

双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的合成与表征

龚 葵^{1,2}, 李法强^{1,3}, 贾国风^{1,3}, 彭正军^{1,3}, 白 彬^{3,4}, 樊 伟^{3,4}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 青海省低温锂离子电池工程技术研究中心, 青海 西宁 810001;

4. 青海绿草地新能源科技有限公司, 青海 西宁 810001)

摘 要:以三氟甲基磺酰氯为原料,经胺化、成盐、酸碱中和、复分解置换反应合成了无水双(三氟甲基磺酰)亚胺锂。通过研究温度、溶剂、反应时间、氨气通入速率等对反应产率的影响,优化了三氟甲基磺酰胺与双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的合成条件。得到三氟甲基磺酰胺的最优合成条件为以乙腈为溶剂,氨气通入速度为0.8 mL/min,反应时间为1 h,反应温度为-10~-5℃;双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的最优合成条件为反应时间3 h,反应温度-10~-5℃。利用FT-IR、¹³C-NMR和ICP对中间产物与最终产物进行了表征。双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的产率为72.65%。

关键词:双(三氟甲基磺酰)亚胺锂;锂离子电池;三氟甲基磺酰氯;置换反应

中图分类号:TQ152

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2015)04-0059-07

六氟磷酸锂(LiPF₆)是商业应用最广泛的电解质锂盐,其电导率较高,但在高温下容易分解,与少量的水反应可生成腐蚀性很强的HF,影响电池的电化学性能与安全性^[1-3]。双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)具有良好的电导率,对水稳定^[2,4],热稳定性高^[5],是极有可能替代LiPF₆的一种电解质锂盐^[6]。LiTFSI固体分子极易结合水分子,从正四面体结构转变为更稳定的正八面体结构,形成LiTFSI·H₂O^[7-8]。目前主要合成方法有,NH₃与CF₃SO₂F反应生成CF₃SO₂NH₂,在三乙胺为缚酸剂的条件下通入CF₃SO₂F反应得到(CF₃SO₂)₂NHEt₃,经硫酸酸化与氢氧化锂中和反应得到相应的碱金属盐。该工艺直接以气态CF₃SO₂F为原料,且有HF生成,对设备要求较高^[9];Kazuo等提出以液氨、三乙胺、CF₃SO₂Cl为原料,经反应后酸化,再与Li₂CO₃等发生中和反应,制得相应的碱金属盐^[10],该反应需要-60℃下进行,条件较为苛刻,不利于大规模生产。

由于以上反应过程中均有水生成,因此难以制得无水的双(三氟甲基磺酰)亚胺锂。本文以三氟甲基磺酰氯(CF₃SO₂Cl)为原料,改进了双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的制备工艺,避免了结合水的生成,制备过程简单,产率较高。

1 实 验

1.1 合 成

因为一步法合成的反应条件较为苛刻,对设备要求较高,本文采用多步法合成。首先合成三氟甲基磺酰胺,再进一步反应合成无水双(三氟甲基磺酰)亚胺钾。最后无水双(三氟甲基磺酰)亚胺钾与四氟硼酸锂置换合成无水双(三氟甲基磺酰)亚胺锂。其反应方程式如下。

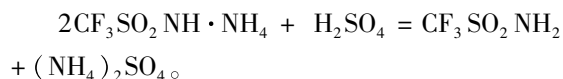
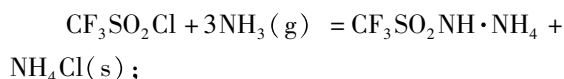
第一步,反应得到三氟甲基磺酰胺:

收稿日期:2015-04-02;修回日期:2015-04-08

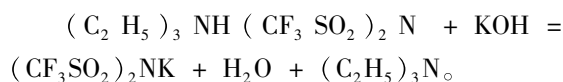
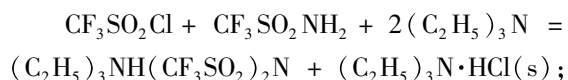
基金项目:青海省重大科技专项(2013-G-A2A-2)和青海省自然科学基金(2015-ZJ-935Q)资助

