a, Å
0	8,1179
5	8,1057
10	8,0934
15	8,0841
20	8,0794
25	8,0779

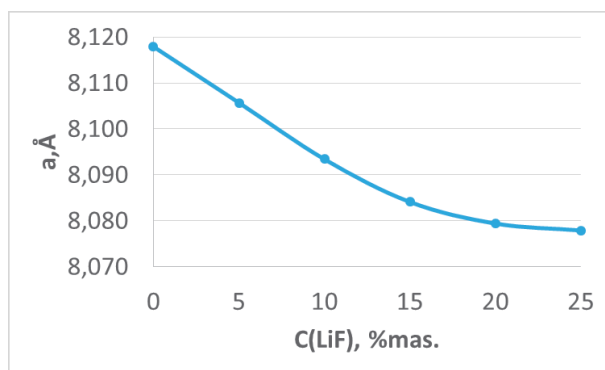


Рисунок 4 – График изменения параметра решетки эльпасолита от концентрации добавки LiF

натрия на литий: $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{LiAlF}_6$. Вторая зона имеет пологую форму и указывает на завершение процесса замещения. Можно заключить, что эльпасолит вступает во взаимодействие с LiF с замещением натрия на литий. Глубина замещения соответствует одному атому натрия, то есть, дальнейшее замещение не наблюдается.

При температуре выше 700°C и при наличии в системе KF или фазы эльпасолита происходит процесс растворения или выравнивания концентрации KF по

диффузионному механизму. В конечном счете, в системе возникает непрерывная область твердого раствора на базе структуры эльпасолита.

Таким образом, при быстром охлаждении β -криолит переходит в α -криолит, твердый раствор распадается на α -криолит и твердый раствор на основе эльпасолита с превышением содержания натрия около 2%. При добавлении LiF происходит постепенное замещение натрия на литий с образованием в конечном счете K_2LiAlF_6 с параметром

решетки $a=8,0779 \text{ \AA}$. Растворения LiF в структуре криолита Na_3AlF_6 не обнаружено.

Взаимодействие хиолита с LiF

Хиолит – основной компонент кислых электролитов. Хиолит активен по отношению вносимых в электролит «основных» добавок типа LiF. Можно предположить два варианта взаимодействия хиолита с LiF. Первый - образование твердого раствора на основе хиолита. Второй - взаимодействие с LiF и образованием новых фаз. Образование твердого раствора на основе хиолита наблюдалось при замещении части натрия на калий [18,19]. Уточнение кристаллической структуры по рентгеновским поликристаллическим данным показало, что замещение натрия на калий происходит только в 2-х кратной позиции натрия на величину $\sim 40\%$. Предельное растворение не превышает 5% (мас.) KF. Твердый раствор устойчив в диапазоне от температуры плавления до комнатной.

Для выяснения характера взаимодействия проведена серия синтезов образцов с разным содержанием хиолита и LiF. Образцы серии с возрастающим количеством LiF показывают, что хиолит не образует твердых растворов. Реакция взаимодействия уже при малом количестве LiF приводит к возникновению фазы $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$. «Непрореагировавший» хиолит сохраняет параметры решетки. При увеличении количества LiF наряду с $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ кристаллизуется $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_2$. Когда количество LiF более 20% (мас.), в продуктах реакции наблюдается $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_2$ и следы Li_3AlF_6 .

Заключение

В результате выполненных иссле-

дований выделена новая фаза состава $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$, которая может присутствовать как примесь в образцах охлажденного электролита. Синтез соединения проведен из стехиометрической смеси элементарных фторидов после плавления и закалки расплава на воздухе. Структура вещества решена методом порошковой рентгенографии. Характерной структурной деталью является присутствие изолированных анионов $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Методом допирования исключено образование заметных областей твердых растворов. С помощью высокотемпературной рентгенографии установлено, что фаза $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ устойчива при нагревании до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ после чего следует фрагментарный распад. Установленные факты позволяют характеризовать $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$, как метастабильную фазу, образующуюся при быстром охлаждении расплава. Кристаллизация четверного фторида подтверждает существование в расплаве сильноокислых электролитов анионов $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Наличие в расплавах анионов $[\text{AlF}_6]^{3-}$ объясняет способность кислых электролитов растворять глинозем. Ионы лития способствуют стабилизации анионов $[\text{AlF}_6]^{3-}$ в расплаве.

В калийсодержащих электролитах кристаллизация K_2NaAlF_6 в присутствии LiF завершается образованием твердого раствора состава $\text{K}_2\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{AlF}_6$. Границы области твердых растворов допускают полное замещение натрия на литий. Калий не подвергается замещению. Хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ при кристаллизации не образует твердых растворов с LiF. Из кислых расплавов ($\text{KO}<2,3$) при наличии LiF первоначально кристаллизуется $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$. При высокой концентрации LiF наряду с $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ кристаллизуется $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_2$ и Li_3AlF_6 .

