

RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ (RE: La、Ce、Pr 和 Nd)

三元相图^①

邢献然 乔芝郁 郑朝贵^② 段淑贞

(北京大学)

摘 要

优化评估了 RECl₃-CaCl₂ (RE: La、Ce、Pr 和 Nd), RECl₃-MgCl₂ 和 CaCl₂-MgCl₂ 九个侧边二元系相图和热力学性质, 运用 Hillert 不对称模型, 以 MgCl₂ 为不对称组元计算了 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ 系列三元系相图, 并简要讨论了不对称组元的选取原则。

关键词: 稀土氯化物 熔盐 三元相图 相图计算

稀土氯化物熔盐相图的研究对熔盐电解制备稀土金属和新材料的开发及在高科技中的应用具有重要意义。由于稀土元素结构的特殊性, 稀土氯化物吸水性强, 且易水解生成氯氧化物, 使相图的实验工作带来诸多困难, 所以至今稀土氯化物三元相图被报道的不多。本文作为稀土氯化物熔盐相图系列研究成果之一, 主要报道用 CALPHAD 技术^[1]对 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ (RE: La、Ce、Pr 和 Nd) 系列相图进行研究的情况, 并绘制了该系列四个三元系相图。

1 二元相图及热力学性质的自相一致性分析

二元相图及热力学性质自相一致与否, 对三元相图计算精度影响很大。为此, 我们用文献[2, 3]中所报道的方法, 首先对组成 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ 系列三元系的所有侧边二元系进行自相一致的优化评估。纯组元的热力学性质、熔点、熔化焓和 ΔC_p 值选自文献[4], 由此推出的纯组元熔化自由能也一并列于表1。

CaCl₂-MgCl₂ 二元系^[5]相图为简单共晶体系, 由 EMF 法测定的 $^{\circ}G_m$ (1 098 K) 值和实验相图信息拟合得液相热力学性质列于表2, 计算相图与实验相图吻合较好。

RECl₃-CaCl₂ (RE: La、Ce、Pr 和 Nd) 系列二元相图均为简单共晶体系^[6-8], 利用各实验相图信息拟合得到相应的液相热力学性质列于表2, 计算相图与实验相图均取得较好的一致。

RECl₃-MgCl₂ 系列二元系均为简单共晶, 利用实验相图信息^[9-11]和文献[12]报道的热力学性质拟合到相应二元系的液相过剩 Gibbs 自由能(见表2)。

2 三元相图计算

由三个侧边二元系的性质预示三元系性质的计算模型, 至少要考虑以下两个因素, 其一: 保证计算结果的精度; 其二: 便于数学处理和计算机计算。对于熔盐体系, 由于熔体中粒子间相互作用比较复杂, 不少体系呈现不对称性, 对这类体系应选用不对称模型。至于不对称模型的不对称组元的选取, 大多数文献中^[13-15],

① 本课题属国家自然科学基金资助项目, 本文于 1992 年 12 月 16 日收到;

② 北京大学

表1 纯组元热力学性质

组 分	$T_{m,p}$ /°C	$\Delta H_{f,m}$ /J·mol ⁻¹	$\Delta G_f^0 = A + BT + CT^2 + DT \ln T + \frac{E}{T}$ /J·mol ⁻¹				
			A	B	$C \times 10^3$	D	$E \times 10^{-5}$
MgCl ₂	714	43 097	33 647.70	55.74	2.97	-13.39	-4.31
CaCl ₂	772	28 424	2 509	209.52	6.36	31.44	0
LaCl ₃	855	54 395	36 091.44	155.01	10.73	-28.33	0
CeCl ₃	817	53 558	10 104.63	317.14	6.80	-47.70	-2.51
PrCl ₃	786	50 629	26 862.02	281.61	23.85	-47.70	0
NdCl ₃	759	48 537	10 469.03	433.05	30.55	-68.41	0

