



KF-KBF₄ 熔盐结构的 Raman 光谱表征

胡宪伟, 李 博, 张 璇, 万 涛

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 利用 Raman 光谱法研究不同温度下的 KF-KBF₄ 熔盐的离子结构。结果表明: KF 摩尔分数为 0.1~0.7 的熔盐体系中, 存在 BF₆³⁻ 和 BF₄⁻ 两种络合离子团, 其中 BF₆³⁻ 的 ν_1 振动峰的 Raman 位移在 710 cm⁻¹ 附近。随着温度的增加, 各振动基团结构松散, 原子间的作用力变弱, 振动无序性增加。随着混合物中 KF 含量的增加, 由于 K⁺ 对络合离子团中 F⁻ 的吸引力和 B³⁺ 的排斥力的增加, 络合离子团的结构更加松散, 同时 BF₆³⁻ 的相对含量增加。获得了 BF₆³⁻ 和 BF₄⁻ 的 ν_1 振动对应的特征峰的强度比与温度的定量关系, 可以以此为依据进行熔盐体系中络合离子团浓度的计算。

关键词: Raman 光谱学; BF₆³⁻; KF-KBF₄ 熔盐; 离子结构; 络合离子团

文章编号: 1004-0609(2018)-10-2120-07

中图分类号: O645.4

文献标志码: A

在现代预焙槽电解铝工艺中, 以炭质材料做阴极, 这会造成两方面的不利影响, 首先, 阴极易受钠、电解质和铝液的侵蚀, 造成其破损, 影响电解槽寿命; 其次, 阴极炭块与电解质间的铝液层易受到电磁场的扰动, 这使得电解铝生产不稳定^[1-2]。为了取代碳阴极, 人们不断努力寻找新型材料^[3], TiB₂ 是目前被认为制备铝电解可湿润性阴极的首选材料^[4]。熔盐电化学沉积法是制备 TiB₂ 镀层的重要方法, 在该方法中, 常用以 KF-K₂TiF₆-KBF₄ 为基的电解质体系^[5-11]。

另外, 在 SHI 等^[12]进行的采用熔盐电解法制备 MgB₂ 镀层的研究中, 使用了 KF-KBF₄-MgF₂ 熔盐体系。

综上所述, KF-KBF₄ 熔盐是十分重要的基础熔盐; 而熔盐结构的研究具有重要的意义。首先, 电解质的物理化学性质是其离子结构的外在表征; 其次, 电极过程机理的研究与熔盐结构的研究密不可分; 再次, 熔盐与材料的作用机理研究也是以熔盐结构的研究为基础的。

20 世纪 70 年代初期, 就有研究者进行了碱金属氟硼酸盐的晶体和水溶液的结构研究^[13-16], 在他们的研究中, 使用的为 Raman 光谱法和红外光谱法。QUIST 等^[17]研究了熔融 NaBF₄ 和 8%NaF-92%NaBF₄(摩尔分数)的结构, 开创了熔融氟硼酸盐结构研究的新局面。BATE 等^[14]进行了碱金属氟硼酸盐系列熔盐的 Raman

光谱测定, 进一步确定了熔融氟硼酸盐的结构。PERELYGIN 等^[18]采用量子化学计算的方法, 研究了 Li⁺、Na⁺ 等碱金属阳离子与 BF₄⁻ 之间的作用规律及其对振动光谱的影响。LUTZ 等^[19]采用 Raman 光谱法和红外光谱法研究了 TiBF₄ 和 NH₄BF₄ 等的晶体结构特征。陈功^[20]研究了 KF-KBF₄ 体系在室温和 480 °C 熔融状态下的 Raman 光谱, 探讨了晶体和熔融结构的区别。

然而, 上述研究中, 极少涉及到 KF-KBF₄ 混合熔盐体系的结构研究。另外, 近年来, Raman 光谱在研究液体络合结构方面的理论与技术日益成熟, 特别是随着高温 Raman 光谱测试分析技术的进步^[21-22], Raman 光谱法在氟化物熔盐结构的研究中发挥了越来越重要的作用^[23-24]。基于上述分析, 本文作者将采用 Raman 光谱法对 KF-KBF₄ 熔盐的离子结构及其变化规律进行系统的研究。

