

УДК 541.123.3+541.48:543.572.3

РАСЧЁТ СОСТАВОВ НИЗКОПЛАВКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ТРОЙНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова, Е. И. Фролов, Е. Ю. Мощенская, Н. Н. Баталов*, В. В. Захаров*

*Самарский государственный технический университет, Россия**E-mail: frolov_zhenya@inbox.ru***Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия**E-mail: batalov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 19.04.10 г.

Расплавы на основе солей лития применяются в различных отраслях техники и научных исследованиях. Это требует совершенствования методов поиска низкоплавких составов и данных о фазовых равновесиях в системах из трех и более компонентов. В работе развит расчетно-экспериментальный метод определения составов эвтектик трехкомпонентных для неорганических систем, который апробирован на двадцати системах из солей лития, а также на трехкомпонентных системах, содержащих иодид лития.

Ключевые слова: Расчетно-экспериментальный метод, низкоплавкие электролиты, фазовые равновесия, инвариантные составы, трехкомпонентные системы.

Melts based on lithium salts are applied in various branches of engineering and scientific research. This requires improved methods to search for low-melting compounds and data on phase equilibria in systems of three or more components. We developed computational and experimental method for determining the composition of ternary eutectic for inorganic systems, which is tested on twenty systems of lithium salts, as well as three-component systems containing lithium iodide.

Key words: experiment-calculated method, low-melting electrolits, phase equilibrium, invariant composition, three-component system.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование ионных расплавов в различных областях, в частности, в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и высокотемпературных топливных элементов, делает актуальным изучение многокомпонентных систем различной химической природы [1].

Создание расплавляемых электролитов с новыми функциональными свойствами на базе многокомпонентных солевых систем требует значительного объема экспериментальных исследований, что связано с большими временными затратами. Проведение теоретического анализа объекта из нескольких компонентов открывает новые подходы к изучению и прогнозированию свойств солевых композиций. Поэтому необходимы методы, позволяющие с достаточной точностью предсказать конечный результат эксперимента.

Если не требуется большая точность определения характеристик точек инвариантного равновесия и описания моно- и дивариантных равновесий, можно воспользоваться расчётными [2] или расчётно-экспериментальными методами [3]. Разнообразные расчётные методы, использующие как эмпирические, так и строгие термодинамические соотношения, позволяют значительно сократить время изучения системы и получать результаты различной точности. Расчётные методы могут быть использованы как независимо от экспериментальных, так и в сочетании с последними для исследования

фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах расчётно-экспериментальным методом.

В настоящей работе предложен расчётно-экспериментальный метод определения характеристик низкоплавких эвтектик (электролитов) трехкомпонентных систем. Метод предполагает следующие операции:

1) по данным дифференцированного термического анализа (ДТА) одного состава определяем на кривой охлаждения температуру термоэффекта, отвечающего третичной (эвтектической) кристаллизации;

2) используя логарифмические координаты, строим зависимость изменения температуры и концентрации двух компонентов эвтектического состава с минимальной температурой плавления, включая данные логарифмов температур и логарифмов концентраций компонентов, т. е. прямолинейная функциональная зависимость имеет вид

$$\ln T_{\text{пл}} = a \ln x + b, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления компонента и двойной эвтектики,

x — мольная доля чистого компонента и содержание его в двойной низкоплавкой эвтектике, мол.%;

3) по известной температуре тройной эвтектики рассчитываем концентрации двух компонентов в тройной эвтектике;

4) рассчитываем концентрацию третьего компонента по формуле

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (x_3 = 100 - x_1 - x_2, \%), \quad (2)$$

где x_1, x_2, x_3 — мольные доли первого, второго и третьего компонентов соответственно, мол. %.

Реализуем предлагаемый метод на изученной нами ранее трехкомпонентной системе LiF–LiBr–Li₂SO₄ [4], концентрационный треугольник которой представлен на рис. 1. Изменение температур плавления компонентов LiF, LiBr и двойной низкоплавкой эвтектики в трехкомпонентной системе описывается уравнениями прямых типа $y = ax + b$ (см. рис. 1). Прогноз концентрации компонентов LiF, LiBr получается продолжением прямых до температуры тройной эвтектики (рис. 2, пунктир). С целью апробации предлагаемого метода и определения его точности были рассчитаны составы и температуры плавления эвтектик в 22-х трехкомпонентных системах. Расчётные и экспериментальные данные составов приведены в таблице.