Список литературы

- 1 Grjotheim, K.; Kvande, H. Introduction to Aluminium Electrolysis - Understanding the Hall-Héroult Process. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 1993
- 2 Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Héroult Process. 3rd Edition. Aluminum-Verlag: Dusseldorf, 2001.
- 3 Craig, D. F.; Brown, J. J. Phase equilibria in the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and Part of the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. J. Amer. Ceram. Soc. 1980, 63, 254 – 261.
- 4 Chrenkova, M.; Danek, V.; Silny, A. Solid solutions in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$. In Ninth International Symposium on Light Metals Production, NTNU Trondheim Norway, Thonstad, J., Ed. NTNU Trondheim Norway, 1997.
- 5 Mashovets, V. P.; Petrov V. I. Phase diagrams of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. J. Applied chemistry. 1957, 30 (11), 1695 – 1698. (in Russian).
- 6 Rolin, M.; Muhlethaler, R. Study of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ and dissolution Al_2O_3 in it Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 10, 2593 – 2599.
- 7 Garton, G.; Wanklyn, B. M. Reinvestigation of the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ J. Amer. Ceram. Soc. 1967, 50 (8), 395 – 399.
- 8 Kirik, S. D.; Zaitseva, Yu. N.; Yakimov, I. S.; Golovnev, N. N. $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$: a powder structure solution. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 2002, 58, i159 – i160.
- 9 Ross, K. C.; Mitchell, R. H.; Chakmouradian, A. R. The crystal structure of synthetic simmonsite, $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, J. Solid State Chem. 2003, 172, 95 – 101.
- 10 Viebahn, W. Untersuchungen an quaternaeren Fluoriden Li Mell Melll F_6 Die Struktur von Li Ca Al F_6 . Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1971, 386, 335-339.
- 11 Burns, J. H.; Tennissen, A. C.; Brunton, G. D. The crystal structure of alpha- Li_3AlF_6 . Acta Crystallogr. B. 1968, 24, 225 – 230.
- 12 Holm, J. L.; Holm, B. J., Phase Investigations in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$. Acta Chem. Scand. 1970, 24, 2535-2546.
- 13 Holm, J. L.; Holm, B. J. The Lattice Energy and Thermochemical Properties of the Compound NaAlF_4 , Sodium Tetrafluoroaluminate. Acta Chem. Scand. 1973, 27, 1410 – 1416.
- 14 Baylor, R. Jr.; Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr. Subsolidus Equilibria in the System $\text{LiF-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$. J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57, No. 11, 470 – 471.
- 15 Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr., Phase equilibria in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$. J. Am. Ceram. Soc. 1975, 58, 257.
- 16 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Veretinsky, V. N. New data on ternary diagrams of systems $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-MgF}_2$. Tsvetnye Metally. 1985, 8, 66 – 71. (in Russian).
- 17 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Baranova, L. S.; Klyuchnikova, E. F.; Veretinsky, V. N. On the diagram of the LiF-AlF_3 system. Collection of scientific papers. Improving the efficiency of electrical aluminum production. Leningrad. 1985, 17 - 21. (in Russian).
- 18 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF_3 system. Journal of Solid State Chemistry 2017, 252, 1-7.
- 19 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., System NaF-KF-AlF_3 : Solid Solutions Based on the Chiolite Structure. Journal of Siberian Federal University-Chemistry 2017, 10 (2), 165-174. Tabereaux, A. T.; Alcorn, T. A.;
- 20 Auguste, F.; Mediaas, H.; Tkatcheva, O.; Ostvold, T.; Gilbert B. The dissociation of fluoroaluminates in FLiNaK and CsF-KF molten mixtures: a Raman spectroscopic and solubility study. Inorg. Chem. 2003, 42 (20), 6338-6344.
- 21 Kryukovsky, V.; Frolov, A.; Tkacheva, O.; Redkin, A.; Zaikov, Yu.; Khokhlov, V.; Apisarov, A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light metals. 2006, 2, 409 – 413.
- 22 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Molchanova N. G. Electrical conductivity of cryolite-alumina melts with additions of LiF and KF . Melts. 2006, 4, 45 - 50. (in Russian).
- 23 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Oparina, N. L. Physico-chemical properties of molten systems $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-CaF}_2$ with different contents of K_3AlF_6 . Melts. 2006, 6, 36 – 40. (in Russian).
- 24 Kirik, S. D.; Kulikova, N. N.; Yakimov, I. S.; Klueva, T. I.; Baranov, I. A.; Buzunov, V. Y.; Goloschapov, V. G. Industrial Application of XRD Approach for Electrolyte Control in Domestic Aluminum Production. Tsvetnye Metally. 1996, 9, 75 – 77 (in Russian).
- 25 Feret, F. R. Characterization of Bath Electrolyte by X-ray Fluorescence. Light Met. 1988, 697 – 702.
- 26 Feret, F. R. Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method. Light Met. 2008, 343 – 346.
- 27 Bezrukova, O. E.; Kirik, S. D.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Dubinin, P. S.; An accurate determination of cryolite ratio in industrial aluminum baths by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019, 152, 52 – 58.
- 28 Solovyov, L. A.; Kirik, S. D. Application of a Simulated Annealing Approach in Powder Crystal Structure Analysis. Mater. Sci. Forum. 1993, 195 – 200. [5](#)
- 29 Favre-Nicolin, V.; Cerný, R. J. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. J. Appl. Cryst. 2002, 35, 734–743.
- 30 Rietveld, H. M. The Profile refinement method for nuclear and magnetic structure. J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65 – 71.