1 实验

实验用所有药品为分析纯, 在 423 K 下干燥以去除附着水, 为了精确获得所需要的试样组成, 在 Mbraun MB200B 手套箱中称取 15 g 混合样品于玛瑙研钵中充分混合后, 置于石墨坩埚中进行预熔化。取

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474060); 中央高校基本科研业务费资助项目(N150204010, N162502002); 国家重点研发计划资助项目(2017 YFC0805100)

收稿日期: 2018-03-01; **修订日期:** 2018-07-22

通信作者: 胡宪伟, 副教授, 博士; 电话: 024-83682831; E-mail: huxw@smm.neu.edu.cn

0.1 g 样品进行 Raman 光谱测定。

使用 Spectra-Physics 公司的 177-G1205 型氦离子激光器产生波长为 488.97 nm 的激发光, 入射到样品上的功率约为 5 mW; 通过 Olympus 公司 50×0.50 显微镜观测试样; 使用 Horiba Jobin Yvon 公司 LabRAM HR800 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱测定, 积分时间 30 s, 积分次数两次, 狭缝宽度 300 μm, 扫描波数范围: 200~1000 cm⁻¹。

实验所用显微热台和样品池如图 1 所示。整个显微热台分为 4 部分, 其中紫铜热台盖与主体间用螺纹连接, 中间以透光性能良好的石英片以及密封圈密封; 热台主体分为两部分, 以螺纹连接, 以方便炉膛的安装; 带有伸腿的刚玉炉膛由垫片固定在热台内部, 炉膛外部有螺纹, 用于缠绕加热铂丝, 炉膛内部下方的内径较小, 用于放置盛样坩埚; 底座材质为铝, 其与热台主体间以紫铜支柱连接。

考虑到热台炉膛内的温度梯度, 事先测定炉膛内温度与输入功率之间的关系, 并通过测量 NaNO₃ 和 NaCl 的熔化温度来对该关系进行校正, 最后通过记录输入功率来进行温度的测定。LACASSAGNE 等^[25]进行 NMR 测定的加热池, 也使用了类似的温度测量方法。热台的测温精度为±5 °C。

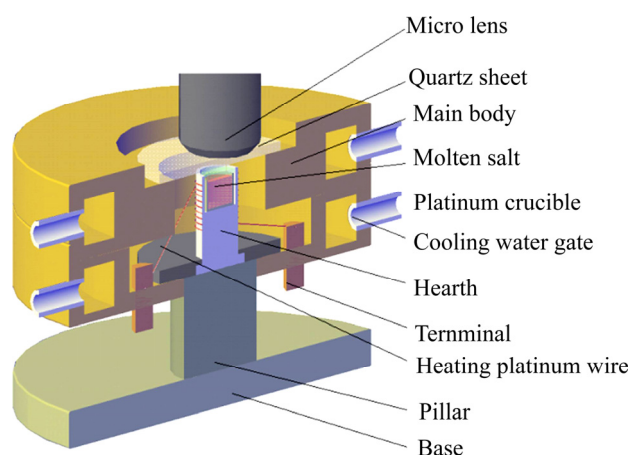


图 1 Raman 光谱测量用显微热台和样品池图示

Fig. 1 Schematic diagram of micro heating stage and sample cell for Raman spectra measurement.