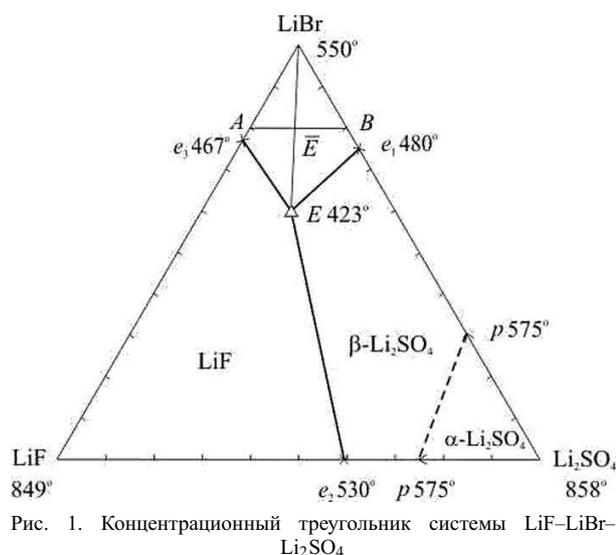


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы LiF–LiBr–Li₂SO₄

Составы эвтектических точек (экспериментальные и расчётные данные)

№	Система	Состав эвтектики, мол. % и температура*, °C				Погрешность расчёта		
		Эксперимент	Расчёт		Макс. по составу		относительная по температуре, %	
			по предлагаемому методу $\ln T_{пл} = a \ln x_i + b$ I	по методу Мартыновой – Сусарева (2 варианта) II	I	II		
1	2	3	4	5		6		
1	LiF	17.0	16.9	11.8	14.1	4.6	7.5	-3.0
	LiCl	50.8	46.5	48.5	47.2		6.5	-3.52
	LiVO ₃	32.2	36.6	39.7	38.7			
		460.0		473.8	476.2			
2	LiF	25.0	16.6	20.7	22.5	3.9	4.3	-2.50
	LiCl	48.0	48.9	49.5	45.2		5.3	0.34
	Li ₂ SO ₄	27.0	34.5	29.8	32.3			
		440.0		451.0	438.5			
3	LiF	19.4	23.8	20.5		4.5	2.9	-0.45
	LiCl	61.3	60.3	58.4				
	Li ₂ MoO ₄	19.3	15.9	21.1				
		448.0		450.0				
4	LiF	16.8	19.1	11.0	11.6	3.4	5.8	8.32
	LiBr	52.0	66.7	52.2	50.4		6.2	8.71
	LiVO ₃	31.8	14.2	36.8	38.0			
		428.0		392.4	390.7			
5	LiF	21.5	18.5	15.1	12.5	2.8	16.9	-1.13
	LiBr	61.0	65.4	50.5	51.8		18.2	11.11
	Li ₂ SO ₄	17.5	16.1	34.4	35.7			
		423.0		427.8	376.0			
6	LiF	18.0	2.6	14.2	14.9	26.3	5.8	8.32
	LiBr	72.0	75.2	62.6	62.1		6.2	8.71
	Li ₂ MoO ₄	10.0	22.2	23.2	23.0			
		444.0		411.4	436.1			
7	LiF	-	10.4	7.2	11.9	-	-	-
	LiI	-	74.4	68.8	71.8			
	LiVO ₃	-	15.2	24.0	16.3			
			384.0	359.2	376.9			
8	LiF	-	10.8	14.8	18.2	-	-	-
	LiI	-	75.9	55.1	55.7			
	Li ₂ SO ₄	-	13.3	10.0	26.1			
			390.0	401.0	310.0			