NEW DATA ON THE ELECTROLYTE COMPOSITION THE IN THE SUBSOLIDUS REGION: QUATERNARY FLUORIDE $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ AND SOLID SOLUTIONS DURING THE ACCUMULATION OF LITHIUM IN THE ELECTROLYTE

Kirik S.D.^{1,2,*}, *Samoilo A.S.*¹, *Zaitseva Y.N.*², *Zaloga A.N.*¹, *Bezrukova O.E.*¹,
Ruzhnikov S.G., *Dubinina P.S.*¹, *Yakimov I.S.*¹

¹Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk, Russian Federation

²Institute of Chemistry and Chemical Technology Siberian Branch of Russian Academy
of Science, 660036, Krasnoyarsk, Russian Federation

The quaternary fluoride phase $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ has been obtained by quenching in air a melt consisting of a stoichiometric mixture of the corresponding simple fluorides at a temperature of 850°C. Previously, the phase was observed as a small unknown phase in cooled samples of electrolyte of aluminum production. It has been established that the phase does not form regions of variable composition with the initial components. The crystal structure has been solved by X-ray powder diffraction technique: $a=5.053(2)$ Å, $c=17.546(7)$ Å, $V=448.00$ Å³, $Z=2$, S.G. P-421c. Lithium cations occupy a position with a tetrahedral fluorine environment. The short interatomic distance $\text{Li}\dots\text{F}$ 1.89 Å makes the position unavailable for other cations. The $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ phase is stable when heated to 600°C. Fragmentary decomposition takes place above 600°C in the solid state.

There are the results on solid solutions studying in two local regions of the Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 fluoride system with the addition of LiF. The substitution of lithium for potassium and sodium cations in elpasolite (K_2NaAlF_6) and chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) has been studied. It has been established that in the structure of elpasolite, sodium is gradually replaced by lithium with the formation of K_2LiAlF_6 . Potassium has not been substituted. Dissolution of LiF in cryolite (Na_3AlF_6) has not been detected. Chiolite has not formed solid solutions with LiF.

keywords: electrolytes for aluminum production, Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 system, LiF, K_2NaAlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, solid solutions, X-ray powder diffraction

Introduction

The system (NaF - AlF_3 - CaF_2) is a classic electrolyte of aluminum production [1-4]. The use of lithium additives was actively considered in the eighties and nineties of the twentieth century [4-19]. Lithium fluoride reduces the operating temperature of the electrolyte, decreases the viscosity and electrical resistance [5-19]. The relatively high solubility of lithium in metallic aluminum is a serious constraint on the use of LiF [20-23]. In modern production, lithium enters the electrolyte as an impurity in alumina and accumulates over time to a content of about a percent.

Quaternary fluoride $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ was observed by the authors in samples of calcium-containing industrial electrolyte as an unidentifiable impurity. The difficulties in detecting the phase were caused by the low and uncontrolled concentration of LiF in the electrolyte. Phase consideration is important for industrial control of the electrolyte composition [24-27]. The aim of this study was to synthesize a new phase in its pure form, to determine its composition, crystal structure, thermal properties, and stability range. The conditions for the formation of quaternary fluoride involving lithium expand the understanding of the dissolution process of alumina.

Solid solutions are typical phenomena in fluoride salt systems. However, in many studies there are only mentions or suspicions of solid solutions are mentioned. No specific studies have been undertaken. The presence of solid solutions is often concealed by the temperature dependence of the width of the existence range. At the same time, detailed information about the sub-solidus region is important for solving applied problems, in particular, for providing X-ray analysis of the electrolyte composition during technological control [24–27].

This study presents the results of investigating the formation of solid solutions in two local regions of the Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_6 fluoride system with the addition of LiF. The first question is related to the possibility of substituting potassium and sodium cations in K_2NaAlF_6 with lithium when LiF is added to the system. In the second case, the influence of lithium fluoride on $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ was studied.

Experimental part

Reagents NaF, AlF_3 , KF, LiF of chemically pure grade were used for the synthesis of samples. Before synthesis, all starting materials were calcined in at a temperature of 400–450°C for at least 1 hour until melting. Stoichiometric amounts of NaF, AlF_3 , KF, LiF were ground in an agate mortar, placed in a closed platinum crucible, and heated in the furnace at the corresponding temperatures for 30-50 minutes until melting. The melt crystallization was performed by pouring the melt from the crucible into a massive metal cooled mold. The mass of the samples was about 3 g.