作者简介:龚 葵(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为物理化学及材料化学。

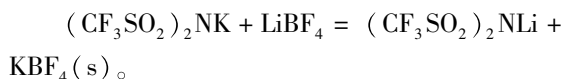
通信作者:李法强。Email:lithii@isl.ac.cn。



第二步,反应得到双(三氟甲基磺酰)亚胺钾:



第三步,用锂盐交换双(三氟甲基磺酰)亚胺钾生成双(三氟甲基磺酰)亚胺锂:



1) 三氟甲基磺酰胺的合成与提纯

以氮气为保护气体,将干燥的氨气通入装有三氟甲基磺酰氯的乙腈溶液中,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 1 h。反应结束后过滤、减压、蒸馏去除溶剂,得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{NH}_4$ 的白色固体。产物用适量去离子水溶解,加浓硫酸酸化,调节 pH 值为 1~2;用无水乙醚萃取 3 次,合并有机相,加无水硫酸镁干燥过夜,过滤、减压、蒸馏去溶剂,得到三氟甲基磺酰胺 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$) 的白色固体。

2) 双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的合成与提纯

在 $-10 \sim -5\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰盐浴下,缓慢搅拌,向三氟甲基磺酰氯的乙腈溶液中滴加含三氟甲基磺酰胺与三乙胺的乙腈溶液;滴加完毕后,继续搅拌反应 3 h,过滤、减压、蒸馏去除溶剂与三乙胺,得双(三氟甲基磺酰)亚胺三乙胺盐的粗产品。加氢氧化钾的水溶液,在常温下搅拌反应 1 h 后,减压去溶剂与三乙胺,得到双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的粗产品;产物用乙腈溶解,加无水硫酸镁干燥过夜,过滤、减压去除溶剂;用二氯甲烷洗涤产品 3 次, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,得淡黄色无水双(三氟甲基磺酰)亚胺钾 (KTFSI)。

3) 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的合成与提纯

在充满氩气的手套箱中,将双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的无水乙腈溶液,缓慢滴入四氟硼锂的无水乙腈溶液中,继续搅拌反应 6 h,静置过夜。用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ PVDF 微孔滤膜过滤,减

压除去溶剂。用异丙醚溶解固体混合物,异丙醚将与双(三氟甲基磺酰)亚胺锂形成摩尔比 1:1 的络合物,用微孔滤膜过滤,减压去溶剂得络合物。真空干燥络合物得双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI) 的白色固体。

1.2 产物的表征

使用傅里叶变换红外光谱 (Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪,美国热电公司) 定性分析所制备的中间产物与最终产物。利用核磁共振碳谱 (JNM-ECZ400S, 日本电子) 以及电感耦合等离子体发射光谱 (ICAP 6500 DUO, 美国热电公司) 分析中间产物与最终产物中杂质的含量。使用卡尔费休水分测定仪 (870, 瑞士万通) 测定合成的双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的水分含量。

2 结果与讨论

2.1 合成条件的优化

为了提高产率与反应效率,本实验对合成条件进行了优化与调整。

1) 三氟甲基磺酰胺的合成条件

在乙腈为溶剂,氨气通入速度为 0.8 mL/min ,反应时间为 1 h 的条件下,考察反应温度对反应产率的影响,结果见表 1。研究表明反应温度为 $-10 \sim -5\text{ }^\circ\text{C}$ 时,产率达到峰值,再降低温度基本不变。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 的合成受温度影响较大,这是因为 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 的沸点较低 ($29 \sim 32\text{ }^\circ\text{C}$),且性质活泼,温度高有副反应,因此本反应需在较低温度下进行。

表 1 温度对三氟磺酰胺产率的影响

Table 1 The influence of temperature on the yield of the Trifluorosulfonamide

温度/ $^\circ\text{C}$	产率/%	产物性状
5~10	64.3	黄色粘稠混合物
0~5	78.6	淡黄色固体
-5~0	92.8	白色固体
-10~-5	94.3	白色固体
-15~-10	94.4	白色固体