Расчет составов низкоплавких электролитов в тройных солевых системах

Окончание таблицы

1	2	3	4	5		6		
9	LiF LiI Li ₂ MoO ₄	-	- - 438.0	2.6 93.1 4.3 408.6		-	-	-
10	LiF LiVO ₃ Li ₂ SO ₄	38.0 18.0 44.0 497.0	36.6 7.7 55.7	11.6 38.7 49.7 475.1	25.7 37.4 36.9 353.2	2.4	6.5 3.0	-4.77 -1.83
11	LiF LiVO ₃ Li ₂ MoO ₄	18.0 53.0 29.0 493.0	18.7 62.2 19.1	14.2 62.6 23.2 449.4	15.8 61.5 22.7 523.0	2.2	9.6 8.5	8.84 -6.07
12	LiF Li ₂ SO ₄ Li ₂ MoO ₄	30.1 43.4 26.5 501.0	37.3 56.3 6.4	16.5 56.5 27.0 478.5	26.1 37.5 36.4 358.0	4.3	12.0 9.6	-3.57 0.40
13	LiCl LiBr Li ₂ SO ₄	31.2 46.8 22.0 460.0	28.4 49.4 22.2	24.2 49.0 26.8 388.6		2.5	4.1	15.5
14	LiCl LiVO ₃ Li ₂ MoO ₄	49.5 33.7 16.8 440.0	40.9 31.5 27.6	51.6 42.3 6.1 484.6		4.1	10.7	-10.14
15	LiCl LiVO ₃ Li ₂ SO ₄	49.0 38.2 12.8 449.0	51.4 13.1 35.5	51.5 42.2 6.3 470.4	46.3 37.9 15.8 457.2	8.6	6.5 3.0	-4.77 -1.83
16	LiCl Li ₂ SO ₄ Li ₂ MoO ₄	58.2 23.6 17.9 445.0	50.4 35.2 14.4	54.4 35.6 10.0 460.9	46.4 33.2 20.4 443.2	4.6	12.0 9.6	-3.57 0.40
17	LiBr LiVO ₃ Li ₂ SO ₄	52.0 38.0 10.0 444.0	45.2 35.9 18.9	53.6 40.4 6.0 466.2	53.3 40.2 6.5 465.7	8.7	4.0 3.5	-5.0 -4.89
18	LiBr LiVO ₃ Li ₂ MoO ₄	56.0 22.0 22.0 413.0	64.1 14.4 21.5	55.5 41.9 2.6 375.4		2.2	19.9	9.1
19	LiBr Li ₂ SO ₄ Li ₂ MoO ₄	65.0 14.0 21.0 421	66.0 11.3 22.7	65.0 21.7 13.3 420.3	53.3 29.0 17.7 377.0	1.9	7.7 15.0	0.17 10.45
20	LiI LiVO ₃ Li ₂ SO ₄	-	70.8 15.5 13.7 425.0	73.7 22.9 3.4 430.6	77.7 17.6 4.7 440.0	-	-	-
21	LiI LiVO ₃ Li ₂ MoO ₄	-	93.7 2.8 3.5 392.0	85.4 10.6 3.9 407.4		-	-	-
22	LiI Li ₂ SO ₄ Li ₂ MoO ₄	-	94.6 3.7 1.7 397.0	89.2 6.7 4.1 408.0	82.3 11.0 6.7 227.6	-	-	-

Значения температуры выделены жирным шрифтом.

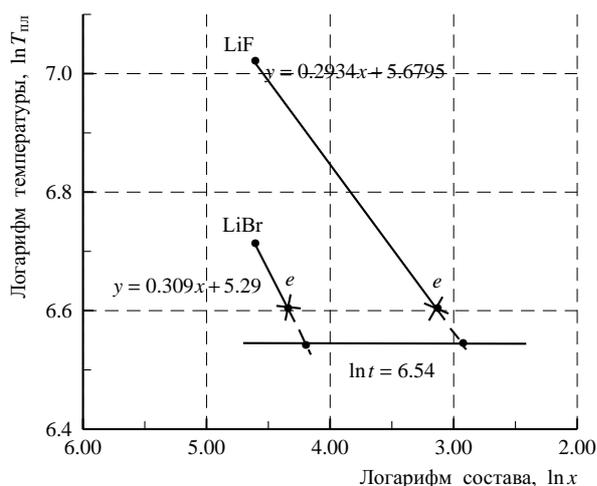


Рис. 2. Зависимость $\ln T_{пл} = a \ln x + b$ для компонентов системы LiF–LiBr–Li₂SO₄

Для сравнения с предложенным в данной работе методом были рассчитаны составы эвтектических точек и температуры плавления эвтектик ряда тройных систем по методу Мартыновой–Сусарева [5, 6], который основывается на вычислении состава и температуры эвтектики с использованием данных о бинарных системах, образующих данный сплав. Моделирование характеристик эвтектики осуществляется на основе термодинамических соотношений, справедливых для тройных гетероазеотропных систем.

