

# 碳酸锶—碳酸钠系熔盐相图研究

孟民<sup>1</sup>, 邵开庆<sup>1</sup>, 陈念贻<sup>1</sup>, 曹广益<sup>2</sup>, 朱新坚<sup>2</sup>

(1. 上海大学化学系 熔盐化学研究室, 上海 200436;

2. 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200030)

**摘要:** 在碱金属碳酸盐熔盐中加入碳酸锶是抑制熔盐燃料电池中氧化镍阴极腐蚀的手段之一。研究含碳酸锶的碳酸盐熔盐系相平衡对碳酸盐熔盐燃料电池的电解质配方有参考价值。报道了用差热分析和目测法测量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—SrCO}_3$  系熔盐相图的结果。结果表明碳酸锶在碳酸钠中存在有限固溶度, 所形成的中间化合物  $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$  在  $758\text{ }^\circ\text{C}$  异分熔化。

**关键词:** 碳酸钠; 碳酸锶; 熔盐相图

中图分类号: O642.42      文献标识码: A      文章编号: 1008—858X(2002)04—0029—03

熔融碳酸盐燃料电池是一种有希望代替火力发电的清洁、高效的发电方式<sup>[1]</sup>。该技术在国际上已进入产业化阶段, 我国也已开始大规模研究。该技术以碳酸钠—碳酸锂为熔盐电解质基质, 加碱土金属碳酸盐以增加熔盐系的碱度, 抑制熔盐对氧化镍阴极的腐蚀<sup>[2]</sup>。系统研究有关的相图对于该技术的研究和实施有一定的参考价值。本工作即是这一研究的组成部分。

另一方面, 已知许多二价金属的二元含氧酸盐如碱土金属的硫酸盐, 钼酸盐, 钨酸盐与其相应的钠盐在相图中形成成分广泛的固溶体<sup>[3]</sup>。由于其由异价离子置换会产生大量离子空穴, 故多为离子超导体, 已用于制备气敏传感器材料。已知碳酸钠在高温时与硫酸钠形成连续固溶体, 可认为二者结构相似<sup>[4]</sup>。如果它也能和碱土金属的碳酸盐形成类似的广泛固溶体, 则因其抗还原体优于其他二元含氧酸盐, 估计可能成为中温固体电解质的燃料电池的电解质新材料。

本研究也是此种探索的组成部分。

## 1 实验方法与结果

所使用的试剂规格为分析纯的  $\text{SrCO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 在干燥箱中干燥后备用。同时采用差热分析和多温—目测法测定相图。差热分析采用北京光学仪器厂产的 WCT—1A 型微机差热天平, 用标准物分析纯的  $\text{In}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrCO}_3$  校准温度,  $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$  作为参比物, 升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , DTA 的量程为  $\pm 50\text{ mV}$ 。用 X—射线衍射作固相成分分析。

由于碳酸锶在常压下熔化时会分解。所以本工作仅测量了碳酸锶固相相变温度 ( $936\text{ }^\circ\text{C}$ ) 以下部分的相图。测定的相图表示于图 1。

差热分析表明:  $\text{SrCO}_3$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固相中有一定的固溶度。从碳酸钠—一侧液相线走向看, 其极限斜率也表明有固溶体形成。根据热力学的 Van't Hoff 方程, 可估计在  $841\text{ }^\circ\text{C}$  时平衡固相含  $\text{SrCO}_3$  的摩尔分数约 4%。这和差热分析所测得的固相线相当一致。

收稿日期: 2002—09—07

作者简介: 丁益民 (1965—), 女, 在读博士研究生, 副教授。主要从事熔盐化学与计算机化学研究。

将 1 : 1 的  $\text{SrCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  系的熔体冷却物做 X—射线衍射, 所测定的 X—射线衍射结果见表 1 所示, 其主要谱线与碳酸钠、碳酸锶的标准谱线均不相同, 表明已有中间化合物形成。

