

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$
И АНАЛИЗ СИСТЕМ $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$)

© 2020 г. Е. И. Фролов^{a, b, *}, А. А. Финогенов^a, И. К. Гаркушин^a, В. И. Сырова^a

^aСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 224, Самара, 443100 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: frolov_zhenya@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 27.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной солевой системе $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. Определены координаты эвтектики (мол. %): $\text{LiBr} - 65.0$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 20.0$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 15.0$, температура плавления 429°C . Уточнены данные двухкомпонентных систем $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-500) определена удельная энтальпия плавления состава эвтектики, равная 97.0 ± 2.3 кДж/кг. Проведен анализ ряда систем $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$) и построены модели ликвидусов систем $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и $\text{LiI-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. Перед экспериментальным исследованием определена ожидаемая температура плавления эвтектик этих систем, рассчитанная по зависимости от порядкового номера галогена и температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем в указанном выше ряду. Эвтектический состав солевой системы $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ может быть рекомендован для возможного использования в качестве расплавляемого электролита для химического источника тока.

Ключевые слова: многокомпонентные солевые системы, эвтектика, соли лития, ряд трехкомпонентных систем

DOI: 10.31857/S0044457X20030034

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные солевые системы на основе солей лития имеют большое практическое значение для создания многофункциональных материалов, таких как электролиты для химических источников тока, теплоаккумулирующие и теплопроводящие композиции, а также для теории ионных расплавов. Особый интерес представляют эвтектические системы, так как эвтектики характеризуются конгруэнтным типом плавления при фиксированном значении температуры плавления [1–4].

Выбор области использования конкретной солевой композиции основан на фазовых диаграммах соответствующих систем, надежные данные по которым можно получить с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Солевая система $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ была исследована методом ДТА [9–11]. Для измерения температур использовали платина-платинородиевые термопары, в качестве регистрирующего

прибора – аналого-цифровой преобразователь ЛА-И24USB, подключенный к персональному компьютеру. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108-2 по ГОСТ 13498-68). Холодные спаи термопар термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия. Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфным превращениям безводных неорганических солей. Масса навесок исходной смеси составляла 0.3 г. Исходные реактивы LiBr , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 квалификации “х. ч.” были предварительно обезвожены.

Данные по двухкомпонентным ограничивающим системам трехкомпонентной системы приведены в табл. 1.

Полиморфные переходы существуют у карбоната и сульфата лития при 410 и 575°C соответственно, что оказывает влияние на фазовый состав двух- и трехкомпонентных систем. Все двухкомпонентные системы были исследованы ранее [12, 13]. Однако при проверке систем выявлены

Таблица 1. Экспериментальные данные по невариантным точкам двухкомпонентных систем

Система	Характер точки	Символ	Состав, мол. %		<i>t</i> , °C	Источник
			вещество 1	вещество 2		
LiBr–Li ₂ CO ₃	Эвтектика	<i>e</i> ₁	87	13	476	[12]
		<i>e</i> ₁	79	21	471	Наст. работа
LiBr–Li ₂ SO ₄	Эвтектика	<i>e</i> ₂	75	25	480	[13]
	α/β-переход Li ₂ SO ₄	<i>p</i> ₁	30.5	69.5	575	
Li ₂ CO ₃ –Li ₂ SO ₄	Эвтектика	<i>e</i> ₃	38	62	530	[12]
	α/β-переход Li ₂ SO ₄	<i>p</i> ₂	33	67	575	Наст. работа

расхождения с литературными данными, поэтому в настоящей работе использованы и полученные нами результаты (табл. 1). Двухкомпонентные системы, входящие в состав трехкомпонентной системы, эвтектического типа, поэтому трехкомпонентная система тоже будет эвтектического типа.

