

УДК 544.971

АНОМАЛИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--НАНОПОРОШОК MgO}$

© 2019 г. И. Д. Закирьянова^{a, b, *}, И. В. Корзун^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620000 Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: optica96@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 15.07.2018

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) получены сведения о термодинамических параметрах гетерогенной системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--нанопорошок MgO}$. Установлено аномальное уменьшение температуры и приведенной энтальпии плавления солевой фазы при увеличении содержания в композите оксида магния.

Ключевые слова: гетерогенные системы, нанопорошок MgO, карбонаты щелочных металлов, композит.

DOI: 10.1134/S0235010619010249

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств высокотемпературных гетерогенных систем ионная соль—нанодисперсный оксид необходимо для создания композиционных материалов различных электрохимических устройств [1]. В частности, сведения о влиянии нанопорошка MgO на температуру и энтальпию плавления смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ будут полезны при разработке оптимальных рабочих сред карбонатных топливных элементов [2].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Подготовка образцов для исследования (солевая композиция $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ эвтектического состава и оксид магния), их аттестация методами РФА, ВЕТ, ИК- и КР-спектроскопии описаны в [3]. Для исследования использовали оксид магния различной дисперсности: со средним размером кристаллитов 95 нм и удельной площадью поверхности (S) $9.35 \pm 0.07 \text{ м}^2/\text{г}$ и с размером кристаллитов 25 нм и $S = 15.02 \pm 0.13 \text{ м}^2/\text{г}$.

Измерения температур фазовых превращений и сопутствующих тепловых эффектов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Необходимые количества карбонатной эвтектики и оксида магния перетирали в агатовой ступке и помещали в тигли из сплава Pt—Rh. Измерения осуществляли в атмосфере чистого аргона (99.998%) со скоростью нагрева образца 10 град/мин. Погрешность измерения температуры фазовых переходов не превышала 1 К.

При ДСК измерениях гетерогенных систем получали воспроизводимые результаты, при этом для анализа использовали данные второго и последующих нагревов образцов.

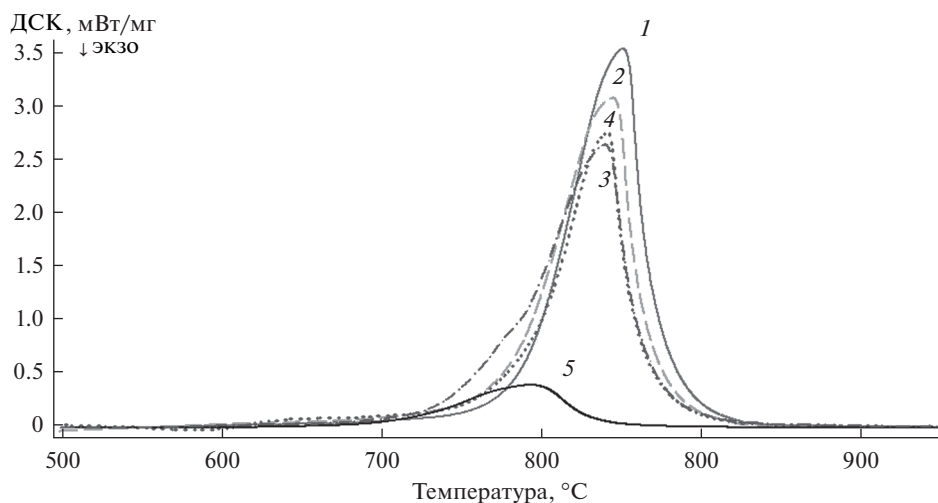


Рис. 1. Кривые ДСК гетерогенной системы $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--MgO}$, $S = 9.35 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание MgO (об. %): 0 – 1; 4.8 – 2; 11.1 – 3; 29.7 – 4; 70.1 – 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые, полученные методом ДСК, гетерогенных систем $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--MgO}$, содержание оксида магния ($S = 9.35 \text{ м}^2/\text{г}$) в которых составляет до 70 об. %. Полученные из эксперимента температура и энтальпия плавления смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ эвтектического состава (398°C и 277 Дж/г соответственно) согласуются с литературными данными [4]. При увеличении содержания нанопорошка MgO отмечено уменьшение температуры и энтальпии плавления ионной соли (рис. 1). Аналогичные результаты получены для гетерогенных систем, содержащих оксид магния с удельной площадью поверхности $15.02 \text{ м}^2/\text{г}$. Интересно отметить, что при увеличении удельной площади поверхности частиц нанопорошка MgO возрастают отклонения приведенной энтальпии плавления солевой фазы от аддитивных значений (рис. 2). Это прямо указывает на влияние межфазной границы соль – оксид на термодинамические параметры ионной соли.