表2 二元系液相过剩热力学性质表达式中的系数

系统	${}^LW_{ij}^E = x_{R,C_i} (1 - x_{R,C_i}) (A + B x_{R,C_i})$ /J·mol ⁻¹			
	${}^LW_{ij}^E$	x_{R,C_i}	A	B
LaCl ₃ -CaCl ₂	G_{ij}^E	LaCl ₃	-9 557	12 779.6
CeCl ₃ -CaCl ₂	G_{ij}^E	CeCl ₃	9 198	-29 668
PrCl ₃ -CaCl ₂	G_{ij}^E	PrCl ₃	-790	-5 345
NdCl ₃ -CaCl ₂	G_{ij}^E	NdCl ₃	-4 160	-2 478
LaCl ₃ -MgCl ₂	G_{ij}^E	LaCl ₃	8 879.00	-11 476.00
CeCl ₃ -MgCl ₂	G_{ij}^E	CeCl ₃	4 653.00	-1 882.00
PrCl ₃ -MgCl ₂	G_{ij}^E	PrCl ₃	3 968.00	-2 964.00
NdCl ₃ -MgCl ₂	G_{ij}^E	NdCl ₃	628.00	2 636.00
CaCl ₂ -MgCl ₂	G_{ij}^E	CaCl ₂	5 273	-4 010

仅根据各组元电荷的对称情况,选取不对称组元,作为近似结果它适用一些体系,但对大多数不对称体系计算结果欠理想,因为它单纯从离子电荷考虑,强调库伦力作用。而稀土熔体中粒子间的相互作用远非这么简单,应该用现代价键理论及量子力学来解释。

本文从热力学角度宏观上考虑,根据各侧边二元系偏离理想程度的大小,判断组元间相互作用程度强弱,从而选定不对称组元。我们曾对一组含稀土氯化物的三元系用各组元进行计算比较,并用实验值鉴定,证明了热力学准则的合理性^[5,16]。在 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂体系中,通过比较三元系各侧边二元系过剩自由能数值可知, MgCl₂-CaCl₂二元系与 RECl₃-MgCl₂二元系

相互作用程度相近,而与 RECl₃-CaCl₂相差较大,所以选定 MgCl₂为不对称组元,采用不对称的 Hillert 模型^[17]计算了各三元系的热力学性质。

2.1 三元相图计算

根据三元系的三个侧边二元系的优化热力学数据,运用 Hillert 模型选取 MgCl₂为不对称组元,预示三元系的液相热力学性质:

$$\begin{aligned}
 {}^E G_m^l = & \frac{x_B}{1-x_B} {}^E G_{AB}^l(x_A, 1-x_A) \\
 & + \frac{x_C}{1-x_A} {}^E G_{AC}^l(x_A, 1-x_A) \\
 & + \frac{x_B x_C}{V_{BC} V_{CB}} {}^E G_{BC}^l(V_{BC}, V_{CB})
 \end{aligned} \quad (1)$$

式中 ${}^E G_m^l$ 为 A-B-C 三元系的摩尔过剩 Gibbs 自

由能; ${}^iG_j^I$ 为 i - j 二元系的摩尔过剩 Gibbs 自由能; x_A, x_B, x_C 分别为三元系 A, B, C 三组元的摩尔分数, 其中

$$V_{BC} = \frac{(1 + x_B - x_C)}{2};$$

$$V_{CB} = \frac{(1 + x_C - x_B)}{2}$$

对于 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ 三元系, $A = \text{CaCl}_2, B = \text{MgCl}_2, C = \text{RECl}_3$ 。用标准方法^[18]可求得各组元的偏摩尔 Gibbs 自由能:

$${}^iG_j^I = {}^iG_m^I + (1 - x_i) \frac{\partial {}^iG_m^I}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial {}^iG_m^I}{\partial x_j} \quad (2)$$