Для изучения трехкомпонентной солевой системы LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ необходимо выбрать рациональный политермический разрез. Поэтому вначале были рассчитаны координаты трехкомпонентной эвтектики методом Мартыновой–Сусарева по программе, предложенной в [14]: LiBr – 47.8 мол. %, Li₂CO₃ – 19.8 мол. %, Li₂SO₄ – 32.4 мол. %, температура плавления 353.6°C.

Температура плавления трехкомпонентной эвтектики системы LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ рассчитана с помощью прямолинейной зависимости в двух вариантах:

1) от порядкового номера галогена (*Z*) в ряду LiHal–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (Hal = F, Cl, Br), *t*_E = 681 K/408°C по уравнению *t*_E = –2.875*Z* + 781.8, графически расчет изображен на рис. 1;

2) от температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем (*n*) Li₂CO₃–Li(F, Cl, Br) в ряду LiHal–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (Hal = F, Cl, Br), *t*_E = 723 K/450°C по уравнению *t*_E = 0.252*n* + 535.3, графически расчет изображен на рис. 2.

Модель ликвидуса системы LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ представлена четырьмя полями кристаллизации: LiBr, Li₂CO₃ и α/β-модификацией Li₂SO₄ (рис. 3). Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам Li₂SO₄ и Li₂CO₃. С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в ряду снижается от LiF к LiBr: *E*₄₈₃ > *E*₄₆₀ > *E*₄₅₀ (408)°C, а содержание LiHal в эвтектиках ряда увеличивается.

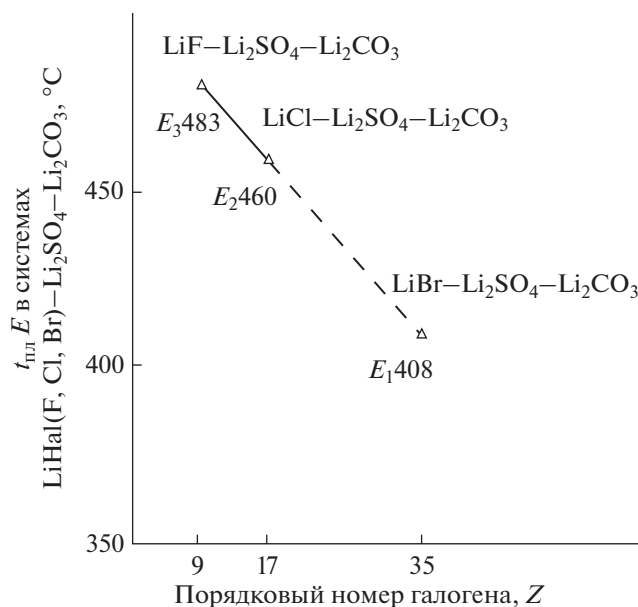


Рис. 1. Зависимость температуры плавления эвтектик от порядкового номера галогена.

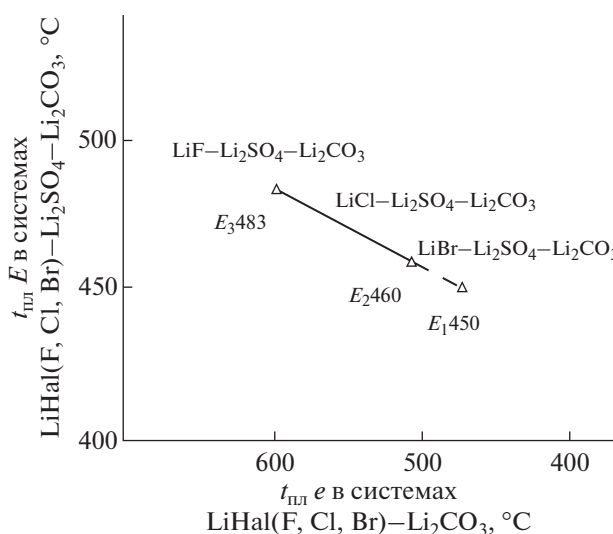


Рис. 2. Зависимость температуры плавления эвтектик от температуры плавления ограничивающих двухкомпонентных систем.