Чтобы отследить изменения термодинамических свойств гетерогенных систем, содержащих частицы твердой фазы различной морфологии с различными геометрическими параметрами (удельная площадь поверхности, средний размер кристаллитов), мы использовали подход, предложенный в [5, 6] для описания физико-химических свойств солевых расплавов, содержащих наноразмерный оксидный наполнитель. Полученные зависимости температуры и приведенной энтальпии плавления от эффективной толщины прослойки солевой фазы между частицами оксида магния (d) приведены на рис. 3. Параметр d рассчитывали по соотношению

$$d = \frac{V_{\text{эвт}}}{S \cdot m_{\text{MgO}}},$$

где $V_{\text{эвт}}$ – объем солевой композиции, m_{MgO} – масса оксида магния.

Из рисунка видно, что при значениях параметра d менее 100 нм в гетерогенной системе наблюдается резкое уменьшение температуры плавления солевой композиции и приведенной энтальпии фазового перехода.

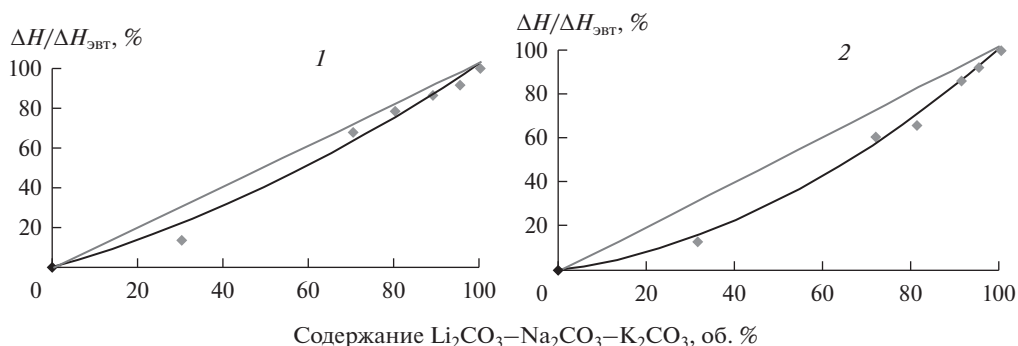


Рис. 2. Отклонения приведенной энтальпии плавления солевой фазы от аддитивных значений в гетерогенных системах $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--MgO}$: $S = 9.35 \text{ м}^2/\text{г}$ – 1; $S = 15.02 \text{ м}^2/\text{г}$ – 2.

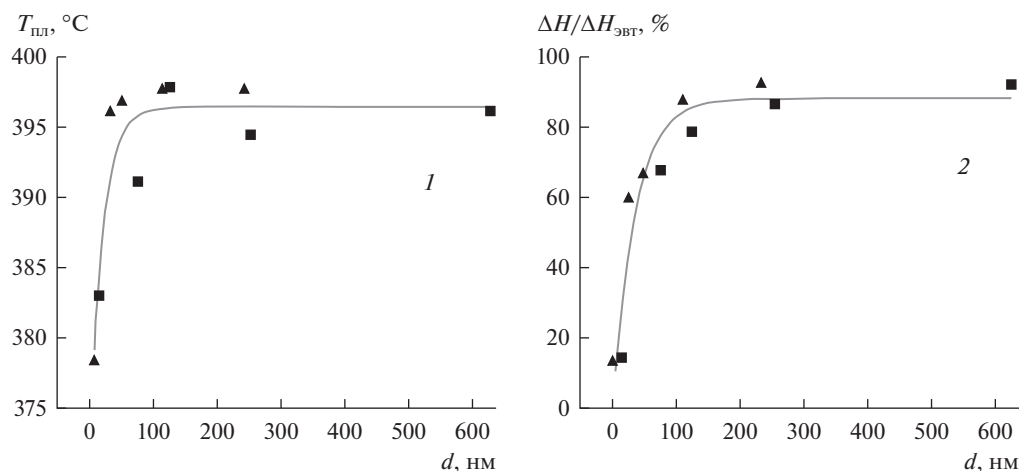


Рис. 3. Зависимости $T_{\text{пл}}$ и приведенной энтальпии плавления гетерогенных систем $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)\text{--нанопорошок MgO}$ от параметра d ($S = 9 \text{ м}^2/\text{г}$ – квадраты, $S = 15 \text{ м}^2/\text{г}$ – треугольники).