На основании двух вариантов расчёта, предложенных в методе Мартыновой – Сусарева [5, 6], был составлен алгоритм расчёта состава и температуры эвтектического сплава тройных систем [7]. Данный алгоритм реализован программно в среде визуального программирования Delphi [2, 8] (рис. 3, 4).

В приведённой таблице отражены все три варианта расчета для каждой системы. В расчёте по методу Мартыновой – Сусарева в случае совпадения расчётов по обоим вариантам приводится один. Относительная погрешность взята без модуля для того, чтобы видеть, в какую сторону происходит отклонение: если погрешность со знаком «-», это означает, что рассчитанное значение превышает экспериментальное, и наоборот.

Как видно из таблицы, применение предлагаемого расчётно-графического метода прогнозирования эвтектических составов электролитов с использованием функций вида $\ln T = a \ln x + b$ дает лучшую сходимость с экспериментом по сравнению с методом Мартыновой – Сусарева.

Для экспериментального подтверждения разработанного нами метода выбрана не исследованная ранее система из хлорида, бромида и сульфата лития. В качестве инструментального метода использован дифференциальный термический анализ [9]. Датчиком температуры служила Pt – Pt/Rh (10 % Rh) термопара, в качестве регистрирующего

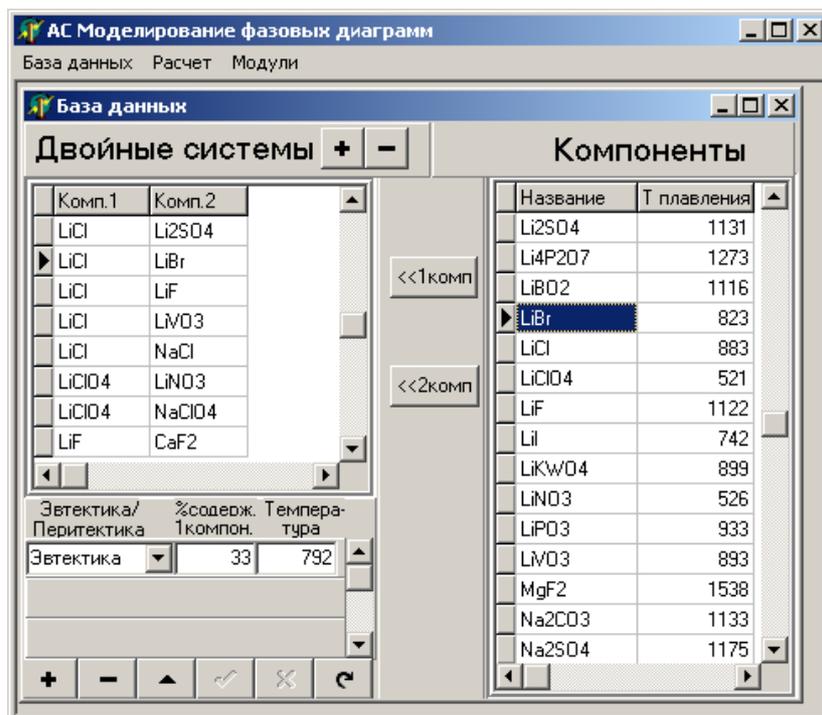


Рис. 3. Ввод данных по двойным системам для расчета состава (мол.%) и температуры (K) тройной эвтектики