С учетом указанных выше данных проведен прогноз фазового комплекса, и в треугольнике состава выбран для исследования политермический разрез FZ с постоянной концентрацией Li_2CO_3 : F [70 мол. % LiBr , 30 мол. % Li_2CO_3]; Z [70 мол. % Li_2SO_4 , 30 мол. % Li_2CO_3], который должен пересекать два поля кристаллизации компонентов Li_2CO_3 и Li_2SO_4 . В ходе исследования разреза FZ построена его диаграмма, позволившая найти проекцию тройной эвтектической точки на плоскость указанного разреза и температуру плавления тройной эвтектики – 429°C (рис. 4). При исследовании нонвариантного разреза (рис. 5), соединяющего вершину компонента Li_2CO_3 с проекцией трехкомпонентной эвтектики \bar{E}_1 , при последовательном уменьшении концентрации карбоната лития и сохранении соотношения бромида и сульфата лития определен состав эвтектической смеси: 65.0% LiBr , 20.0% Li_2CO_3 , 15.0% Li_2SO_4 (рис. 6). Из T - x -диаграммы разреза FZ определены также координаты опорных точек 1 (на моновариантной кривой e_3E_1) и 2 (на кривой p_1p_2), последняя отвечает α/β -полиморфному переходу Li_2SO_4 .

Для определения удельной энтальпии плавления эвтектического состава использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод основан на измерении теплового потока между исследуемым образцом и эталоном в строго контролируемых температурных условиях. Для измерения применяли установку ДСК-500 [15, 16].

Для исключения промахов из числа рассматриваемых результатов использовали метод с Q -критерием [17]. Для этого рассчитывали величину $Q_{\text{эксп}}$, равную отношению разности выпадающего ($x_m = 105$) и ближайшего к нему результата ($x_k = 103$) к размаху варьирования. Размах варьирования определяли как разность наибольшего ($x_m = 105$) и наименьшего ($x_j = 87$) значений из результатов выборочной совокупности:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|x_m - x_k|}{x_m - x_j}$$

Полученное значение 0.111 сравнивали с критическим значением $Q_{\text{крит}}$, равным 0.568. Поскольку $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, при данном числе измерений и доверительной вероятности 0.95 нет сильно выпадающего значения (x_m). Для выборки из семи ($n = 7$) приведенных результатов рассчитывали среднее значение $\Delta_m H$:

$$\overline{\Delta_m H} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_m H_i}{n}$$

дисперсию:

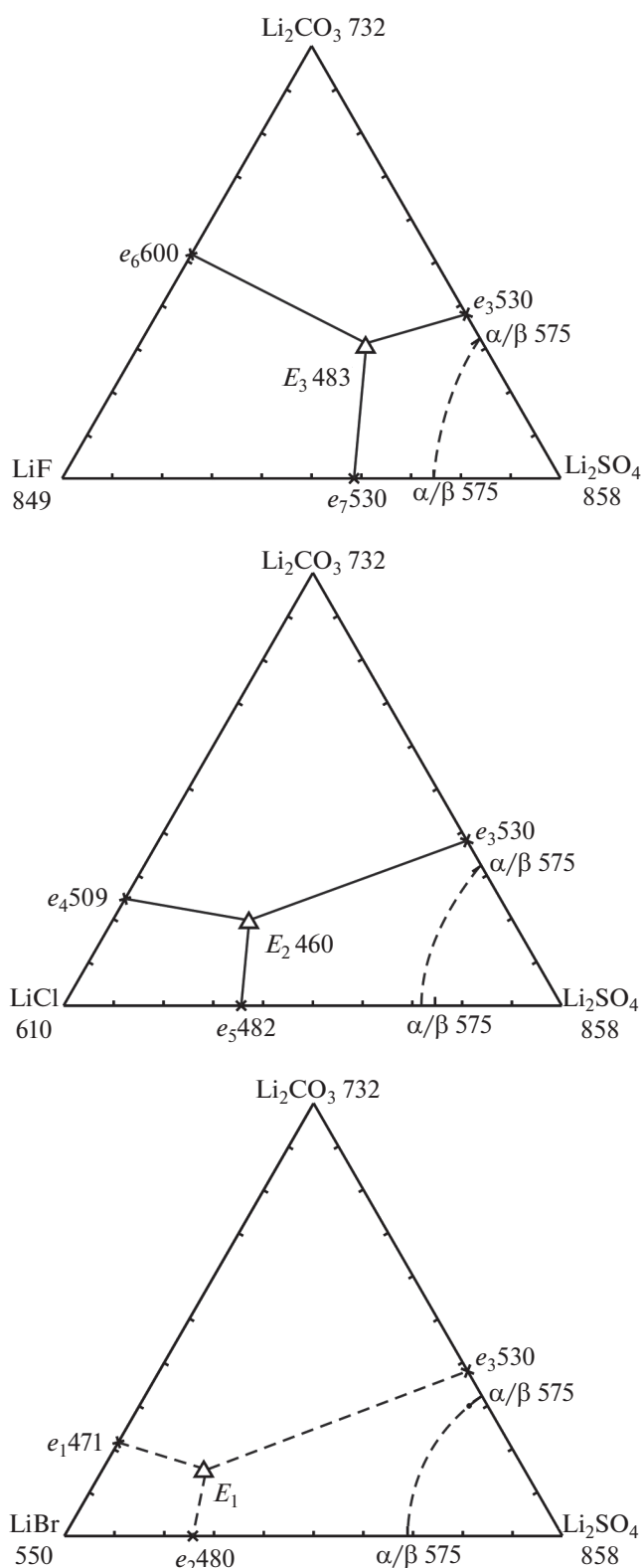


Рис. 3. Ряд трехкомпонентных систем $\text{LiHal}-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

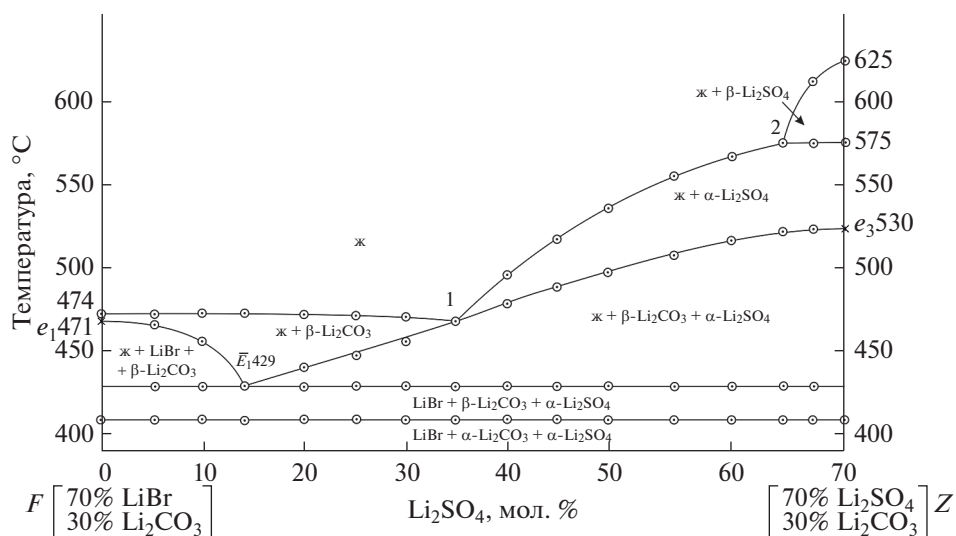


Рис. 4. Политермический разрез FZ системы LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄.