在氨气通入速度为 0.8 mL/min,反应时间为 1 h,反应温度为 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察不同溶剂对产率的影响,结果见表 2。研究表明,使用乙腈为溶剂时,产率最高。这是因为产物三氟甲基磺酰胺在乙腈中溶解度较大,并且反应产生的氯化铵在乙腈中溶解度很小,几乎完全析出。

表 2 溶剂对三氟磺酰胺产率的影响

Table 2 The influence of solvent on the yield of the Trifluorosulfonamide

溶 剂	产 率/%
乙腈	94.3
乙醚	78.5
异丙醚	92.8
二氯甲烷	75.5

在溶剂为乙腈,反应时间为 1 h,反应温度为 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察不同氨气通入速率对产率的影响,结果见表 3。研究表明,氨气通入速度为 0.8 mL/min 时,产率最高,再继续减少通入速率,产率基本不变。氨气通入量过大会使反应剧烈进行,且使三氟甲基磺酰氯来不及反应就随氨气流挥发出反应器,降低产率;氨气通入量过小影响反应的效率。

表 3 NH_3 通入速率对三氟磺酰胺产率的影响

Table 3 The influence of NH_3 access rate on the yield of the Trifluorosulfonamide

NH_3 通入速率/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	产 率/%
1.6	71.4
0.8	94.3
0.4	94.4
0.27	94.3

在溶剂为乙腈,氨气通入速度为 0.8 mL/min,反应温度为 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察反应时间对产率的影响,结果见表 4。研究表明,反应时间为 1 h 时产率达到峰值,继

续延长反应时间,产率基本保持不变。这说明反应进行 1 h 之后,反应基本达到平衡。

表 4 反应时间对三氟磺酰胺产率的影响

Table 4 The influence of reaction time on the yield of the Trifluorosulfonamide

反应时间/h	产 率/%
0.5	51.2
1	94.3
2	94.3
3	94.3

通过上述实验,得到三氟甲基磺酰胺的最优合成条件,溶剂为乙腈,氨气通入速度为 0.8 mL/min,反应时间 1 h,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2) 双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的合成条件

在反应时间为 3 h 的条件下,考察反应温度对产率的影响,结果见表 5。结果表明,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,产率达到峰值,继续降温对产率提高不大。因为温度对双(三氟甲基磺酰)亚胺三乙胺盐的合成影响较大,在温度高的时候会有副反应发生。

表 5 温度对双(三氟甲基磺酰)亚胺钾产率的影响

Table 5 The influence of tempreture on the yield of the Potassium bis(trifluoromethane sulfonylimide)

温 度/ $^{\circ}\text{C}$	产 率/%	产物性状
$5 \sim 10$	20.5	深棕色粘稠物
$0 \sim 5$	52.6	棕色粘稠物
$-5 \sim 0$	64.3	淡黄色固体
$-10 \sim -5$	80.7	淡黄色固体
$-15 \sim -10$	80.9	淡黄色固体

在反应温度为 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察反应时间对产率的影响,结果见表 6。研究表明,反应时间为 3 h 时,产率达到峰值,继续延长反应时间,产率基本保持不变。这说明反应 3 h 之后,反应基本达到平衡。

表 6 反应时间对双(三氟甲基磺酰)亚胺钾产率的影响

Table 6 The influence of tempreture on the yield of the Potassium bis(trifluoromethane sulfonylimide)

反应时间/h	产 率/%
1	53.2
2	64.4
3	80.1
4	80.3
5	79.6
6	80.1

通过上述实验,得到优化的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的合成条件为,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 3 h。