2 结果与讨论

2.1 Raman 光谱测定结果及特征峰的归属

不同组成的 KF-KBF₄ 混合物在不同温度下的 Raman 光谱如图 2 所示, 对光谱进行了去基线和归一化处理。

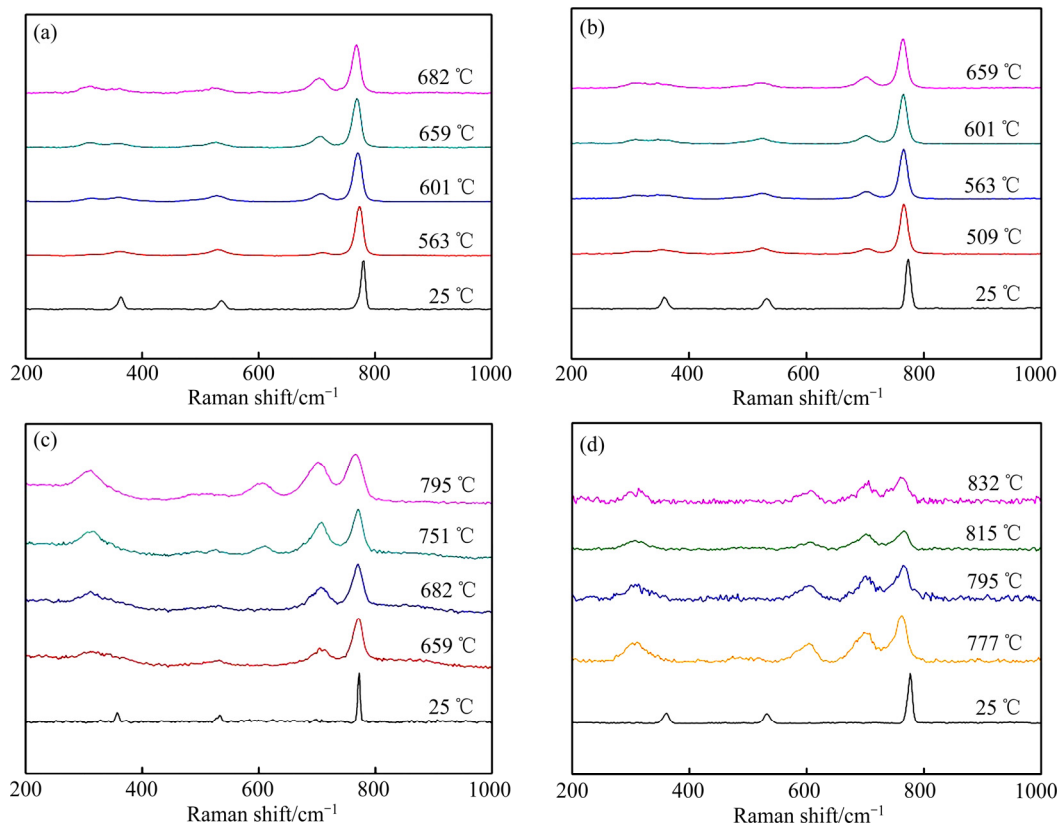


图 2 不同 KF 含量的 KF-KBF₄ 在不同温度下的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of KF-KBF₄ with different KF contents at different temperatures: (a) $x(\text{KF})=0.1$; (b) $x(\text{KF})=0.3$; (c) $x(\text{KF})=0.5$; (d) $x(\text{KF})=0.7$

观察图2所示的各 Raman 光谱图,发现不同组成的 KF-KBF₄在常温下有3个 Raman 特征峰,分别在 360、533 和 775 cm⁻¹附近,它们都是 KBF₄的特征 Raman 峰,分别对应于 BF₄⁻的 ν_2 、 ν_4 和 ν_1 特征峰^[13]。当混合物熔化后,3个特征峰的 Raman 位移明显降低,且随着温度的升高进一步红移,这是因为随着温度的升高,原子的热运动加强,原子间的作用力变弱的缘故;另外,当混合物熔化后,上述3个特征峰的半高宽都增加,这是结构体振动无序性增加的结果。

同时,观察图2所示的各 Raman 光谱图,发现当试样熔化后,位于 360 cm⁻¹处的 BF₄⁻的 ν_2 振动峰发生谱峰分裂,即在约为 313 cm⁻¹处,存在一个新的峰,且其强度随着试样初始组成中 KF 含量的增加而增大。QUIST 等^[17]在研究熔融 NaBF₄和 8%NaF-92%NaBF₄(摩尔分数)体系时,也观察到了类似的谱峰分裂现象,并将其归因于 BF₄⁻所处的各项异性环境和/或熔盐中 ν_2 振动与自由或受阻转动的相互作用,这又受阴离子相互作用的影响。