Powder diffraction data were obtained using CuK α radiation on X'Pert PRO diffractometer with PIXcel (PANalytical)

detector equipped with a graphite monochromator. The sample was ground in an agate mortar and prepared by the method of direct cuvette stuffing. The surveys were carried out at room temperature in the range from 5 to 80° on the 2 θ scale, with steps of 0.026°, Δt - 50 s. The crystal structures were refined from powder diffraction data by full profile analysis (Rietveld method) in multiphase sample mode. The coordinates of atoms and the occupancy of atomic positions were refined. Atomic thermal parameters were refined in the isotropic approximation.

The crystal structure study of the new phase was carried out by the X-ray powder diffraction method. After removing the reflections of the known impurity phases, the unit cell parameters were determined. The search and refinement of the space symmetry group was carried out by systematic extinctions and in the process of structure refinement. The structure model was obtained by the «annealing simulation» method [28] using the FOX program [29]. Further refinement was performed by the full-profile fitting method [30].

The chemical composition of the samples was controlled by X-ray fluorescence spectrometry using Axios Advanced (PANalytical). The sample was prepared by extrusion using H_3BO_3 as a substrate.

Parallel thermal analysis was carried out using a thermal analyzer STA449-QMS403c (Netzsch). A sample weighing 5 mg was placed in a platinum crucible with leaky lids, heated in an argon flow (30 ml/min) in the temperature range of 25–800°C at a heating rate of 20°C/min until the temperature of significant thermal effects (melting or decomposition) was reached, and then the cooling curve was obtained.

Results and discussion

(1) Synthesis, crystal structure, homogeneity region, stability of $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$

The $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ phase was initially observed as an unknown impurity in cooled industrial electrolyte samples. Its appearance correlated with an increased content of LiF at CR (molar ratio of NaF/AlF_3) in the range of 1.0–2.0. The composition was determined by direct synthesis from the starting fluorides. The area of possible concentrations in the system (CaF_2 - NaF - AlF_3) was divided into cells with a step of 0.2 (at. units). A constant amount of LiF (~2%) was added to the sample composition. After melting the sample, a quantitative X-ray phase analysis was carried out and a balance was drawn up. The chosen tactics provided a fast (4-5 iterations) approach to the ratio of elements in the new phase: $\text{Li}:\text{Na}:\text{Ca}:\text{Al} \approx 1:1:2:2$, which made it possible to synthesize an

almost pure compound $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$. The observed impurities (CaF_2 and Al_2O_3) did not exceed 5%. Synthesis conditions were formulated: quenching in air from 850°C to room temperature of a melt from a stoichiometric mixture of initial fluorides.

The crystal structure of $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (Fig. 1) is built from isolated octahedral AlF_6^{3-} anions, with calcium, sodium, and lithium cations located in between. Lithium occupies a position with a tetrahedral environment of fluorine atoms. The short distance $\text{Li}\dots\text{F}$ equal to 1.89 Å makes the position inaccessible for other cations. The found interatomic distance is close to that observed in Li_3AlF_6 $d(\text{Li}-\text{F}) = 1.874$ Å [9]. The geometry of the Na-polyhedron of fluorine atoms can be considered as a tetrahedron, in which each vertex is split into two with interatomic distances in the range of 2.26 - 2.50 Å. Calcium is in a distorted octahedron with distances in the range of 2.30 - 2.45 Å.

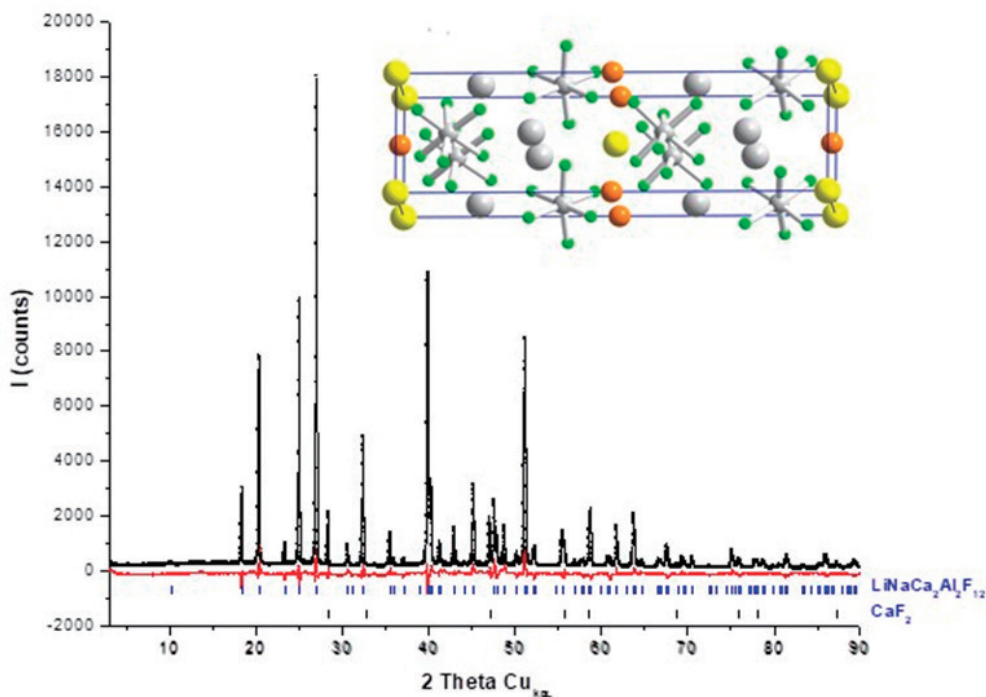


Figure 1 – Crystal structure of $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ and Rietveld plot after refinement.