2.2 产物的表征

1) 傅立叶变换红外光谱分析

利用 FT-IR(傅立叶变换红外光谱)技术对所得的中间产物与最终产物的结构和纯度进行表征(KBr 压片法)。条件未优化前合成的黄色三氟磺酰胺固体的红外光谱如图 1 所示。由图 1 中可以观察到,在 3426.91 cm^{-1} 和 3145.49 cm^{-1} 处的 N-H 键的伸缩振动吸收峰; 1350.62 cm^{-1} 和 1329.76 cm^{-1} 处的 S-O 键的伸缩振动吸收峰; 1190.48 cm^{-1} 处的 C-F 键的不对称伸缩振动吸收峰,这都是三氟磺酰胺的特征吸收峰。还可以观察到有 1522 cm^{-1} 处的 C=C 骨架振动吸收峰、 1233 cm^{-1} 处 C-O 的伸缩振动吸收峰和 952 cm^{-1} 处的 C-O-C 伸缩振动吸收峰。说明合成出了三氟磺酰胺,但其中含有较多杂质。条件优化后合成的白色三氟磺酰胺固体的红外光谱如图 2 所示。其中能观察到上面提到的三氟磺酰胺的特征吸收峰,但杂质的峰都消失了,说明条件优化之后合成的三氟磺酰胺纯度更高。

条件未优化之前合成的棕色双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的红外光谱如图 3 所示。由图 3 可观察到, 1057.32 cm^{-1} 处的 S-N-S 键的伸缩振动吸收峰; 1351.11 cm^{-1} 和 1332.11 cm^{-1}

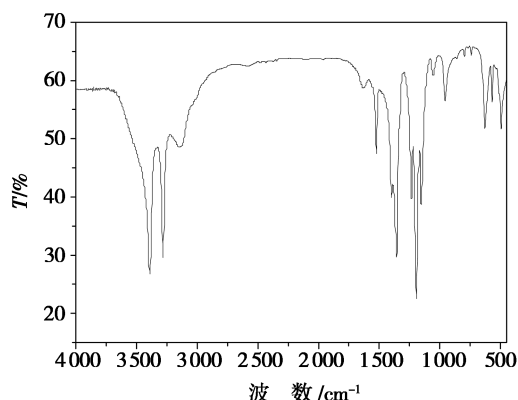


图 1 条件优化前合成的三氟磺酰胺的红外谱图

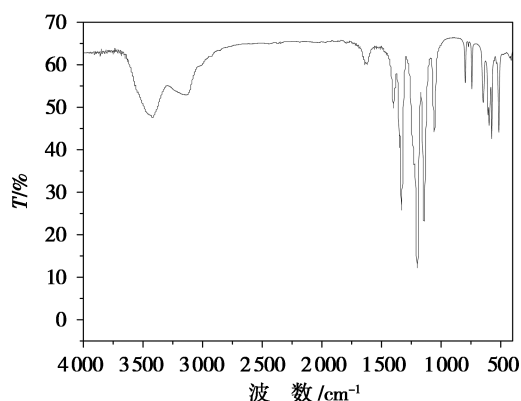
Fig 1 The infrared spectra of Trifluorosulfonamide before the synthesis conditions optimized

图 2 条件优化后合成的三氟磺酰胺的红外谱图

Fig 2 The infrared spectra of Trifluorosulfonamide after the synthesis conditions optimized

处的 S-O 键的伸缩振动吸收峰; 1197.78 cm^{-1} 处为 C-F 键的不对称伸缩振动吸收峰,这都是双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的特征吸收峰。还可以观察到 1395 cm^{-1} 处的叔丁基的伸缩振动吸收峰, 986 cm^{-1} 处的亚甲基的伸缩振动吸收峰。这表明合成了双(三氟甲基磺酰)亚胺钾,但是含有杂质。条件优化之后合成的淡黄色双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的红外光谱如图 4 所示,可以观察到上面提到的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的特征吸收峰,但杂质的峰都消失了,说明条件优化之后合成的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾纯度更高。

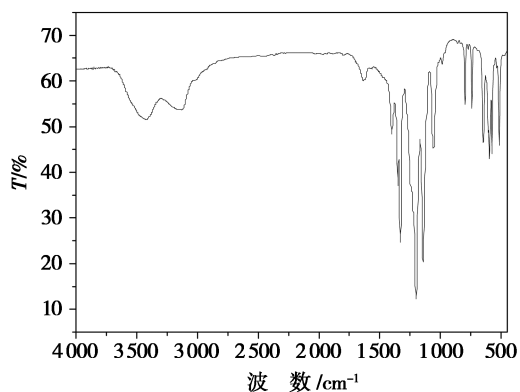


图3 条件优化前合成的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的红外谱图

Fig. 3 The infrared spectra of Potassium bis (trifluoromethane sulfonylimide) before the synthesis conditions optimized