此外,观察图2所示的各 Raman 光谱图,还发现当混合物熔化后,在 710 cm⁻¹附近出现了一个新的特征峰;并且,对于含有高 KF 含量(摩尔分数 0.5、0.7)的混合物,在高温区 Raman 光谱中,在 605 cm⁻¹附近也出现了一个新的特征峰,这两个特征峰的相对强度随温度的升高而增加,随混合物初始组成中 KF 含量的增加而增加。QUIST 等^[17]测定的 NaBF₄和 8%NaF-92%NaBF₄(摩尔分数)熔盐体系的 Raman 光谱中,在 710~720 cm⁻¹处也存在一个峰,他认为,该峰是由氟化物熔盐试样与石英管反应生成的 SiF₄溶解于熔盐生成的 SiF₅⁻产生的,由于在本文的样品池设计中,并没有石英与熔盐发生实际接触,因此这种可能性不予考虑。另外,这两个峰与 BARNER 等^[26]研究所得的 B₂O₃F₆²⁻结构中 BF₃结构单元的对称伸缩振动引起的 Raman 特征峰,以及 B₃O₃F₆³⁻中 B₃O₃环的呼吸振动特征峰的 Raman 位移相接近,然而,在本文的研究中,所用的原料并不含有 O 元素,而且在我们所进行的常温样品的 Raman 光谱测量中,也并没有观察到其他的、可能与含 O 物质相对应的 Raman 特征峰,而在高温熔盐中,并不能溶解如此之多的 O 元素以形成前述的 B-O-F 络合离子团。通过以上分析,认为光谱中处于 710 cm⁻¹和 605 cm⁻¹附近的 Raman 特征峰并非由 B-O-F 络合离子团振动产生。

如前所述,在文献[26]中,处于 710 cm⁻¹附近的特征峰是由 B₂O₃F₆²⁻结构中 BF₃结构单元的振动所引起的,于是另一种可能的假设是熔盐中存在着类似结构的 B-F 络合离子团,其也包含 BF₃结构单元,那

么按照 B₂O₃F₆²⁻的结构形式,这种可能的络合离子团应为两个 BF₃通过一个 F⁻桥连,其化学式为 B₂F₇⁻,于是熔盐中存在如式(1)所示的平衡,



然而,如前所述,处于 710 cm⁻¹附近的特征峰的相对强度随着混合物中 KF 含量的增加而增大,而 Raman 特征峰的相对强度与其相对含量相关,如果该特征峰对应的为 B₂F₇⁻的振动,当混合物中 KF 含量增加,意味着引入熔盐中 F⁻的量增加,式(1)所示平衡左移, B₂F₇⁻的相对含量应该降低,这显然与实际不符。

经过前述分析,处于 710 cm⁻¹和 605 cm⁻¹附近的两个特征峰对应的振动基团的相对含量是随混合物初始组成中 KF 含量的增加而增加的,因此认为,这两个特征峰是由 B³⁺与相对于 BF₄⁻更多的 F⁻离子配位形成的结构体振动所引起的。以前的研究者^[27-33]发现,与 B 处于同一主族的 Al、Ga、In 等元素,都有六配位和/或五配位的络合氟化物离子团,其 ν_1 振动峰如表 1 所示。

表 1 五、六配位的第三主族金属氟化物络合离子团的 ν_1 特征峰的 Raman 位移

Table 1 Raman shift of ν_1 characteristic peak of group IIIA metal fluoride complex with five and six fluoride coordination

Complex	Raman shift of ν_1/cm^{-1}	Ref.
AlF ₆ ³⁻	~555	[27-29]
AlF ₆ ³⁻	515	[30]
AlF ₅ ²⁻	555	[30]
GaF ₆ ²⁻	535	[31]
GaF ₆ ³⁻	535	[32]
InF ₆ ³⁻	497	[32]
InF ₆ ³⁻	507	[33]

由表 1 可以发现,诸多文献都报道了第三主族金属的六氟络合离子团,而且,尽管关于 AlF₆³⁻的 ν_1 特征峰的 Raman 位移存在一些分歧,但是整体上来看,第三主族金属原子六氟络合离子团的 ν_1 特征峰的 Raman 位移随着金属元素原子序数的增加呈现减小的趋势,这种现象被称为“阳离子效应”^[30];只有 GIBLERT 等^[30]指认了五氟络合离子团的 Raman 特征峰。观察图2所示的 Raman 光谱,并考虑到处于 710 cm⁻¹和 605 cm⁻¹附近的特征峰的相对强度随混合物中 KF 含量的增加而增加这一规律,认为两个特征峰有以下两种可能的归属: 1) 处于 710 cm⁻¹的特征峰是由 BF₅²⁻振动引起的,而处于 605 cm⁻¹的特征峰则对应于