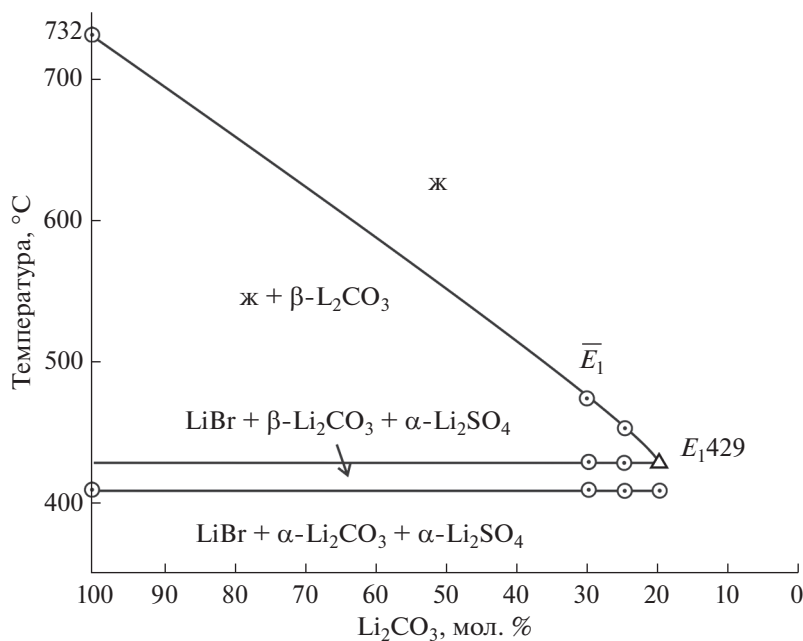


Рис. 5. Нонвариантный разрез Li₂CO₃ → \bar{E}_1 → E₁.

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_m H_i - \overline{\Delta_m H})^2}{n - 1},$$

стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{D}.$$

Границы доверительного интервала определяли по выражению:

$$\delta = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}},$$

где $f = n - 1$ – число степеней свободы; P – доверительная вероятность; $t_{P,f}$ – критерий Стьюдента, равный 2.45 при $P = 0.95$ и $f = 6$. С помощью методов математической статистики определяли границы доверительного интервала (± 2.3 кДж/кг) и удельную энтальпию плавления (97.0 кДж/кг). Значение удельной энтальпии плавления равно 97.0 ± 2.3 кДж/кг (при выбранном количестве измерений и доверительной вероятности 0.95).

Рассчитана молярная энтальпия плавления сплава эвтектического состава по формуле [18]:

$$\frac{\Delta_m H_E}{t_e} = X(\text{LiBr}) \times \Delta_m S(\text{LiBr}) + X(\text{Li}_2\text{CO}_3) \times \Delta_m S(\text{Li}_2\text{CO}_3) + X(\text{Li}_2\text{SO}_4) \times \Delta_{\alpha/\beta} S(\text{Li}_2\text{SO}_4),$$

где $\Delta_m H_E$ – молярная энтальпия плавления, кДж/моль; t_E – температура плавления тройной эвтектики, К; X – мольные доли компонентов; $\Delta_m S$ – энтропии плавления, Дж/(моль К); $\Delta_{\alpha/\beta} S$ – энтропия α/β -полиморфного перехода Li_2SO_4 , так как в эвтектике кристаллизуется $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$.

$$\begin{aligned} \Delta_m H_E &= 7020.65 \times 21.463 + 0.2 \times 37.488 + \\ &+ 0.15 \times 30.082 = 18.22 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_m H_E &= 18.22/M_{\text{ср}} = (18.22/87.7) \times 1000 = \\ &= 207.7 \text{ кДж/кг.} \end{aligned}$$

Проведен также расчет энтальпии плавления эвтектики по формуле [19]:

$$\frac{\Delta_m H_E}{t_e} = 25.1 \pm 4.2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}},$$

$$\begin{aligned} \Delta_m H_E &= 702 \times 25.1 = 17.62 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_m H &= 17.62/M_{\text{ср}} = (17.62/87.7) \times 1000 = \\ &= 200.9 \text{ кДж/кг,} \end{aligned}$$

где $M_{\text{ср}}$ – средняя молярная масса эвтектического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определены температура плавления и состав трехкомпонентной эвтектики системы $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по методу Мартыновой–Сусарева показало среднее отклонение по содержанию компонентов 11.6%. Отклонение по температуре плавления представлено в табл. 2.