式中 ${}^iG_j^I$ 为三元系 i 组元液相的偏摩尔过剩自由能; $i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3$ 。用标准方法(2)式计算各组元偏摩尔量 ${}^iG_j^I$, 从而根据相平衡原理, 分别计算三元系的初晶面、单变线和三元共晶点。

2.2 LaCl₃-CaCl₂-MgCl₂ 三元系

将各侧边二元系数数据代入(1)得:

$$\begin{aligned} {}^iG_m^I = & 3\,268x_Ax_B + 3\,141x_Bx_C - 3\,167x_Cx_A \\ & + 2\,005x_A^2x_B - 2\,005x_Ax_B^2 + 5\,738x_B^2x_C \\ & - 5\,738x_Bx_C^2 + 6\,390x_C^2x_A - 6\,390x_Cx_A^2 \\ & + 7\,743x_Ax_Bx_C \quad (\text{J/mol}) \quad (3) \end{aligned}$$

计算结果表明, 该体系简单三元系, 共晶点的温度和组成分别为 45.8 mol% CaCl₂, 35.0 mol% MgCl₂ 和 19.2 mol% LaCl₃ 及 582 °C (图1)。

2.3 CeCl₃-CaCl₂-MgCl₂ 三元系

根据相关侧边二元系热力学性质和方程(1)得三元系液相过剩热力学性质为:

$$\begin{aligned} {}^iG_m^I = & 3\,268x_Ax_B + 3\,712x_Bx_C - 5\,636x_Cx_A \\ & + 2\,005x_A^2x_B - 2\,005x_Ax_B^2 + 941x_B^2x_C \\ & - 941x_Bx_C^2 + 1\,4834x_C^2x_A - 1\,4834x_Cx_A^2 \\ & + 2\,946x_Ax_Bx_C \quad (\text{J/mol}) \quad (4) \end{aligned}$$

此体系是三元简单共晶体系, 其三元共晶点分别为 38.0 mol% CaCl₂, 35.5 mol% MgCl₂, 26.5 mol% CeCl₃, 577 °C (见图2)。

2.4 PrCl₃-CaCl₂-MgCl₂ 三元系

把表2中相关二元系热力学性质代入方程(1)则有:

$$\begin{aligned} {}^iG_m^I = & 3\,268x_Ax_B + 2\,486x_Bx_C - 3\,463x_Cx_A \\ & + 2\,005x_A^2x_B - 2\,005x_Ax_B^2 + 1\,482x_B^2x_C \end{aligned}$$

$$- 1\,482x_Bx_C^2 + 2\,673x_C^2x_A - 2\,673x_Cx_A^2 \quad (\text{J/mol}) \quad (5)$$

该体系亦为三元共晶, 计算相图与实验相图吻合较好^[19]。计算出的三元共晶点的温度和组成为: 41.5 mol% CaCl₂, 32.5 mol% MgCl₂, 26.0 mol% PrCl₃ 和 560 °C (见图3)。

2.5 NdCl₃-CaCl₂-MgCl₂ 三元系

结合三个侧边二元系的热力学性质和方程(1)可得到三元系液相热力学性质:

$$\begin{aligned} {}^iG_m^I = & 3\,268x_Ax_B + 1\,946x_Bx_C - 5\,399x_Cx_A \\ & + 2\,005x_A^2x_B - 2\,005x_Ax_B^2 + 1\,318x_B^2x_C \\ & - 1\,318x_Bx_C^2 - 1\,239x_C^2x_A + 1\,239x_Cx_A^2 \\ & + 687x_Ax_Bx_C \quad (\text{J/mol}) \quad (6) \end{aligned}$$