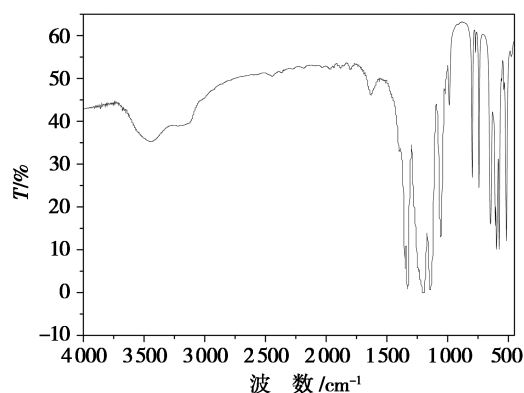


图4 条件优化后合成的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的红外谱图

Fig. 4 The infrared spectra of Potassium bis (trifluoromethane sulfonylimide) after the synthesis conditions optimized

双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的红外光谱如图5所示。从图5可观察到 $1\,055.76\text{ cm}^{-1}$ 处的S - N - S键的伸缩振动吸收峰; $1\,351.41\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,331.70\text{ cm}^{-1}$ 处的S - O键的伸缩振动吸收峰; $1\,201.15\text{ cm}^{-1}$ 处的C - F键的不对称伸缩振动吸收峰。表明成功合成出双(三氟甲基磺酰)亚胺锂。

2) 核磁共振碳谱分析

为了进一步确认优化条件后所得中间产物与最终产物的纯度,对中间产物与最终产物进行了核磁共振碳谱(^{13}C - NMR)的分析,所得

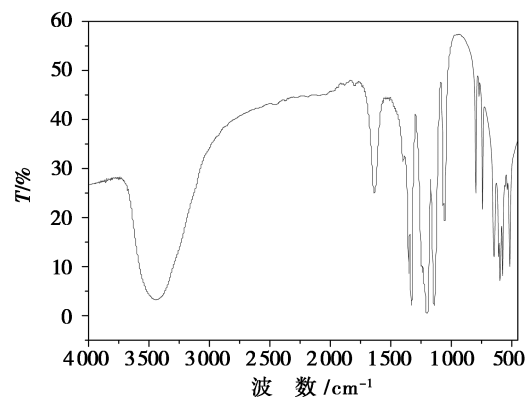


图5 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的红外谱图

Fig. 5 The infrared spectra of Lithium bis (trifluoromethane sulfonylimide)

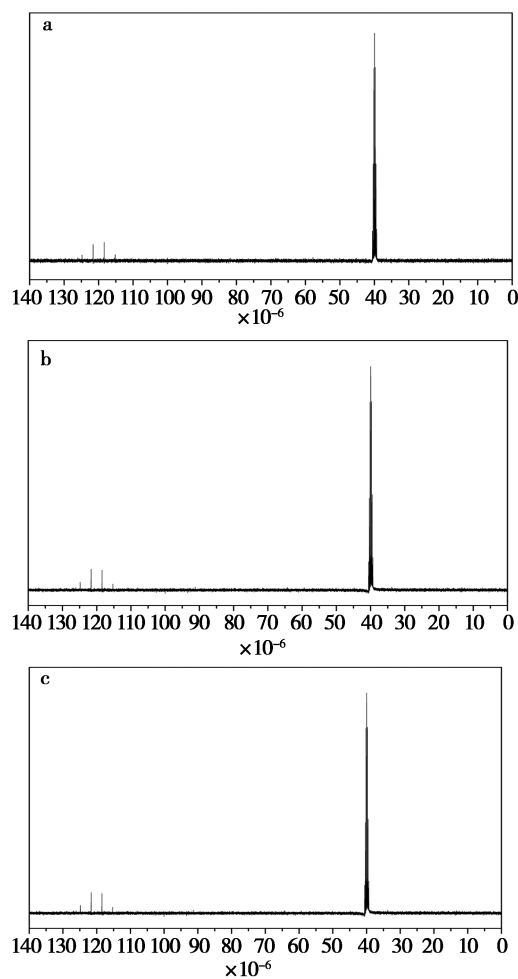


图6 a) 三氟磺酰胺、b) 双(三氟甲基磺酰)亚胺钾、c) 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的核磁共振碳谱