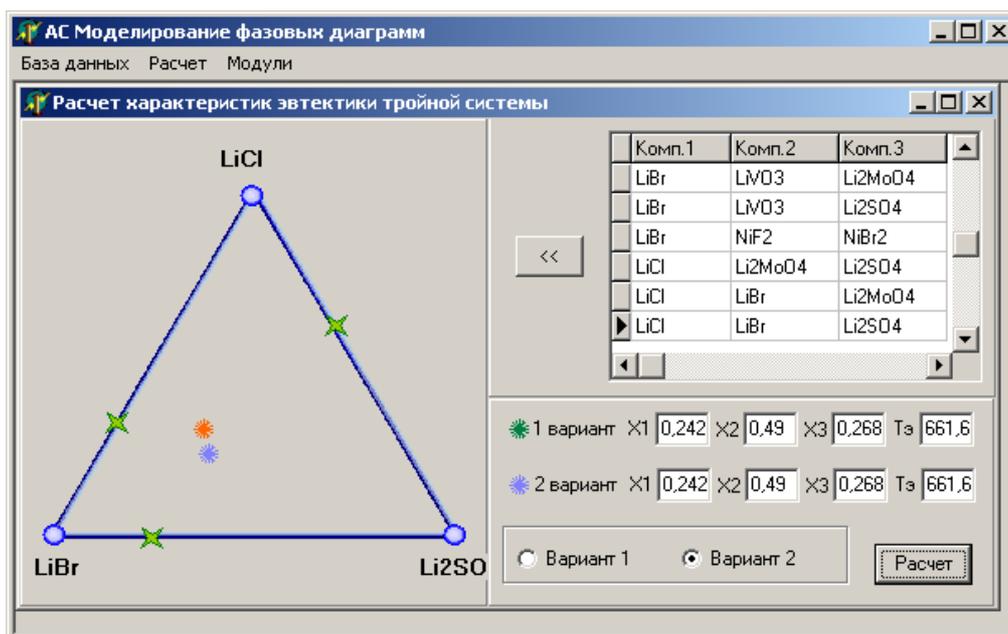


Рис. 4. Вычисление состава и температуры тройной эвтектики

прибора был использован автоматический потенциометр КСП-4. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al_2O_3 . Скорость охлаждения образцов составляла $12-15^\circ C/мин$. Система исследована в интервале температур от 350 до $900^\circ C$. Все составы выражены в мольных процентах, температуры — в градусах Цельсия. Масса навесок составляет 0.2 г.

Планирование эксперимента в трехкомпонентной системе $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [10]. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [11]. Все двухкомпонентные системы, являющиеся граневыми элементами трехкомпонентной системы $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$, описаны в работах [12, 13]. В ходе наших исследований уточнены температуры плавления образцов, состав которых отвечает точкам невариантных равновесий; уточненные данные нанесены на модель системы — концентрационный треугольник (рис. 5).

В системе $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$ выбран и исследован политермический разрез AB (A — 50% $LiBr$ + 50% Li_2SO_4 ; B — 50% $LiCl$ + 50% Li_2SO_4 , см. рис. 5, 6) в поле кристаллизации Li_2SO_4 , так как в системе существует область непрерывных рядов бинарных твердых растворов на основе хлорида и бромида лития ($LiCl_xBr_{1-x}$).

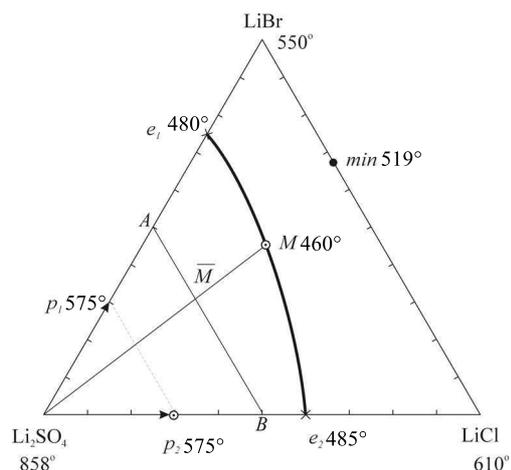


Рис. 5. Концентрационный треугольник системы $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$