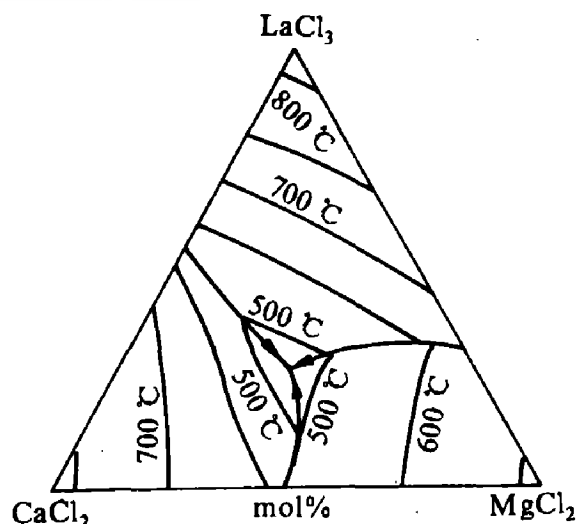
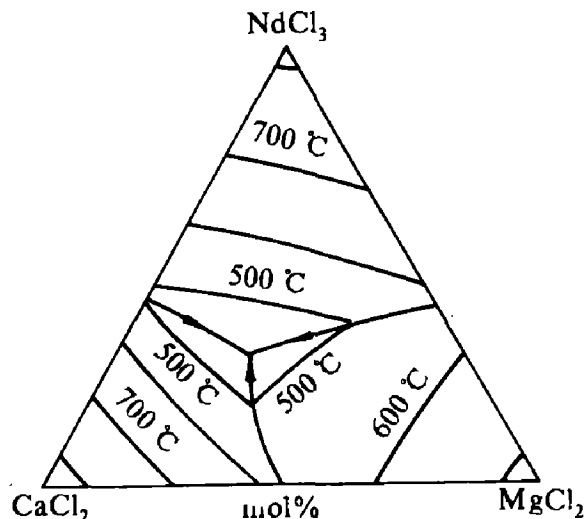
计算结果表明: 此体系为简单三元共晶, 共晶点为 44.0 mol% CaCl₂, 26.0 mol% MgCl₂, 30.0 mol% PrCl₃ 和 548 °C (见图4)。

3 讨 论

(1) 优化评估了九个侧边二元系相图热力学性质, 较成功地计算了 RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ 系列四个三元系相图, 研究结果对稀土熔盐电解制取稀土金属和稀土氯化物熔体结构的研究具有一定的实际应用和学术价值;

(2) RECl₃-CaCl₂-MgCl₂ 系列三元系都属简单共晶体系, 由于镧系收缩, 随着原子序数的递增, RE³⁺ 的半径逐渐减小, 极化能力逐渐增强, 共价成份随之增加。因此, 系列三元系从 La→Nd, 三元系共晶点的温度应呈递减趋势, 计算结果与理论分析一致;

(3) 在不对称组元选取中, 我们根据热力学准则选取, 即从能量不对称性考虑。在所研究的四个三元系中都以 MgCl₂ 为不对称组元, 这是由 MgCl₂ 的特殊性决定的。在纯 MgCl₂ 熔体中, 存在 Mg-Cl-Mg 桥键^[20], 当与 CaCl₂ 或 RECl₃ 形成二元熔体时, 由于要破坏原来的桥键, 一般要吸收能量, 使体系能量增加, 其贡献往往超过粒子间的库伦作用和扩散作用。其宏观反映通常是 MgCl₂-CaCl₂ 和 MgCl₂-RECl₃ 二元系均呈正偏差, 而 RECl₃-CaCl₂ 二元系在大部分成份