BF₆³⁻的振动; 2) 两个特征峰都是由 BF₆³⁻的振动所引起的, 但是对应于不同的振动模式, 从特征峰的强度来看, 处于 710 cm⁻¹ 的特征峰是该振动基团的主振动峰。振动基团的其他振动模式太弱或者被 Raman 光谱中其他峰所掩盖。

观察表 1 所示的各振动基团的 ν_1 特征峰数据, 只有 Al 的五氟配位的文献报道, 在该文献中, 关于六氟铝离子团的特征峰峰位, 与其他文献报道的同族金属的六氟离子团的对应特征峰的 Raman 位移并没有体现出“阳离子效应”。因此, 本文作者认可上述分析的第二种可能性。

2.2 Raman 特征峰参数拟合

按照文献[30]的方法, 使用 Gaussian 方程和 Lorentzian 方程加权求和的方法, 对图 2 所示的各光谱进行拟合, 可以得到相应的特征峰参数。

在图 2 所示的 Raman 光谱中, 由于每种组成熔盐的初晶温度不同, 因此选取了不同温度测试区间, 但是图中同样有相同的测试温度, 因此可以考察温度对特征峰参数的影响。拟合得到的图 2 中, BF₆³⁻和 BF₄⁻的 ν_1 特征峰 Raman 位移与混合物组成的关系分别如图 3(a)和(b)所示。

由图 3 可以看出, 除个别组成(KF 摩尔分数为 0.5)外, 从整体上来说, 两种离子团的 ν_1 特征峰的 Raman 位移随混合物组成中 KF 含量的增加而降低。这是由于熔盐中存在着十分活泼的 K⁺, 它不会与阴离子形成络合离子团, 但是, 会对形成络合离子团的离子产生作用力, 随着混合物组成中 KF 含量的增加, 由于 K⁺含量的增加, 其对络合离子团中 F⁻的吸引力和 B³⁺的排斥力会增加, 使得络合离子团的结构更加松散, 其对应的特征峰 Raman 位移降低。

将拟合得到的图 2 中, 处于 710 cm⁻¹ 附近与 775 cm⁻¹ 附近特征峰的强度比与温度的关系做图, 如图 4 所示。

由图 4 可见, 对于任何一种组成的 KF-KBF₄ 熔盐体系, 其 Raman 光谱中与 BF₆³⁻和 BF₄⁻的 ν_1 振动对应的特征峰的强度比随温度的增加而增加。随着混合物组成中 KF 含量的增加, 强度比随温度的增加率也基本呈增加的趋势。

如前所述, Raman 光谱的特征峰强度是与其对应的振动基团的含量相关的, 以两种振动基团的 Raman 特征峰强度比为基础, 在明晰两种振动基团散射系数比的前提下, 通过熔盐体系中的物质平衡, 可以计算两基团的浓度^[34]。然而, 振动基团散射系数比需要通过测定已知浓度的熔盐 Raman 光谱进行标定^[35], 但是

目前还没有关于 BF₆³⁻的文章报道, 因此还不能获得待测熔盐中 BF₆³⁻和 BF₄⁻的浓度, 但是本文所获得的关于两种振动基团 Raman 特征峰的强度比数据, 可以为计算二者的浓度奠定基础。