Полученные расчетные данные температуры плавления эвтектики системы $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ в зависимости от порядкового номера галогена в ряду $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и от температуры плавления ограничивающих двухкомпонентных систем не уступают расчету по методу Мартыновой–Сусарева (относительная ошибка 2.9%).

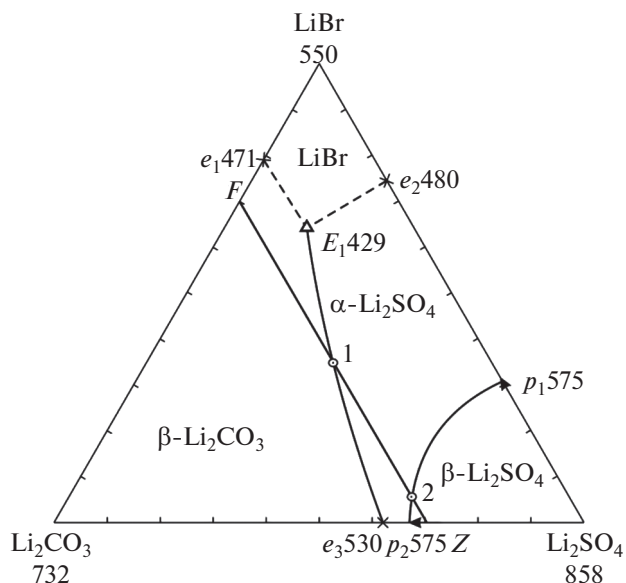


Рис. 6. Фазовый комплекс системы $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ в проекции на треугольник составов.

Данные по системе $\text{LiBr-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ позволяют сделать предварительный прогноз топологии ликвидусов системы $\text{LiI-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ (рис. 7). Температура плавления эвтектики ограничивающей двухкомпонентной системы $\text{LiI-Li}_2\text{CO}_3$ также рассчитана с помощью построения зависимости от температуры плавления двухкомпонентных систем в ряду и по зависимости от порядкового номера галогена. Температура плавления и состав эвтектики системы $\text{LiI-Li}_2\text{SO}_4$ взяты из [20]. Получены расчетные данные температуры плавления тройной эвтектики системы $\text{LiI-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ в ряду по зависимости от порядкового номера галогена и по зависимости от температуры плавления ограничивающих двухкомпонентных систем. В системе также ожидается образование эвтектики. Данные представлены на рис. 7.

Расчет показывает снижение температуры плавления трехкомпонентных эвтектик в ряду систем $\text{LiHal-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$): 483°C (LiF) > 460°C (LiCl) > 429°C (LiBr) > 398°C (LiI).

Таблица 2. Отклонение расчетных данных по температуре плавления эвтектик от экспериментальных

Экспериментальные данные		702 К/429°C
Метод Мартыновой–Сусарева	Расчетные данные температуры плавления эвтектики	626 К/353.6°C
	Погрешность абсолютная $ \Delta $, К (относительная, δ , %)	75.4 (10.7)
Зависимость от порядкового номера галогена	Расчетные данные температуры плавления эвтектики	681 К/408°C
	Погрешность абсолютная $ \Delta $, К (относительная, δ , %)	21 (2.9)
Зависимость от температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем	Расчетные данные температуры плавления эвтектики	723 К/450°C
	Погрешность абсолютная $ \Delta $, К (относительная, δ , %)	21 (2.9)