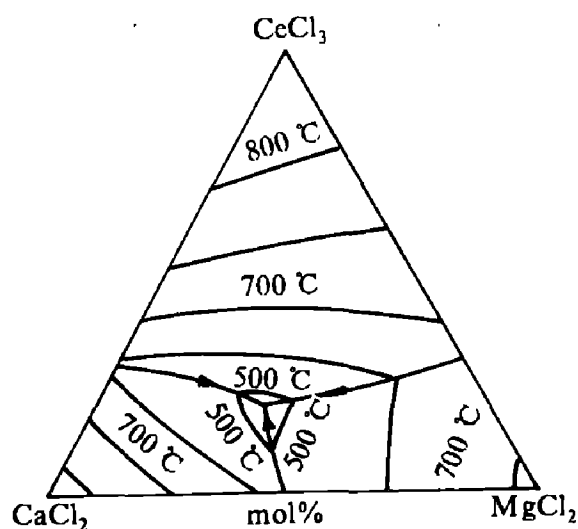
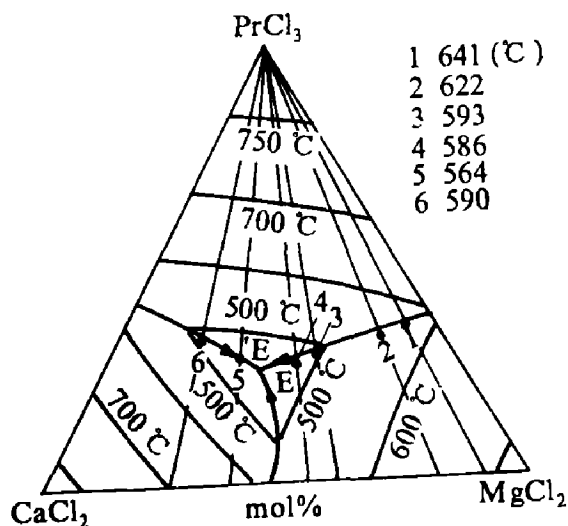
图1 LaCl₃-CaCl₂-MgCl₂三元相图图4 NdCl₃-CaCl₂-MgCl₂三元相图

范围内呈负偏差, 因而选取 MgCl₂ 为不对称组元是合理的。

参考文献

- 1 CALPHAD, the International Research Journal for Calculation of Phase Diagrams, Kaufman L. (ed), Cambridge, Massachusetts, USA, 1977-1992.
- 2 Qiao Z Y, Xing X R, Zheng C G and Duan S Z. Journal of the Rare Earth Society (English Edition), 1990, 8 (2): 92.
- 3 乔芝郁, 庄卫东, 苏勉曾. 中国科学(A辑), 1992, (2), 171.
- 4 Barin I, Knacke O and Kubasckewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substance (and suppliment), Springer-Verlag, N. Y. 1973, 1977.
- 5 Qiao Z Y, Xing X R, Zheng C G and Duan S. In: Proceedings of the Third China-Japan Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Beijing, Sept. 20-25, 1990, 110.
- 6 Морозов И С. Ж Н Х, Том 2 1975, Вып. 7. 1639-1642.
- 7 Коршунов Б Г, Морозов И С. Высших Учебных Заведений СССР ФІІМІЧЕСКАЯ ТЕФНОЛОГИЯ, 1960 3, 402-404.
- 8 Трионоав И И. Известия Высших Учебных Заведений, Заведенц Metallургия, 1983, 2, 61.
- 9 Vogel G and Schneider A. Inorg Nucl Chem Letters, 1972, 8, 513.
- 10 Сун Инъ-чжу, Морозов И С. Ж Н Х, 1956, 3, 1914, 8.
- 11 Щедова З Н. Известия Высших Учебных Заведений Цветная Metallургия, 1960 3, 109-111.
- 12 Austin S R, Matsushima T and Schneider A. Zeitschrift fur Allgemeine Chemie Band, 1970, 373, 133-147.
- 13 Lin P L, Pelton A D, Bate C W. J Am Cer Soc, 1978, 62

(下转29页)

图2 CeCl₃-CaCl₂-MgCl₂三元相图图3 PrCl₃-CaCl₂-MgCl₂三元相图

'E—计算共晶点(560 °C)

E—测得共晶点(546 °C)