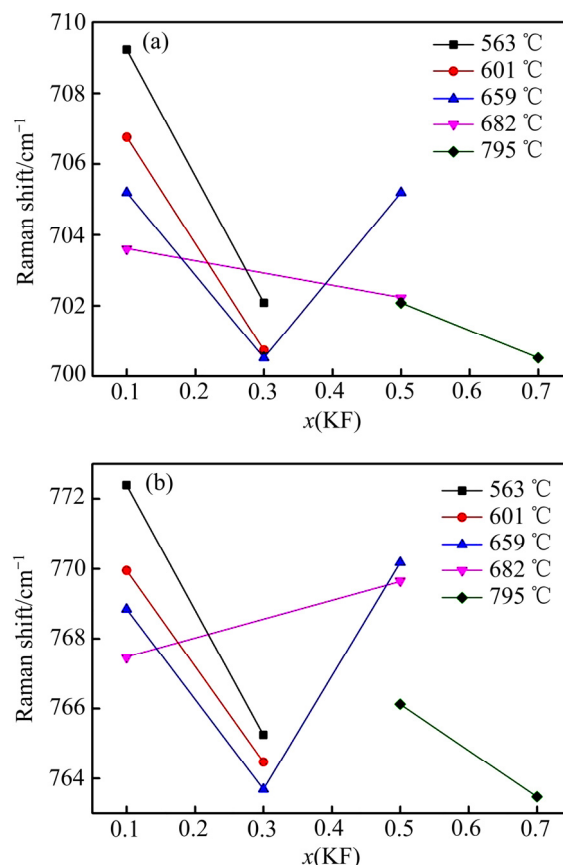


图 3 KF-KBF₄ 熔盐中络合离子团的 Raman 特征峰的 Raman 位移与混合物中 KF 摩尔分数的关系

Fig. 3 Relationship between Raman shift of Raman characteristic peak and molar fraction of KF in mixture of complexes in KF-KBF₄ molten salts: (a) BF₆³⁻; (b) BF₄⁻

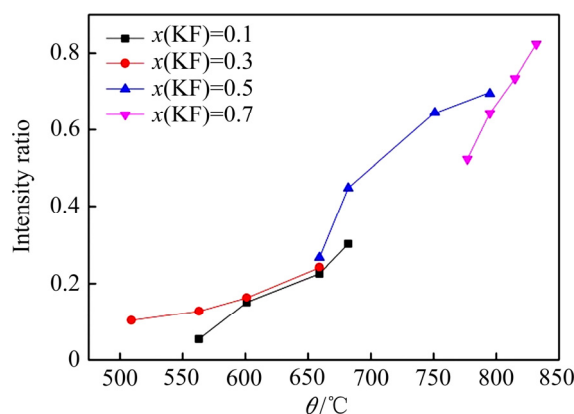


图 4 Raman 光谱中 710 cm⁻¹ 附近与 775 cm⁻¹ 附近峰的强度比

Fig. 4 Intensity ratio of Raman peak at about 710 cm⁻¹ to 775 cm⁻¹

3 结论

1) 在 KF 摩尔分数为 0.1~0.7 的熔盐体系中, 存在 BF_6^{3-} 和 BF_4^- 两种络合离子团; 其中 BF_6^{3-} 的 ν_1 振动峰的 Raman 位移在 710 cm^{-1} 附近; 在 605 cm^{-1} 附近, 存在 BF_6^{3-} 的另一个 Raman 特征峰。

2) 随着温度的增加, 各振动基团结构松散, 原子间的作用力变弱, 振动无序性增加; 随着混合物中 KF 含量的增加, 由于 K^+ 对络合离子团中 F^- 的吸引力和 B^{3+} 的排斥力的增加, 导致各络合离子团的结构更加松散。

3) 随着混合物中 KF 含量的增加, BF_6^{3-} 的相对含量增加。获得了 BF_6^{3-} 和 BF_4^- 的振动对应的特征峰的强度比与温度的定量关系, 可以以此为依据进行熔盐体系中络合离子团浓度的计算。