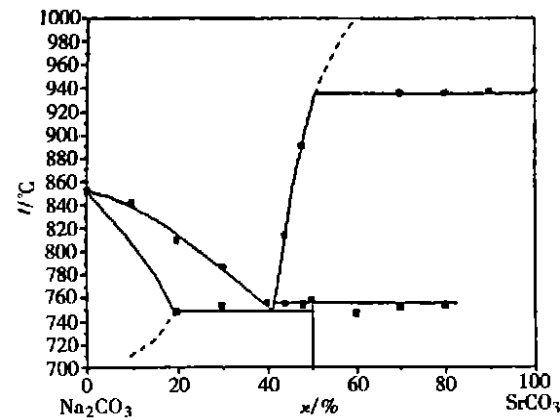


图 1  $\text{SrCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  相图

Fig. 1 Phase diagram of the  $\text{SrCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  system

表 1 有关样品的 X—射线衍射数据

Table 1 X—ray diffraction data for relevant samples

| 1 : 1 混合物<br>熔化冷后样品 |   | 碳酸锶<br>标准样品 |   | 碳酸钠<br>标准样品 |   |
|---------------------|---|-------------|---|-------------|---|
| d                   | I | d           | I | d           | I |
| 5. 18               | m | 3. 53       | s | 2. 61       | s |
| 3. 83               | w | 3. 43       | s | 2. 54       | s |
| 3. 12               | w | 2. 44       | m | 2. 36       | s |
| 3. 01               | s | 2. 04       | s | 2. 25       | m |
| 2. 96               | s |             |   | 1. 88       | s |
| 2. 89               | m |             |   | 1. 87       | m |
| 2. 83               | s |             |   | 1. 70       | m |
| 1. 94               | w |             |   |             |   |
| 1. 88               | w |             |   |             |   |
| 1. 61               | s |             |   |             |   |
| 1. 48               | m |             |   |             |   |
| 1. 42               | m |             |   |             |   |

## 2 讨 论

1 : 1 的  $\text{SrCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  系的熔体冷却物的 X—射线衍射结果表明: 碳酸钠和碳酸锶形成了 1 : 1 的中间化合物, 其化学式应为  $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ 。由差热分析结果表明: 该化合物于 758 °C 时异分熔化。碳酸锶一侧在 936 °C 处有一吸热峰, 该温度远低于碳酸锶的熔点, 可能系碳酸锶固体相变所致。

我们建立的熔盐相图智能数据库 (IM-SPDB) 需要总结不同价型的盐所组成的盐系形成广泛固溶体的规律, 所建立的数学模型可以预报在  $\text{SrCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  系的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  一侧会形成有限固溶区。本工作的结果可以认为是对我们计算机预报的一个验证。

## 参考文献:

[ 1 ] Molten Salt Committee of Japanese Electrochemical Society. Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell[ C] . Kyoto, 1982.

[ 2 ] K. Ota. Materials solubility for MCFC[ A] . Paper in “ Proceeding of Third International Conference on Molten Carbonate Fuel Cell”[ C] . 1997.

[ 3 ] E. M. Levine, et al. Phase Diagrams for Ceramists [ M] . The American Ceramic Society. 1965— 1997.

[ 4 ] O. Muller, R. Roy. The major ternary structural families[ J] . Springer— Verlag, Berlin, 1974, 25.

## On the Phase Diagram of $\text{SrCO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ System

DING Yi-min<sup>1</sup>, SHAO Kai-qing<sup>1</sup>, CHEN Nian-yi<sup>1</sup>, CAO Guang-yi<sup>2</sup>, ZHU Xin-jian<sup>2</sup>

(1. *Laboratory of Molten Salt Chemistry, Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China;*

2. *Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*)

**Abstract:** The addition of  $\text{SrCO}_3$  to the electrolyte of molten carbonate fuel cell is one of the methods for prevention of the corrosion of cathode of the fuel cell. SO that it is desirable to know the phase diagrams of  $\text{SrCO}_3$  with alkali carbonates. The measurement results indicate that this phase diagram exhibits a limited solid solution region on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  side, and form a 1:1 intermediate compound which melts incongruently at 758 °C.

**Key words:**  $\text{SrCO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Phase diagram

## 沉痛悼念高世扬院士

中国共产党党员、中国科学院院士、著名盐湖化学专家、中国科学院青海盐湖研究所研究员、《盐湖研究》主编高世扬同志因病医治无效, 于 2002 年 8 月 22 日 4 时在西安逝世, 享年 71 岁。

高世扬先生从事盐湖资源化学研究四十余年, 继承和发扬了盐湖化学, 是成盐元素无机化学学术带头人, 特别是在盐卤硼酸盐化学研究方面做出了突出贡献。

《盐湖研究》编辑部