

LiCl-NiCl₂ 熔盐体系相图

张宏力, 方建慧, 阎立诚, 陈念贻
(上海大学化学系熔盐化学研究室, 上海 200436)

摘要:用原子参数-模式识别方法研究 AX-BX₂ 型卤化物熔盐体系形成固溶体的规律性, 同时预报了 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系能形成以 LiCl 为基的广泛固溶体。采用热分析法和 X-射线衍射分析等实验测定了 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系相图; 结果与计算预报相符。

关键词:模式识别; 熔盐相图; 固溶体

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0007-04

不同价型的卤化物间一般不形成连续固溶体, 但仍有许多二元系如 LiCl-MgCl₂ 系、BaF₃-LaF₃ 系、NaCl-CaCl₂ 系等, 在相图中有相当广的固溶体区。这类固溶体由于有大量晶格缺陷, 往往有较显著的离子导电性, 是快离子导体材料的候选对象。我们在用原子参数-模式识别方法, 研究不同价型的卤化物组成的熔盐系凝固时形成广泛固溶体的规律性的过程中, 预测到 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系符合形成广泛固溶体的决定性条件, 同时对 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系的相图进行了实验测定。

1 AX-BX₂ 卤化物熔盐系固溶体形成规律

该工作引用若干熔盐系相图手册中已知的卤化物系相平衡实测数据, 也引用若干新发表的文献的数据作为训练样本^[1-3]。

取形成以一价金属卤化物为基的固溶体的盐系: AgBr-CdBr₂、AgCl-CdCl₂、AgF-ZnF₂、AgI-CdI₂、AgI-HgI₂、CuBr-CdBr₂、CuCl-CdCl₂、CuI-

CdI₂、CuCl-ZnCl₂、LiBr-CaBr₂、LiBr-CoBr₂、LiBr-MgBr₂、LiCl-CaCl₂、LiCl-CdCl₂、LiCl-CoCl₂、LiCl-CrCl₂、LiCl-FeCl₂、LiCl-MgCl₂、LiCl-MnCl₂、LiCl-TiCl₂、LiF-MgF₂、LiF-ZnF₂、NaBr-CaBr₂、NaCl-CaCl₂、NaI-MgI₂、RbCl-CdCl₂、RbCl-VCl₂ 等 27 个体系为“1”类样本。取不形成上述类型的固溶体的盐系: AgBr-PbBr₂、AgCl-BeCl₂、AgCl-CaCl₂、AgCl-MgCl₂、AgCl-PbCl₂、AgCl-ZnCl₂、AgF-PbF₂、AgI-PbI₂、CsBr-MnBr₂、CsBr-PbBr₂、CsBr-SnBr₂、CsBr-TiBr₂、CsCl-BaCl₂、CsCl-CaCl₂、CsCl-CdCl₂、CsCl-CoCl₂、CsCl-CrCl₂、CsCl-FeCl₂、CsCl-MgCl₂、CsCl-MnCl₂、CsCl-NiCl₂、CsCl-SnCl₂、CsCl-SrCl₂、CsCl-TiCl₂、CsCl-VCl₂、CsCl-ZnCl₂、CsF-BaF₂、CsF-BeF₂、CsF-MnF₂、CsF-PbF₂、CsF-ZnF₂、CsI-CdI₂、CsI-HgI₂、CsI-InI₂、CuCl-CaCl₂、CuCl-MgCl₂、CuCl-PbCl₂、CuCl-SnCl₂、InCl-PbCl₂、InI-MnI₂、KBr-BaBr₂、KBr-CaBr₂、KBr-CdBr₂、KBr-HgBr₂、KBr-MgBr₂、KBr-SrBr₂、KCl-BaCl₂、KCl-CaCl₂、KCl-CdCl₂、KCl-CoCl₂、KCl-CrCl₂、KCl-FeCl₂、KCl-HgCl₂、KCl-MgCl₂、KCl-