При температурах ниже $T_{\text{пл}}$ исследуемую гетерогенную систему можно рассматривать как нанокомпозит [1], состоящий из матрицы карбонатов щелочных металлов, в которую введен нанопорошок оксида магния. Известно, что наличие межфазных границ вносит вклад в дефектность кристалла, что отражается на изменении термодинамических параметров фазовых переходов. В частности температура и энтальпия плавления несут информацию о разупорядочении кристалла при температуре плавления [1]. Значительное уменьшение этих параметров солевой системы при образовании нанокомпозита можно связать с увеличением концентрации дефектов в кристаллической решетке карбонатов щелочных металлов.

ВЫВОДЫ

Впервые с использованием метода ДСК получены сведения о термодинамических параметрах гетерогенных систем $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--нанопорошок MgO}$, содержащих до 70 об. % оксида магния. Установлено, что при увеличении удельной площа-

ди поверхности частиц нанопорошка MgO возрастают отклонения приведенной энтальпии плавления солевой композиции от аддитивных значений. Обнаружено аномальное уменьшение температуры и приведенной энтальпии плавления солевой фазы при увеличении содержания в композите оксида магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: изд-во СО РАН. 2008. 258 с.
2. Remick R. Molten Carbonate and Phosphoric Acid Stationary Fuel Cells: Overview and Gap Analysis, National Renewable Energy Laboratory Technical Report NREL/TP-560-49072. 2010. 46 p.
3. Zakir'yanova I. D. In situ Raman spectroscopic investigation of salvation in the disperse system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--melt--MgO-nanopowder}$ // J. of Applied Spectroscopy. 2018. **85**. P. 611–615.
4. Janz G. J. Thermodynamic and Transport properties for molten Salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17**. P. 3–325.
5. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Béléké A., Deki S. Physicochemical properties of molten alkali metal carbonates coexisting with inorganic powder // J. Electrochem. Soc. 2004. **151**. P. 179–185.
6. Béléké A. B., Mizuhata M., Deki S. Anomalous properties of molten alkali nitrates coexisting with aluminum oxides by hetero-phase effect // Vibr. Spectrosc. 2006. **40**. P. 66–79.

Thermodynamic Parameters Anomalies of the Heterogeneous System $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Nanopowder MgO}$

I. D. Zakiryanova^{1, 2}, I. V. Korzun¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620990 Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya st., 20*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19*

The method of the differential scanning calorimetry (DSC) has received data on thermodynamic parameters of the heterogeneous system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--nanopowder MgO}$. Abnormal reduction of temperature and the relative enthalpy of melting of a salt phase at increase in contents in a magnesium oxide composite is established.

Keywords: heterogeneous systems, nanopowder MgO, carbonates of alkaline metals, composite

REFERENCES

1. Uvarov N. F. Composite solid electrolytes [*Compozicionny tverdy electrolity*]. Novosibirsk: Sib. Br. RAS. 2008. 258 p. [in Rus.].
2. Remick R. Molten Carbonate and Phosphoric Acid Stationary Fuel Cells: Overview and Gap Analysis, National Renewable Energy Laboratory Technical Report NREL/TP-560-49072. 2010. 46 p.
3. Zakir'yanova I. D. In situ Raman spectroscopic investigation of salvation in the disperse system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--melt--MgO-nanopowder}$ // J. of Applied Spectroscopy. 2018. **85**. P. 611–615.
4. Janz G. J. Thermodynamic and Transport properties for molten Salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17**. P. 3–325.
5. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Béléké A., Deki S. Physicochemical properties of molten alkali metal carbonates coexisting with inorganic powder // J. Electrochem. Soc. 2004. **151**. P. 179–185.
6. Béléké A. B., Mizuhata M., Deki S. Anomalous properties of molten alkali nitrates coexisting with aluminum oxides by hetero-phase effect // Vibr. Spectrosc. 2006. **40**. P. 66–79.