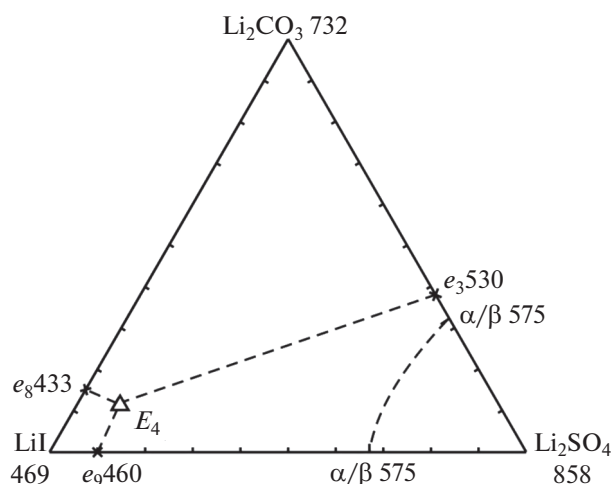


Рис. 7. Ряд трехкомпонентных систем LiHal–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (Hal = F, Cl, Br, I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитана температура плавления тройной эвтектики в системе LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ методом Мартыновой–Сусарева и по прямолинейным зависимостям в ряду LiHal–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (Hal = F, Cl, Br) от порядкового номера галогена и от температуры плавления двойных эвтектик. Последние два метода дают минимальное относительное отклонение.

2. Методами ДТА и ДСК определены координаты тройной эвтектики и ее удельная энтальпия плавления.

3. Экспериментальные данные по координатам эвтектики в изученной системе LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ позволили рассчитать температуру плавления тройной эвтектики в системе LiI–Li₂CO₃–Li₂SO₄.

4. Анализ топологии ликвидусов ряда систем LiHal–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (Hal = F, Cl, Br, I) показал, что температура плавления тройных эвтектик снижается от фтора к иоду, так как уменьшается температура плавления LiHal от LiF к LiI. Снижаются площади поверхности кристаллизации LiHal в проекции на треугольник составов с одновременным возрастанием площадей кристаллизации Li₂CO₃ и Li₂SO₄.

5. Исходя из экспериментально полученного значения удельной энтальпии плавления эвтектики трехкомпонентной системы LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (97.0 ± 2.3 кДж/кг) можно сделать вывод, что данный эвтектический состав более целесообразно использовать в качестве расплавляемого электролита для химических источников тока [6, 21].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9; НИР № 503/17).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 8290. [Медведева А.Е., Печень Л.С., Махонина Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 6779.] <https://doi.org/10.1134/S003602361907012X>
2. Ismailova E.N., Mashadieva L.F., Bakhtiyarly I.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 801. [Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б., Бабанлы М.Б. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619060093>
3. Gasanova U.A., Aliev O.M., Bakhtiyarly I.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 242. [Гасанова У.А., Алиев О.М., Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ш.Г. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 196.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020074>
4. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 327 с.
5. Kochkarov Z.A., Sokurova Z.A., Kochkarov Z.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. С. 944. [Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А., Кочкаров З.Ж. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 903.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618070094>
6. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
7. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
8. Варыпаев Н.Н. Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1990. 240 с.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
10. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. 125 с.
11. Егунов В.П., Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В. Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 583 с.
12. Диаграммы плавления солевых систем / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. Ч. III. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
13. Фролов Е.И. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе LiF–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–Li₂SO₄. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2010. 156 с.
14. Мощенская Е.Ю. Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм состав–температура и состав–ток в физико-химическом анализе

- солевых и металлических систем. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612377 от 05.09.2006.
15. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
 16. *Федотов С.В., Мощенский Ю.В.* Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 23 с.
 17. *Фадеева В.И., Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. и др.* Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Высш. шк., 2002. 412 с.
 18. *Garkushin I.K., Dvoryanova E.M., Aphanasieva O.U.* // Abstracts of the XVII International conference on thermodynamics in Russia: In 2 V. 1. Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd, 2009. P. 337.
 19. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Химия, 1874. С. 109.
 20. *Мощенская Е.Ю., Гаркушин И.К., Фролов Е.И.* Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 112 с.
 21. *Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Губанова Т.В.* // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11. № 2. С. 93.