收稿日期: 2002-09-05

作者简介: 张宏力(1979-), 男, 物理化学专业, 硕士研究生。

MnCl₂、KCl-PbCl₂、KCl-PdCl₂、KCl-SmCl₂、KCl-SnCl₂、KCl-SrCl₂、KCl-TiCl₂、KCl-VCl₂、KCl-YbCl₂、KCl-ZnCl₂、KF-BaF₂、KF-BeF₂、KF-CaF₂、KF-MgF₂、KF-MnF₂、KF-NiF₂、KF-PbF₂、KF-ZnF₂、KI-CdI₂、KI-HgI₂、KI-InI₂、KI-MgI₂、KI-PbI₂、LiBr-BaBr₂、LiBr-PbBr₂、LiBr-SrBr₂、LiCl-BaCl₂、LiCl-BeCl₂、LiCl-PbCl₂、LiCl-SnCl₂、LiCl-SrCl₂、LiF-BaF₂、LiF-BeF₂、LiF-CaF₂、LiF-MnF₂、LiF-SrF₂、MnCl-BaCl₂、NaBr-BaBr₂、NaBr-CdBr₂、NaBr-HgBr₂、NaBr-MgBr₂、NaBr-SrBr₂、NaCl-BaCl₂、NaCl-BeCl₂、NaCl-CdCl₂、NaCl-CoCl₂、NaCl-CrCl₂、NaCl-FeCl₂、NaCl-HgCl₂、NaCl-MgCl₂、NaCl-MnCl₂、NaCl-NiCl₂、NaCl-PbCl₂、NaCl-SnCl₂、NaCl-SrCl₂、NaCl-TiCl₂、NaCl-VCl₂、NaCl-ZnCl₂、NaF-BaF₂、NaF-BeF₂、NaF-CaF₂、NaF-CdF₂、NaF-FeF₂、NaF-MgF₂、NaF-MnF₂、NaF-NiF₂、NaF-PbF₂、NaF-ZnF₂、NaI-CdI₂、NaI-HgI₂、NH₄Br-HgBr₂、NH₄Cl-CdCl₂、NH₄Cl-HgCl₂、NH₄Cl-SnCl₂、NH₄Cl-ZnCl₂、NH₄I-HgI₂、RbBr-TiBr₂、RbCl-BeCl₂、RbCl-CaCl₂、RbCl-CoCl₂、RbCl-CrCl₂、RbCl-FeCl₂、RbCl-MgCl₂、RbCl-MnCl₂、RbCl-PbCl₂、RbCl-SnCl₂、RbCl-SrCl₂、RbCl-ZnCl₂、RbF-BaF₂、RbF-BeF₂、RbF-CaF₂、RbF-MgF₂、RbF-MnF₂、RbF-PbF₂、RbF-ZnF₂、RbI-CoI₂、TlBr-HgBr₂、TlBr-PbBr₂、TlCl-BaCl₂、TlCl-BeCl₂、TlCl-CaCl₂、TlCl-CdCl₂、TlCl-CoCl₂、TlCl-MgCl₂、TlCl-MnCl₂、TlCl-PbCl₂、TlCl-SnCl₂、TlCl-SrCl₂、TlCl-ZnCl₂、TlI-CdI₂、TlI-CoI₂、TlI-SnI₂ 等 166 个体系为“2”类样本。LiCl-NiCl₂ 体系作为预报样本为“0”类。

选用阴离子 X 的半径 R_- 、阳离子 A 的半径 R_{+1} 、阳离子 B 的半径 R_{+2} 、相应元素的电负性(basano 标度) X_- 、 X_{+1} 、 X_{+2} 、及下列函数为模式识别的特征量： $\Delta R_{+2} = R_{+1} - R_{+2}$ ，因考虑到固溶体形成时阳离子置换引起的应力及晶格畸变的程度与阳离子半径差有关。

$\Delta X_+ = X_{+2} - X_{+1}$ ，因考虑到若干固溶体的化学键具有部分共价性，也会对固溶体的形成有一定影响。

计算采用自编的数据挖掘软件“Materials

Research Advisor”作数据处理。该软件包括多种模式识别算法、人工神经网络、线性和非线性回归等模块。

用最佳投影法(LMAP)作模式识别分析^[4]，结果如图 1 所示。

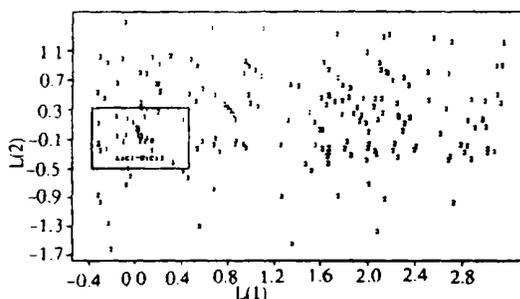


图 1 AX-BX₂ 熔盐体系形成固溶体的模式识别最佳投影图

Fig. 1 Best projection figure of the pattern recognition for the AX-BX₂ type molten salt system forming a solid solution