REFERENCES

- [1] 徐君莉, 石忠宁, 邱竹贤. 熔盐电镀制取铝电解用 TiB_2 惰性阴极[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(9): 873-875.
XU Jun-li, SHI Zhong-ning, QIU Zhu-xian. Preparation of TiB_2 inert cathode by electrodeposition process for aluminum electrolysis[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2004, 25(9): 873-875.
- [2] 唐慧鑫, 俞小花, 谢刚. 铝电解槽阴极 TiB_2 涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(S18): 203-205.
TANG Hui-xin, YU Xiao-hua, XIE Gang. Research progress of TiB_2 cathode coating in aluminium electrobath[J]. Materials Review, 2011, 25(S18): 203-205.
- [3] BILLEHAUG K, ØYE H A. Inert cathodes for aluminum electrolysis in Hall-Heroult cells- I [J]. Aluminum, 1980, 56(10): 642-648.
- [4] 李冰, 邱竹贤, 李军, 叶以富, 赵祖欣. 在石墨基体上电沉积 TiB_2 镀层的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 764-767.
LI Bing, QIU Zhu-xian, LI Jun, YE Yi-fu, ZHAO Zu-xin. Study on electrodeposition of TiB_2 coating on graphite substrate[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 764-767.
- [5] BROOKES H C, GIBSON P S, HILLS G J, NARAYAN N, WIGLEY D A. The electrochemistry of the boriding of ferrous metal surfaces[J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 1976, 54(1): 191-195.
- [6] MAKYTA M, MATIASOVSKY K, FELLNER P. Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts[J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(12): 1653-1657.
- [7] MAKYTA M, MATIASOVSKY K, TARANENKO V I. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts — I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 1989, 34(6): 861-866.
- [8] TARANENKO V I, ZARUTSKII I V, SHAPOVAL V I, MAKYTA M, MATIASOVSKY K. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts — II. Chloride-Fluoride electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(2): 263-268.
- [9] 石青荣, 段淑贞, 武世民. 氟化物熔盐中 B(III) 的电化学还原[J]. 北京科技大学学报, 1994, 16(6): 599-603.
SHI Qing-rong, DUAN Shu-zhen, WU Shi-min. Electrochemical reduction of B(III) in molten fluorides[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1994, 16(6): 599-603.
- [10] 班允刚, 杨少华, 阚洪敏, 王兆文. TiB_2 镀层制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(12): 1729-1732.
BAN Yun-gang, YANG Shao-hong, KAN Hong-min, WANG Zhao-wen. Preparation of TiB_2 coating and its corrosion resistance to electrolyte[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2007, 28(12): 1729-1732.
- [11] 李军, 李冰. 高择优取向 TiB_2 电沉积层的制备及其表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 832-835.
LI Jun, LI Bing. Preparation and characterization of highly preferred orientation TiB_2 coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(5): 832-835.
- [12] SHI Zhang-ning, LI Min, LI Lan-lan, GAO Bing-liang, HU Xian-wei, WANG Zhao-wen. Electrochemical behaviors of Mg^{2+} and B^{3+} deposition in fluoride molten salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1655-1659.
- [13] BATES J B, QUIST A S, BOYD G E. Infrared and Raman spectra of polycrystalline NaBF_4 [J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 54(1): 124-126.
- [14] BATES J B, QUIST A S. Vibrational spectra of solid and molten phases of the alkali metal tetrafluoroborates[J]. Spectrochimica Acta, 1975, 31(9): 1317-1327.
- [15] BONADEO H A, SILBERMAN E. The vibrational spectra of sodium, potassium and ammonium tetrafluoroborates[J]. Spectrochimica Acta, 1970, 26(12): 2337-2343.
- [16] QUIST A S, BATES J B, BOYD G E. Raman spectra of the high-temperature phase of polycrystalline NaBF_4 [J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(6): 2836-2838.
- [17] QUIST A S, BATES J B, BOYD G E. Raman spectra of molten NaBF_4 to $606\text{ }^\circ\text{C}$ and 8% NaF -92% NaBF_4 to $503\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 54(11): 4896-4901.
- [18] PERELYGIN I S, SHATOKIN S A, KARIMOVA N G.