●—测得液相偏移点

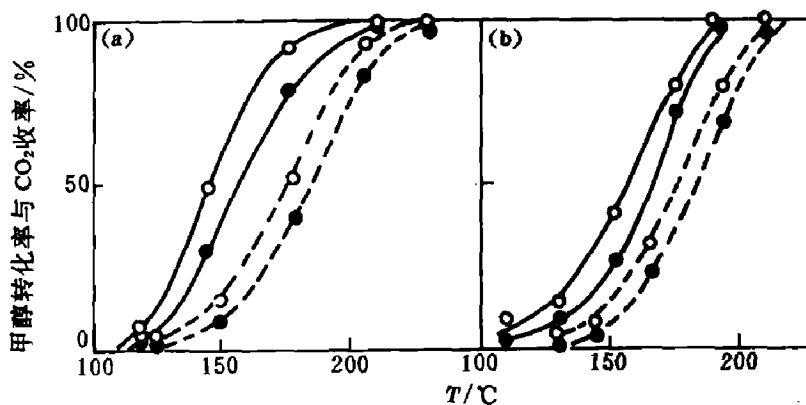


图6 甲醇的转化率、CO₂的收率与反应温度的关系

(a) 实线—8wt.-%Cu9.6wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂, 虚线—8wt.-%Cu9.6wt.-%MnO₂;

(b) 实线—12wt.-%Cu14.4wt.-%MnO₂10wt.-%CeO₂, 虚线—12wt.-%Cu14.4wt.-%MnO₂

○—甲醇的转化率; ●—CO₂的收率

氧恢复就显得很重要, 这就是含铈催化剂比不含铈催化剂在贫氧条件下具有更加优异的催化性能的可能原因之一。但是, 铈的加入量要适度, 过多将影响催化剂的活性, 因为氧化铈本身在 450 °C 以下并没有什么活性; 过少不能发挥其助催化作用。铈的另外一个作用可能是加强催化剂对反应物的吸附性能, 这在 CO+NO 反应中已经观察到^[9]。对其他的反应物要作进一步的研究。

参考文献

- 1 U. S. P. US 4 258 020; US 4 192 855.
- 2 Akakay I *et al.* J Chem Soc Faraday Trans I. 1987, 83(4), 1137.
- 3 Harrison B *et al.* Platinum Met Rev, 1986, 32(2), 73.
- 4 U. S. P. US 3 894 140.
- 5 卢冠忠, 汪仁. 催化学报, 1991, 12(1), 83; 1991, 12(4), 261.
- 6 Imamura S *et al.* IEC Prod Res Dev. 1985, 24, 75.
- 7 汪仁, 吴善良. 华东化工学院学报, 1984, (3), 297.
- 8 卢冠忠, 汪仁. 华东化工学院学报, 1991, 17(1), 43.
- 9 卢冠忠, 汪仁. 高等学校化学学报, 1992, 13(6), 819.
- 10 卢冠忠. 见: 第五届石油化工催化会议论文摘要汇编, 山东淄博, 中国石油化工学会, 1989, 117~118.
- 11 Ozkan U S *et al.* Ind Eng Chem Res. 1990, 29, 1136.
- 12 (7-8), 414.
- 14 Qiao Z Y, Sangster J and Pelton A D. CALPHAD, 1987, 11(4), 277.
- 15 Qiao Z Y, Mo W J, Wu S M, Zhu Y K and Hillert M. CALPHAD, 1985, 9(2), 143.
- 16 乔芝郁, 邢献然等. 北京科技大学学报, 1992, 14(6), 42.
- 17 Hillert M. CALPHAD, 1980, 4(4), 1.
- 18 Hillert M(著) 赖和怡, 刘国勋(译). 扩散和合金热力学. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- 19 郑朝贵, 刘红平, 乔芝郁, 叶于浦. 金属学报, 1990, 26(1), B68.
- 20 Papatheodorou G N *et al.* J Chem Phys, 1967, 47(6), 2014.

(上接 24 页)