结果显示 AX-BX₂ 卤化物熔盐体系固溶体的形成具有较明显的规律性，其判据为：

- (1) $0.7335 \leq -0.6297 [R_-] + 247.0 [R_{+1}] - 243.5 [R_{+2}] - 0.6567 [R_{+1}/R_-] + 243.9 [\Delta R_+] - 0.0526 [X_-] - 66.41 [X_{+1}] + 66.23 [X_{+2}] - 65.51 [\Delta X_+] \leq 1.566$
- (2) $17.77 \leq 4.327 [R_-] - 109.8 [R_{+1}] + 112.3 [R_{+2}] - 0.5870 [R_{+1}/R_-] - 109.9 [\Delta R_+] + 2.689 [X_-] - 67.72 [X_{+1}] + 67.95 [X_{+2}] - 67.45 [\Delta X_+] \leq 18.59$

同时预报结果表明 LiCl-NiCl₂ 体系能够形成以 LiCl 为基的固溶体。

2 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系相图测定

样品制备：实验组分分别采用分析纯 LiCl·H₂O 和 NiCl₂·6H₂O，按一定的摩尔百分比称量，在红外灯下加热、研磨，继续加热脱水烘干后研磨均匀，装入坩埚中再在电热恒温真空烘箱中烘干制成实验初试样品。将初试样品在氮气氛的马福炉中反复熔化再凝固，由于 NiCl₂ 在高温下挥发程度较大，尤其在 800℃ 以上将大量

挥发,并且有水蒸气时会发生高温水解氧化,故根据 NiCl₂ 含量对样品熔化温度分别控制在低限。将熔炼过的样品冷却后再研磨成粉末,由于 LiCl 极易吸潮,烘干后保存在干燥器中。

热分析法:样品在氮气氛的马福炉中熔化,控温采用 JWK-702 型温控仪,温度测定采用铂-铂铑热电偶,冷端为冰水混合物,LM14-264 型自动平衡记录仪记录试样的步冷曲线。

差热分析法:实验采用北京光学仪器厂 PCR-2 型差热分析仪,Al₂O₃ 作为参照物,氮气氛,升温速度 5°C/min,测定试样的升温差热曲线。

X-射线衍射分析:样品的固相成分进行 X-射线衍射分析,实验采用理光 D/max-III C 型 X 射线衍射仪,在 40kV、30mA、Cu 靶、石墨单色器条件下进行。

由实验测得的液相点及固相点温度,绘得 LiCl-NiCl₂ 相图如图 2 所示。LiCl 的熔点为 883K, NiCl₂ 的熔点为 1304K,最低共熔点温度为 907K,组成为 X(NiCl₂)=0.20。实验结果表明 NiCl₂ 在 LiCl 中确实存在较大的固溶区,这与先前的计算预报是相符合的,X-射线衍射表明 LiCl 晶格参数未增加,液相线具有极大点,组成为 X(NiCl₂)=0.10,最高熔点为 916K,最大固溶度接近 20%NiCl₂。