Table 1 – Lattice parameters and phase composition with varying elemental composition in the vicinity of LiNaCa₂Al₂F₁₂

N	Composition variation	a, Å	c, Å	Impurities
1	LiF(+10%)	5.048(1)	17.504(2)	LiCaAlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
2	LiF(-10%)	5.048(1)	17.530(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
3	NaF(+10%)	5.049(1)	17.512(2)	Li ₃ Na ₃ Al ₂ F ₁₂ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
4	NaF(-10%)	5.045(1)	17.510(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
5	AlF ₃ (+10%)	5.045(1)	17.521(2)	Al ₂ O ₃
6	AlF ₃ (-10%)	5.047(1)	17.513(2)	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
7	CaF ₂ (-20%)	5.047(1)	17.519(2)	LiCaAlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃
		a _{av} =5.047	c _{av} =17.517	

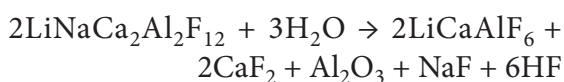
Laboratory remelting of industrial samples containing a new phase leads to its disappearance at a moderate cooling rate, which is due to temperature stability and possible variation in the composition of the phase. The identification of the region of homogeneity near the stoichiometric composition was carried out for each component by synthesizing samples with a shifted content of the component by a value of $\pm 10\%$ (wt.). The resulting multiphase sample was analyzed by X-ray diffraction (Table 1).

The alterations in starting composition are in good agreement with the observed impurities and indicate the absence of wide regions of variable composition LiNaCa₂Al₂F₁₂. Table 1 shows the crystal lattice parameters of LiNaCa₂Al₂F₁₂ after varying the composition of the initial components. Changes in the lattice parameters are limited, random and cannot be associated with isomorphic substitutions of cations in the crystal lattice. This is also evidenced by the results of refinement of the crystal structure. Thus, we can conclude that the composition of the LiNaCa₂Al₂F₁₂ phase does not change with a change in the

composition of the melt.

Thermal stability was investigated using thermography and X-ray thermography. It has been found that the substance is stable up to 600°C. In the range of 600-800°C, a slight weight loss (~4%) begins, which is accompanied by 5 thermal stages. The greatest endo effect at 730°C seems to correspond to thermal decomposition, the consequences of which develop at temperatures above 845°C with significant weight loss.

The course of the change in the phase composition was established from the data of high-temperature X-ray diffraction. The substance remains stable without any structural changes up to almost 600°C. Further, active decomposition sets in, which ends with the appearance of well-crystallized LiCaAlF₆ and CaF₂ phases. Additionally, diffuse (broad) peaks are visible on the X-ray pattern, which can be attributed to γ -Al₂O₃. Decomposition in air, taking into account the humidity of 20-30%, can be represented by the equation:



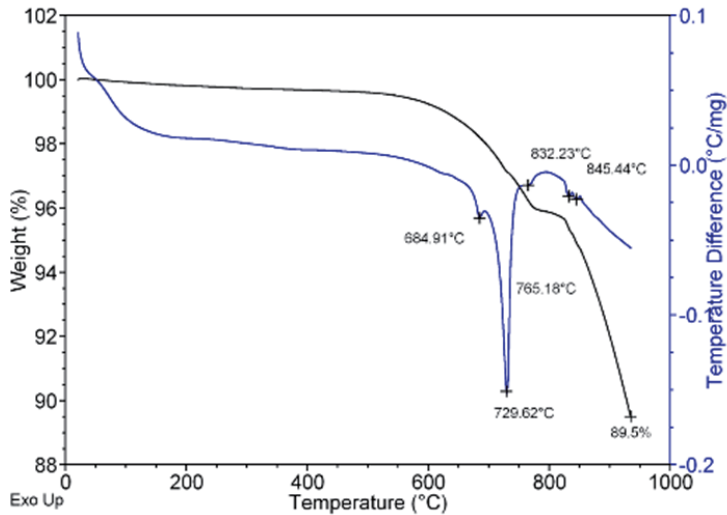


Figure 2 – Thermal diagram of $\text{LiNaCa}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$.