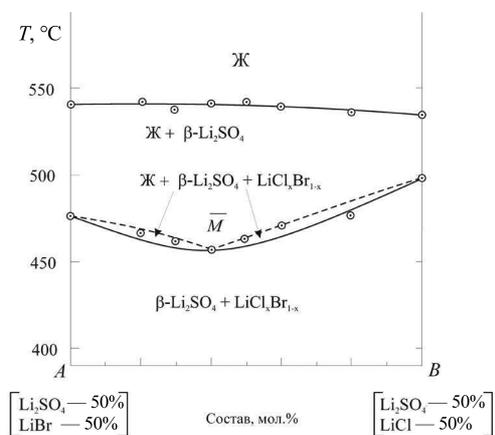


Рис. 6. Диаграмма состояния политермического разреза системы $LiCl-LiBr-Li_2SO_4$

Исследование политермического разреза AB позволило определить проекцию тройного минимума \bar{M} на плоскость разреза и постоянное соотношение концентраций компонентов LiCl и LiBr в минимуме. Исследованием невариантного разреза (рис. 7), соединяющего вершину компонента Li_2SO_4 с проекцией минимума \bar{M} , определены состав и температура плавления тройного минимума в исследуемой трехкомпонентной системе, разграничены поля кристаллизации фаз, соответствующих хлориду, бромиду и α - (высокотемпературной) и β - (низкотемпературной) модификациям сульфата лития. Фазовая реакция, отвечающая минимуму имеет вид: $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-Li}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

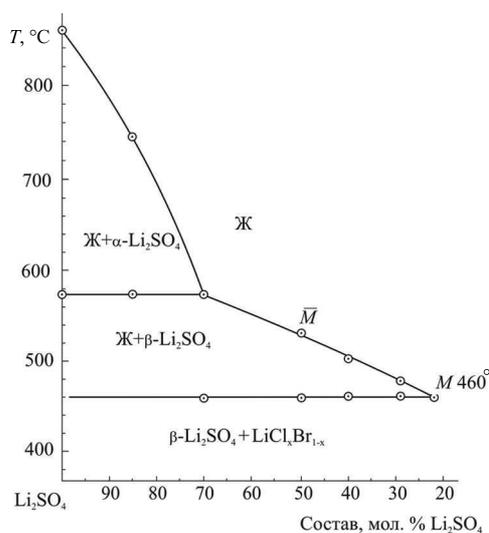


Рис. 7. Диаграмма состояния невариантного разреза $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \bar{M} - M$ системы $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{SO}_4$

Выводы:

1) Разработан и апробирован на реальных тройных солевых системах расчетно-экспериментальный метод поиска низкоплавких электролитов.

2) Рассчитаны характеристики (температура и состав) низкоплавких солевых электролитов в тройных системах по методу Мартыновой—Сусарева.

3) Показано, что разработанный метод по точности определения низкоплавких составов близок к известному, но сравнительно прост в применении.

4) Экспериментально, методом ДТА определены характеристики низкоплавкого электролита в тройной системе $\text{LiCl-LiBr-Li}_2\text{SO}_4$.

Данная работа выполнена в рамках номинации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
2. Трунин А. С., Будкин А. В., Мощенская Е. Ю. 4-й Междунар. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч.9. Химическая физика. Физическая химия, физико-химический анализ. Самарск. госуд. техн. универ. Самара: Изд-во Самарск. госуд. техн. ун-т, 2003. С. 44–48.
3. Гаркушин И. К., Агафонов И. А., Копнина А. Ю., Калинина И. П. Фазовые равновесия в системах с участием n -алканов, циклоалканов и аренов. Екатеринбург: Изд-во Ин-та химии тв. тела УрО РАН, 2006. 127 с.
4. Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин И. К., Афанасьева О. Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2009. — Т.52, № 12. С. 129–131
5. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
6. Мартынова Н. С., Сусарев М. П. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 2643–2646.
7. Мартынова Н. С., Сусарев М. П. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 2647–2651.
8. Св-во об офиц регистрации программы для ЭВМ «Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм «состав—температура» и «состав—ток» в физико-химическом анализе солевых и металлических систем» № 2006612377 от 05.09.2006. / Мощенская Е. Ю.
9. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
10. Трунин А. С., Космынин . . . Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77 г. № 1372–77.
11. Термические константы веществ; Справочник / Под ред. В. П. Глушко, Вып. X., ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
12. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
13. Справочник по плавкости солевых систем: В 2 т. Т. 1 / Под ред. Н. К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 588 с.