Fig. 6 The CNMR a) Trifluorosulfonamide; b) Potassium bis (trifluoromethane sulfonylimide) ; c) Lithium bis (trifluoromethane sulfonylimide)

谱图见图 6。以二甲基亚砜-d₆ (DMSO-d₆) 为氘代试剂。图 6a 为三氟磺酰胺的核磁共振碳谱,图 6b 为双(三氟甲基磺酰)亚胺钾的核磁共振碳谱,图 6c 为双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的核磁共振碳谱。可以看出,3 张谱图是十分类似的。这是因为这 3 种物质的含碳基团都只有三氟甲基(-CF₃),并且三氟甲基所处的化学环境也类似,因此它们的谱图十分接近。在 3 张谱图中都有在 $\delta = 124.8 \times 10^{-6} \sim 115.7 \times 10^{-6}$ 处三氟甲基分裂成的四重峰,且均未观察到明显的杂峰($\delta = 40 \times 10^{-6}$ 左右的峰为 DMSO-d₆ 的峰)。表明中间产物与最终产物的纯度较高。

3) 电感耦合等离子体发射光谱分析

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)可以测定样品中主要成分离子的含量和常见离子杂质的含量。将双(三氟甲基磺酰)亚胺钾与双(三氟甲基磺酰)亚胺锂配成一定浓度的水溶液,使用 ICP-OES 检测它们的离子含量。结果表明,合成的双(三氟甲基磺酰)亚胺钾中 K 离子含量 12.63%,接近理论值(12.25%);双(三氟甲基磺酰)亚胺锂中 Li 离子含量 2.43%,接近理论值(2.45%),K 离子含量为 560×10^{-6} ,B 离子含量为 214×10^{-6} 。结果表明,本实验所制备的双(三氟甲基磺酰)亚胺锂纯度较高。

4) 水分含量的分析

卡尔费休水分测定仪可以测定样品中的水分含量。在手套箱中取适量的双(三氟甲基磺酰)亚胺锂,溶于无水乙腈之中,测量溶液与无水乙腈的水分含量,两者相减即为双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的水分含量。检测结果表明,双(三氟甲基磺酰)亚胺锂的水分 5 次平均含量为 94.6×10^{-6} ,小于常规固体电解质的 100×10^{-6} 的要求。

3 结 论

本文以三氟磺酰氯为原料,与氨气反应合成了三氟磺酰胺,得到优化的合成条件,乙腈为溶剂,氨气通入速度 0.8 mL/min,反应时间 1 h,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。以三乙胺为缚酸

剂合成了双(三氟磺酰)亚胺盐,并优化了合成条件;较优的合成条件是,反应时间 3 h,反应温度 $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将双(三氟磺酰)亚胺盐与氢氧化钾反应后得到双(三氟甲基磺酰)亚胺钾,将该钾盐提纯后在手套箱中与 LiBF₄ 置换得到纯度高无水双(三氟甲基磺酰)亚胺锂,测得锂含量为 2.43%,接近理论值 2.45%,测得水含量小于 100×10^{-6} 。

以原料三氟磺酰氯计算,优化后的 LiTFSI 的产率为 72.65%,反应过程简单,条件适宜,原料易得,合成的样品纯度较高,可应用于 LiTFSI 的制备。

参考文献:

- [1] 赵卫娟,徐卫国. 锂离子二次电池电解质研究进展[J]. 有机氟工业, 2013, 1: 16-20.
- [2] Vanchiappan A, Joe G, Srinivasan M, *et al.* Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries [J]. Chem Eur, 2011, 17(51): 14326-14346.
- [3] Shieh D T, Hsieh P H, Yang M H. Effect of mixed LiBOB and LiPF₆ salts on electrochemical and thermal properties in LiMn₂O₄ batteries[J]. J. Power Sources, 2007, 174: 663-667.
- [4] 罗建志,王少波,杨献奎. 以 TFSI⁻ 为基的锂离子电池电解液的研究进展[J]. 电源技术, 2011, 35(11): 1444-1446.
- [5] Hagiwara R, Tamaki K, Kubota K, *et al.* Thermal properties of mixed alkali bis(trifluoromethylsulfonyl) amides[J]. J. Chem. Eng. Data, 2008, 53: 355-358.
- [6] Dahbi M, Ghamouss F, Tran-Van F, *et al.* Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage [J]. J. Power Sources, 2011, 196: 9743-9750.
- [7] Nowinski J L, Lightfoot P, Bruce P G. Structure of LiN(CF₃SO₂)₂, a novel salt for electrochemistry[J]. J Mater Chem, 1994, 4(10): 1579-1580.
- [8] Xue L X, Padgett C W, DesMarteau D D, *et al.* Synthesis and structures of alkali metal salts of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. Solid State Sci, 2002, 4(11-12): 1535-1545.
- [9] Foropoulos J, DesMarteau D D. Synthesis, properties, and reactions of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, (CF₃O₂)₂NH [J]. Inorg Chem, 1984, 23(23): 3720-3723.
- [10] Kazuo M, Masanao S. Production of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide compound; JP, 2000-086617, A[P]. 2000-03-28.

Synthesis and Characterization of Lithium bis (Trifluoromethane Sulfonylimide)

GONG Yan^{1,2}, LI Fa-qiang^{1,3}, JIA Guo-feng^{1,3}, PENG Zheng-jun^{1,3}, BAI Bin^{3,4}, FAN Wei^{3,4}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. Qinghai Low-Temperature Lithium Ion Battery Technology Engineering Research Center;

4. Qinghai Green Grass Energy & Technology Co. Ltd., Xining, 810001, China)

Abstract: Lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) was synthesized by amination reaction, salification reaction, acid-base neutralization reaction and metathesis reaction from trifluoromethanesulfonyl chloride. This work optimized the conditions of lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) synthesis by studying the influence of temperature, solvent, reaction time and flow rate of ammonia. The optimum synthesis conditions of trifluoromethanesulfonamide were using acetonitrile as solvent and ammonia flow rate of 0.8 mL/min at $-10 \sim -5$ °C for 1h. The optimum synthesis conditions of triethylamine bis(trifluoromethyl sulfonylimide) were at $-10 \sim -5$ °C for 3h. All products were characterized by FT-IR, ^{13}C -NMR and ICP. The total yield of lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) is 72.65%.

Key words: Lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide); Lithium ion battery; Trifluoromethanesulfonyl chloride; Metathesis reaction

(上接第 58 页)

Thermodynamics and Phase Equilibria of the Oil Field Brine with Sr System at 25 °C I. Sr, Na, K, Li//Cl-H₂O system

SUN Bai, SONG Peng-sheng, LI Wu, GUO Li-jiang

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: The Oil-field brines in Nanyishan area, in Qaidam basin, Qinghai are abundant liquid mineral resources with high concentrations of lithium, potassium, boron, iodine etc. Especially, extremely high content of strontium in these brines is unique in the world. Compositions of brines can mostly be presented by Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ -H₂O system. It is different from the classic sea water system, nitrate system, and ‘salt lake brine’ system. The phase equilibrium and solution thermodynamic properties of the system have been studied in our lab. The obtained new data with others in chemical literature were treated together to get parameters needed for Pitzer thermodynamic model of electrolyte solution. The predicted phase equilibrium of systems containing Sr^{2+} and Li^+ at 25 °C were made by using the model. Solubility data and phase diagrams were presented as an example to illustrate the applicability and reliability of the model.

Key words: Pitzer ion interaction model; Thermodynamics; Phase equilibrium; Oil-field brine; Strontium chloride