- Regularities in vibrational spectra of the coordinated tetrafluoroborate ion[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1991, 55(6): 1220–1223.
- [19] LUTZ H D, HIMMRICH J, SCHMIDT M. Lattice vibration spectra. Part LXXXVI. Infrared and Raman spectra of baryte-type TiClO₄, TiBF₄, and NH₄BF₄ single crystals and of ¹¹B-enriched NH₄BF₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 241(1): 1–9.
- [20] 陈 功. 氟化物熔盐体系石墨阳极的电化学氟化与钝化机理[D]. 沈阳: 东北大学冶金学院, 2015: 62–63.
- CHEN Gong. Electrochemical fluorination and passivation mechanism of graphite anode in fluoride molten salts system[D]. Shenyang: School of Metallurgy, Northeastern University, 2015: 62–63.
- [21] 蒋国昌, 尤静林, 余丙鲲, 黄世萍. 高温 Raman 光谱测试技术进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(2): 206–209.
- JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, YU Bing-kun, HUANG Shi-ping. Developments of high temperature Raman spectroscopic techniques[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, 20(2): 206–209.
- [22] 陈 辉, 蒋国昌, 尤静林, 吴永全. 高温拉曼光谱技术的实现及应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(12): 2464–2467.
- CHEN Hui, JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, WU Yong-quan. High temperature Raman spectroscopy techniques and its applications[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(12): 2464–2467.
- [23] MALHERBE C, GILBERT B. Direct determination of the NaF/AlF₃ Molar ratio by Raman spectroscopy in NaF-AlF₃-CaF₂ melts at 1000 °C [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(18): 8669–8675.
- [24] VILLA-ALEMAN E, WELLONS M S. Characterization of uranium tetrafluoride (UF₄) with Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(7): 865–870.
- [25] LACASSAGNE V, BESSADA C, FLORIAN P, BOUVET S, OLLIVIER B, COUTURES J, MASSIOT D. Structure of high-temperature NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts: A multinuclear NMR study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(8): 1862–1868.
- [26] VON BARNER J H, ANDERSEN K B, BERG R W. Vibrational spectroscopic study on fluoroaluminoborate formation in fluoride melts: Indications of B₂O₆²⁻ and B₃O₃F²⁻[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 1999, 83(1/3): 141–151.
- [27] SOLOMONS C, CLARKE J H R, BOCKRIS J O M. Identification of the complex ions in liquid cryolite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(1): 445–449.
- [28] RATKJE S K, RYTTER E. Raman spectra of molten mixtures containing aluminum fluoride. I. The LiF-Li₃AlF₆ eutectic mixture[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(15): 1499–1502.
- [29] BROOKER M H. Raman study of the hexafluoroaluminate ion in solid and molten FLINAK[J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39(16): 3682–3689.
- [30] GILBERT B, MATERNE T. Reinvestigation of molten fluoroaluminate Raman spectra: The question of the existence of AlF₅²⁻ ions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1990, 44(2): 299–305.
- [31] IGNATEVA L N, SUROVTSEV N V, MERKULOV E B, BUZNIK V M. Structural features of glasses in the GaF₃-SnF₂ system[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 51(6): 1039–1043.
- [32] IGNATIEVA L N, POLISHCHUK S A, BOUZNİK V M. Quantum chemical and spectroscopic study of fluoride glasses[J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 1999, 19(1/2): 31–44.
- [33] ALMEIDA R M, PEREIRA J C, MESSADDEQ Y, AEGERTER M A. Vibrational spectra and structure of fluoroindate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 161(2): 105–108.
- [34] 胡宪伟, 王兆文, 陈广华, 路贵民, 崔建忠, 曹晓舟. 酸性 NaF-AlF₃熔盐离子结构的 Raman 光谱[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(10): 1914–1919.
- HU Xian-wei, WANG Zhao-wen, CHEN Guang-hua, LU Gui-min, CUI Jian-zhong, CAO Xiao-zhou. Raman spectra of ionic structure for acidic NaF-AlF₃ melts[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(10): 1914–1919.
- [35] HU X W, QU J Y, GAO B L, SHI Z N, LIU F G, WANG Z W. Raman spectroscopy and ionic structure of Na₃AlF₆-Al₂O₃ melts[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(2): 402–406.

Structure of molten KF-KBF₄: Raman spectra characterization

HU Xian-wei, LI Bo, ZHANG Xuan, WAN Tao

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The ionic structure of molten KF-KBF₄ at different temperatures was studied by Raman spectroscopy. The results show that two kinds of complex, BF₆³⁻ and BF₄⁻, are co-existed in the melts in which the molar fraction of KF is from 0.1 to 0.7, and ν_1 characteristic peak of BF₆³⁻ is located at about 710 cm⁻¹. Higher temperature leads to looser structure of the complexes, weaker interatomic force and more disorder vibration. With the increase of the molar fraction of KF in the mixture, the complexes become looser due to the increase of attraction force between K⁺ and F⁻ and repulsion force between K⁺ and B³⁺ in the complexes. Meanwhile, the relative content of BF₆³⁻ increases. The intensity ratio of ν_1 characteristic peak corresponding to BF₆³⁻ to BF₄⁻ is obtained, which lays a foundation for calculation of concentration of the complex in the melts.

Key words: Raman spectroscopy; BF₆³⁻; KF-KBF₄ molten salts; ionic structure; complex

Foundation item: Project(51474060) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (N150204010, N162502002) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China; Project(2017 YFC0805100) supported by the National Key R & D Program of China

Received date: 2018-03-01; **Accepted date:** 2018-07-22

Corresponding author: HU Xian-wei; Tel: +86-24-83682831; E-mail: huxw@smm.neu.edu.cn

(编辑 李艳红)