The formation of quaternary fluoride upon melt quenching in air seems to be a specific process favored by certain properties of the melt. It can be assumed that the cause is lithium ions, which are associated in a certain way with $[\text{AlF}_6]^{3-}$ anions already in the melt. This is supported by the data that all known lithium-containing fluoroaluminates contain individual isolated $[\text{AlF}_6]^{3-}$ anions in their structure. The factor of increased mobility of lithium cations in comparison with other particles is also important. Mobility ensures fast orientation of lithium with respect to anions. Thus, due to interactions between ions in the melt, the number of different particles required to build the structure is reduced.

(2) Solid solutions in the $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_2\text{NaAlF}_6$ system with the addition of LiF

A feature of acidic electrolytes containing elpasolite after crystallization is the presence of cryolite. Above 500°C , a continuous region of solid solutions forms in the system, and below, the solid solution decomposes into cryolite and elpasolite. The

crystal-chemical aspect of this phenomenon is that above 500°C the axis of the $[\text{AlF}_6]^{3-}$ octahedron has a vertical direction (Fig. 3a, c). The transition to the β -form occurs continuously. The resulting structure repeats the structure of elpasolite (Fig. 3b). The dimensions of the cation cavities are favorable for the isomorphic substitution of sodium for potassium, which explains the formation of a continuous region of solid solutions. The crystal structure of $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ (Fig. 3d) repeats the structure of the low-temperature α -form of cryolite with a slight displacement of the second cationic layer, in which sodium is located. The similarity of the structures leads to the expectation of possible mixing of $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ with the elpasolite structure at high temperatures. On X-ray diffraction patterns of elpasolite, the addition of LiF results in a small, regular shift of all lines to the far region with some change in intensity. The main phase is elpasolite. As the addition of LiF increases, small lines appear on the X-ray diffraction patterns, which are related to NaF. It is difficult to judge the presence of LiF, since the positions of LiF lines are overlapped by

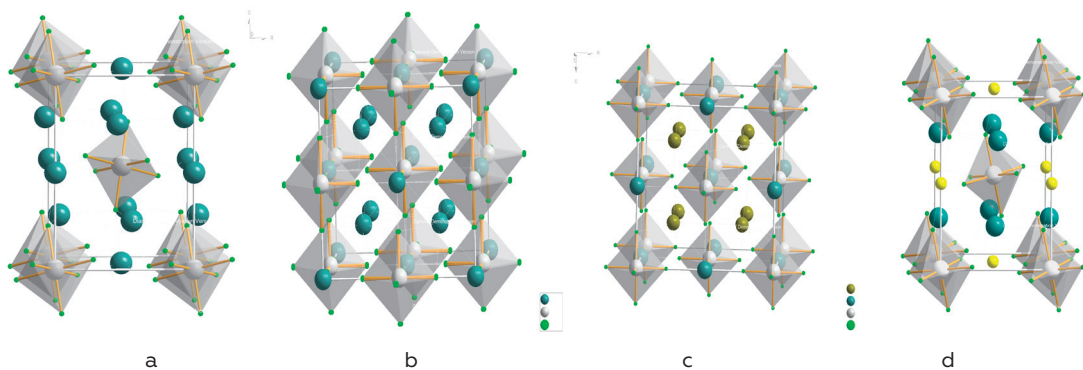


Figure 3 – Crystal structures: (a) - low-temperature form (alpha) Na_3AlF_6 , (b) - high-temperature form (beta) Na_3AlF_6 , (c) K_2NaAlF_6 ; (d) $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$.

Таблица 2 – Lattice parameters of the main phase in samples of the $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 + \text{LiF}$ series (wt.%)

LiF, мас.%,	Параметр решетки K_2NaAlF_6 a , Å
0	8,1179
5	8,1057
10	8,0934
15	8,0841
20	8,0794
25	8,0779

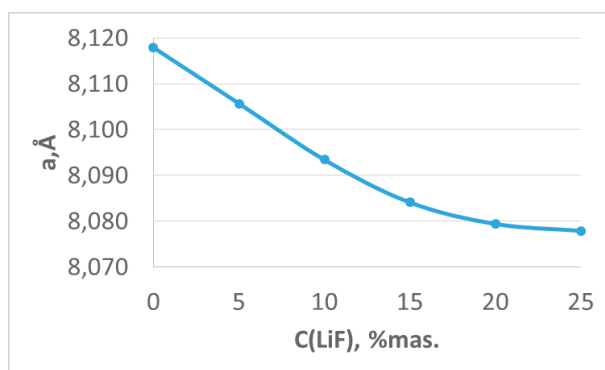


Figure 4 – Graph of the change in the lattice parameter of elpasolite with the concentration of the additive LiF

elpasolite lines. No new multicomponent phases appear. Table 2 and Fig. 4 show the refined lattice parameters of elpasolite. The lattice parameter decreases with increasing amount of lithium fluoride. Two zones can be distinguished on the graph. The first zone with a LiF content of up to 12-15 wt.% represents a linear decrease in the lattice parameter. The zone boundaries correspond to the complete replacement of sodium by lithium: $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{LiAlF}_6$. The second zone has a flat shape and indicates the completion of the replacement process. It can be concluded that elpasolite interacts with LiF with the replacement of sodium

by lithium. The depth of substitution corresponds to one sodium atom, i.e., no further substitution is observed.