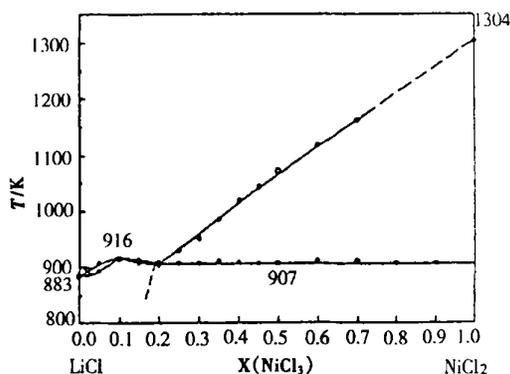


图 2 LiCl-NiCl₂ 熔盐体系相图

Fig.1 Phase diagram of the LiCl-NiCl₂ molten salt system

3 讨论

同是形成广泛固溶体的决定性条件,我们的数据处理结果却表明:固溶体基质的阴阳离子半径比和电负性也有重要影响。

以含 CdCl₂ 的固溶体为例:虽然 Na⁺ 的半径(0.095nm)与 Cd²⁺ 的半径(0.097nm)几乎相同,而 Li⁺ 的半径(0.060nm)小得多,但 CdCl₂-LiCl 系的固溶区却比 CdCl₂-NaCl 系大得多。数据表明:对于 CaCl₂, CaBr₂, CdCl₂, CdBr₂ 等所含阳离子半径接近钠离子半径的二价盐和锂盐生成广泛固溶体反较与钠盐为易。对这种现象有两种可能的解释:

(1) 阴阳离子半径比小于 0.414 的立方结构的碱金属卤化物其阴离子(因阳离子太小)直接接触,产生所谓“双重排斥”(double repulsion)导致晶格自由能上升, LiCl、LiBr 正是这种情形,而嵌入半径稍大的 Cd²⁺、Ca²⁺ 等离子恰能减少这种阴离子的互斥作用;

(2) 由于含较大的阳离子的钠盐倾向于和镉盐或钙盐生成稳定的复盐晶格,较固溶体晶格的自由能更低,从而抑制了固溶体区的发育。

对于形成固溶体的熔盐系,组分 A 在液、固相间分配比例可表达为平衡常数:

$$(N_A)^L(\gamma_A)^L/(N_A)^S(\gamma_A)^S=K \quad (1)$$

此处 $(N_A)^L$ 、 $(N_A)^S$ 分别为液、固相中 A 的摩尔分数, $(\gamma_A)^L$ 、 $(\gamma_A)^S$ 为相应的活度系数, K 为平衡常数。

根据 vant Hoff 方程:

$$d(\ln k)/d(1/T)=-\Delta H/R \quad (2)$$

此处 T 为温度, R 为气体常数, ΔH 为液-固相中 A 的偏摩尔焓的差值。

将(1)代入(2)并展开,移项:

$$d \ln(N_A)^L/d(1/T)=-\Delta H/R+d \ln(N_A)^S/d(1/T)-d \ln(\gamma_A)^L/d(1/T)+d \ln(\gamma_A)^S/d(1/T)$$

此式左侧项代表液相线随温度(倒数)变化的走向,亦即液相线的规律;右侧第二项代表固相线随温度的走向,其大小可作为相图中固溶体区发育程度的表征;上式右侧后二项代表活度系数随温度(倒数)的变化,其值应与二价元素的原子参数如电负性、离子半径有关。故液相线走向主要由固溶体区发育程度即 $d \ln(N_A)^S/d(1/T)$ 以及二价元素的电负性等参

数决定。

以上分析表明,对于 $AX \cdot BX_2$ 卤化物熔盐体系固溶体的形成规律研究结果符合热力学性质。

参考文献:

[1] E·M·Levin·C·R·Robins and H·F·McMurdie·Phase Diagrams for Ceramists[M]·3rd Ed·The American Ceramic Society Inc·

1974·

[2] Н. К. Воскресенская. Справочник по фазовости систем из безводных неорганических солей, Изд [М]. АН СССР, 1961.

[3] В. И. Псыпайко, И. А. Алехина, Н. А. Тасина. Диаграммы фазовости солевых систем Изд [М]. Москва: Металлургия, 1979.

[4] Nianyi Chen·Wencong Lu and Ruiliang Chen [J]·J·Alloy and Compounds, 1999, (289):120—131.

Phase Diagram of LiCl-NiCl₂ System

ZHANG Hong-li, FANG Jian-hui, YAN Li-cheng, CHEN Nian-yi
(Department of Chemistry, Shanghai University, 200436)

Abstract: The regularities and criterion of the formation of solid solutions for $AX \cdot BX_2$ -type of binary halide systems have been investigated by atomic parameter-pattern recognition method. The LiCl-NiCl₂ system is predicted to be the extensive solid solution. The results of computerized prediction for LiCl-NiCl₂ system accord with our own experimental results by DTA and X-ray analysis.

Keywords: Pattern recognition; Binary halide systems; Solid solution