At temperatures above 700°C and in the presence of KF or the elpasolite phase in the system, the process of dissolution or equalization of the KF concentration occurs according to the diffusion mechanism. Ultimately, a continuous region of solid solution appears in the system based on the elpasolite structure.

Thus, upon rapid cooling, β -cryolite transforms into α -cryolite, the solid solution decomposes into α -cryolite and a solid solution based on elpasolite with

an excess of sodium content of about 2%. When LiF is added, sodium is gradually replaced by lithium, ultimately forming K_2LiAlF_6 with a lattice parameter $a=8.0779$ Å. LiF dissolution in the Na_3AlF_6 cryolite structure has not been found.

(3) Interaction of chiolite with LiF

Chiolite is the main component of acidic electrolytes. Chiolite is active in relation to the "basic" additives of the LiF type added into the electrolyte. Two variants of the interaction of chiolite with LiF can be suggested. The first is the formation of a solid solution based on chiolite. The second is the interaction with LiF and the formation of new phases. The formation of a solid solution based on chiolite was observed when a part of sodium was replaced by potassium [18, 19]. Refinement of the crystal structure from X-ray powder diffraction data showed that the replacement of sodium by potassium occurred only in the 2-fold position of sodium by ~40%. The limiting dissolution did not exceed 5% (wt.) KF. The solid solution was stable in the range from melting temperature to room temperature.

For clarification the nature of the interaction, a series of syntheses of samples with different contents of chiolite and LiF was carried out. Samples of the series with an increasing amount of LiF has shown that chiolite does not form solid solutions. The interaction reaction already at a small amount of LiF leads to the formation of the $LiNa_2AlF_6$ phase. "Unreacted" chiolite retains lattice parameters. With an increase in the amount of LiF, along with $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ crystallizes. When the amount of LiF is more than 20% (wt.), $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ and traces of Li_3AlF_6 are observed in the reaction products.

Conclusion

As a result of the performed studies, a new phase of the $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ composition was isolated, which could be present as an impurity in the samples of the cooled electrolyte. The compound was synthesized from a stoichiometric mixture of elemental fluorides after melting and quenching the melt in air. The structure of the substance was solved by powder X-ray diffraction. A characteristic structural detail was the presence of isolated $[AlF_6]^{3-}$ anions. The doping method excluded the formation of noticeable areas of solid solutions. Using high-temperature X-ray diffraction, it was found that the $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ phase was stable when heated to 600°C, followed by fragmentary decomposition. The established facts allowed us to characterize $LiNaCa_2Al_2F_{12}$ as a metastable phase formed upon rapid cooling of the melt. Crystallization of quaternary fluoride confirmed the existence of strongly acidic electrolytes of $[AlF_6]^{3-}$ anions in the melt. The presence of $[AlF_6]^{3-}$ anions in melts explained the ability of acid electrolytes to dissolve alumina. Lithium ions contributed to the stabilization of $[AlF_6]^{3-}$ anions in the melt.

In potassium-containing electrolytes, the crystallization of K_2NaAlF_6 in the presence of LiF ended with the formation of a solid solution of the composition $K_2Na_{1-x}Li_xAlF_6$. The boundaries of the solid solution region allowed complete replacement of sodium by lithium. Potassium was not substituted. Chiolite $Na_5Al_3F_{14}$ during crystallization did not form solid solutions with LiF. From acidic melts (CR<2.3) in the presence of LiF, $LiNa_2AlF_6$ initially crystallized. At a high concentration of LiF, along with $LiNa_2AlF_6$, $Li_3Na_3(AlF_6)_2$ and Li_3AlF_6 also crystallized.

References

- 1 Grjotheim, K.; Kvande, H. Introduction to Aluminium Electrolysis - Understanding the Hall-Héroult Process. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 1993.
- 2 Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Héroult Process. 3rd Edition. Aluminum-Verlag: Dusseldorf, 2001.
- 3 Craig, D. F.; Brown, J. J. Phase equilibria in the System CaF_2 - AlF_3 - Na_3AlF_6 and Part of the System CaF_2 - AlF_3 - Na_3AlF_6 - Al_2O_3 . J. Amer. Ceram. Soc. 1980, 63, 254 – 261.
- 4 Chrenkova, M.; Danek, V.; Silny, A. Solid solutions in the system Na_3AlF_6 - CaF_2 . In Ninth International Symposium on Light Metals Production, NTNU Trondheim Norway, Thonstad, J., Ed. NTNU Trondheim Norway, 1997.
- 5 Mashovets, V. P.; Petrov, V. I. Phase diagrams of the Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 - Al_2O_3 system. J. Applied chemistry. 1957, 30 (11), 1695 – 1698. (in Russian).
- 6 Rolin, M.; Muhlethaler, R. Study of the system Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 and dissolution Al_2O_3 in it Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 10, 2593 – 2599.
- 7 Garton, G.; Wanklyn, B. M. Reinvestigation of the System Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 . J. Amer. Ceram. Soc. 1967, 50 (8), 395 – 399.
- 8 Kirik, S. D.; Zaitseva, Yu. N.; Yakimov, I. S.; Golovnev, N. N. $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$: a powder structure solution. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 2002, 58, i159 – i160.
- 9 Ross, K. C.; Mitchell, R. H.; Chakmouradian, A. R. The crystal structure of synthetic simmonsite, $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, J. Solid State Chem. 2003, 172, 95 – 101.
- 10 Viebahn, W. Untersuchungen an quaternären Fluoriden $\text{Li}_m\text{Ca}_n\text{Al}_p\text{F}_6$. Die Struktur von LiCaAlF_6 . Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1971, 386, 335-339.
- 11 Burns, J. H.; Tennissen, A. C.; Brunton, G. D. The crystal structure of alpha- Li_3AlF_6 . Acta Crystallogr. B. 1968, 24, 225 – 230.
- 12 Holm, J. L.; Holm, B. J., Phase Investigations in the system Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 . Acta Chem. Scand. 1970, 24, 2535-2546.
- 13 Holm, J. L.; Holm, B. J. The Lattice Energy and Thermochemical Properties of the Compound NaAlF_4 , Sodium Tetrafluoroaluminate. Acta Chem. Scand. 1973, 27, 1410 – 1416.
- 14 Baylor, R. Jr.; Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr. Subsolidus Equilibria in the System LiF - AlF_3 - Na_3AlF_6 . J. Am. Ceram. Soc. 1974, 57, No. 11, 470 – 471.
- 15 Stinton, D. P.; Brown, J. J. Jr., Phase equilibria in the system Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 . J. Am. Ceram. Soc. 1975, 58, 257.
- 16 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Veretinsky, V. N. New data on ternary diagrams of systems NaF - AlF_3 - CaF_2 и NaF - AlF_3 - MgF_2 . Tsvetnye Metally. 1985, 8, 66 – 71. (in Russian).
- 17 Anufrieva, N. I.; Balasheva, Z. N.; Baranova, L. S.; Klyuchnikova, E. F.; Veretinsky, V. N. On the diagram of the LiF - AlF_3 system. Collection of scientific papers. Improving the efficiency of electrical aluminum production. Leningrad. 1985, 17 - 21. (in Russian).
- 18 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF - KF - AlF_3 system. Journal of Solid State Chemistry 2017, 252, 1-7.
- 19 Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., System NaF - KF - AlF_3 : Solid Solutions Based on the Chiolite Structure. Journal of Siberian Federal University-Chemistry 2017, 10 (2), 165-174. Tabereaux, A. T.; Alcorn, T. A.;
- 20 Auguste, F.; Mediaas, H.; Tkatcheva, O.; Ostvold, T.; Gilbert B. The dissociation of fluoroaluminates in FLiNaK and CsF - KF molten mixtures: a Raman spectroscopic and solubility study. Inorg. Chem. 2003, 42 (20), 6338-6344.
- 21 Kryukovsky, V.; Frolov, A.; Tkacheva, O.; Redkin, A.; Zaikov, Yu.; Khokhlov, V.; Apisarov, A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light metals. 2006, 2, 409 – 413.
- 22 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Molchanova, N. G. Electrical conductivity of cryolite-alumina melts with additions of LiF and KF . Melts. 2006, 4, 45 - 50. (in Russian).
- 23 Apisarov, A. P.; Tkacheva, O. Yu.; Zaikov, Yu. P.; Oparina, N. L. Physico-chemical properties of molten systems Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - MgF_2 - CaF_2 with different contents of K_3AlF_6 . Melts. 2006, 6, 36 – 40. (in Russian).
- 24 Kirik, S. D.; Kulikova, N. N.; Yakimov, I. S.; Klueva, T. I.; Baranov, I. A.; Buzunov, V. Y.; Goloschapov, V. G. Industrial Application of XRD Approach for Electrolyte Control in Domestic Aluminum Production. Tsvetnye Metally. 1996, 9, 75 – 77 (in Russian).
- 25 Feret, F. R. Characterization of Bath Electrolyte by X-ray Fluorescence. Light Met. 1988, 697 – 702.
- 26 Feret, F. R. Breakthrough in Analysis of Electrolytic Bath Using Rietveld-XRD Method. Light Met. 2008, 343 – 346.
- 27 Bezrukova, O. E.; Kirik, S. D.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Dubinin, P. S.; An accurate determination of cryolite ratio in industrial aluminum baths by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019, 152, 52 – 58.
- 28 Solovyov, L. A.; Kirik, S. D. Application of a Simulated Annealing Approach in Powder Crystal Structure Analysis. Mater. Sci. Forum. 1993, 195 – 200.
- 29 Favre-Nicolin, V.; Cerný, R. J. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. J. Appl. Cryst. 2002, 35, 734–743.
- 30 Rietveld, H. M. The Profile refinement method for nuclear and magnetic structure. J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65 – 71.