文章编号: 1004-0609(2008)10-1914-06

酸性NaF-AlF₃熔盐离子结构的Raman光谱

胡宪伟, 王兆文, 陈广华, 路贵民, 崔建忠, 曹晓舟

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要:采用紫外激光Raman光谱,在封闭样品池中研究不同分子比的酸性NaF-AlF₃熔盐的离子结构。结果表明:当电解质分子比为1时,熔盐中的铝氟离子团只以AlF₄的形式存在,而对于分子比大于1的酸性电解质,熔盐中 有AlF₄和AlF₆-两种铝氟离子团形式;随着温度的增加,AlF₆-离子团的"寿命"越来越短,而且AlF₆-特征波段 峰的峰位随分子比的增加而发生红移,温度对AlF₄的"寿命"影响不大。Raman光谱的定量分析表明,在测量的 熔盐配重分数区间内,温度对于熔盐中各离子摩尔分数的影响不大,而且F⁻含量很小,当NaF的配重摩尔分数为 0.60时,AlF₄的摩尔分数在 0.75 左右,AlF₆³⁻的摩尔分数仅约为 0.25;当NaF的配重摩尔分数增至 0.71 时,AlF₄ 的摩尔分数降为 0.25 左右,AlF₆³⁻增为约 0.75。

关键词: NaF-AlF₃熔盐;离子结构;铝氟离子团; Raman光谱 中图分类号: TF 821; O 657.37 文献标识码: A

Raman spectra of ionic structure for acidic NaF-AlF₃ melts

HU Xian-wei, WANG Zhao-wen, CHEN Guang-hua, LU Gui-min, CUI Jian-zhong, CAO Xiao-zhou

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The ionic structure of acidic NaF-AlF₃ melts with different cryolite ratios(CR) was studied in the sealed sample cell by UV laser Raman spectra. The results show that only one kind of Al-F complex ions— AlF_4^- exists in the melts with CR=1; However, two kinds of Al-F complex ions, AlF_4^- and AlF_6^{3-} exist in the acidic melts with CR more than 1. The "lifetime" of AlF_6^{3-} decreases increasing with temperature and the main Raman band wavenumber of AlF_6^{3-} shows red-shift with increasing CR values, but temperature has little effect on the "lifetime" of AlF_4^- . Quantitative analysis of measured Raman spectra results show that in the measuring temperature and weighted-in mole fraction range, temperature has little influence on the mole fraction of anions in the melts, and the content of F^- is low. The mole fraction of AlF_4^- is about 0.75 for the melts whose weighted-in mole fraction of NaF is 0.6, but that of AlF_6^{3-} is about 0.25. When the weighted-in mole fraction of NaF increases to 0.71, the mole fraction of AlF_4^- decreases to 0.25 while that of AlF_6^{3-} increases to 0.75.

Key words: NaF-AlF₃ melts; ionic structure; Al-F complex ions; Raman spectra

现代铝电解工业采用的电解质是冰晶石熔盐体 系,并为了改善其物理化学性能而调整其分子比,研 究该体系熔盐的离子结构是深入地理解其物理化学性 质及其变化规律,正确认识铝电解电极过程的基础。 长期以来,对于铝电解体系熔盐结构的研究一直没有 间断过。 Raman 光谱是一种比较直观的研究物质结构的方法,特别是近几十年来,随着激光技术的发展及其在 Raman 光谱上的应用,Raman 光谱技术发生飞跃性的 变化,但是铝电解体系熔盐的高温性,腐蚀性和挥发 性等特点,限制了 Raman 光谱法的应用,因此,在测 量过程中必须采取一些特殊的实验手段和设备克服这

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB210305);国家自然科学基金资助项目(50334030)

收稿日期: 2008-01-08; 修订日期: 2008-06-10

通讯作者: 胡宪伟,博士; 电话: 024-83680245; 传真: 024-83686464; E-mail: xianweih@126.com

些困难。最早采用Raman光谱法进行铝电解体系熔盐 结构的研究要追溯到 1968年,SOLOMAN等^[1]对于冰 晶石熔盐结构的研究;20世纪 70年代初期,又有 RATKJE和RAYYTER等^[2-3]进行了LiF-Li₃AlF₆熔盐体 系的Raman光谱研究;GILBERT和ROBERT等^[5-8]从 20世纪 70年代中期至本世纪初对铝电解体系熔盐 Raman光谱进行了系统研究,他们早期的研究集中于 MF-AlF₃(M代表碱金属)熔盐,而后在此基础上进行含 有添加剂的三元铝电解熔盐体系的研究^[9-13]。然而, 国内对于铝电解熔盐结构的研究方法主要为计算机模 拟法和热力学计算的方法^[14-16],采用Raman光谱法进 行铝电解系熔盐结构的详细研究还很少。

本文作者采用紫外激光Raman光谱仪配合封闭样 品池,对不同分子比的酸性NaF-AlF₃熔盐离子结构进 行研究,试图确定不同温度下,不同熔盐体系中的铝 氟离子团的种类、摩尔分数及其变化规律。

1 实验

1.1 实验仪器及测试条件

本次实验使用 HORIBA JOBIN YNON 公司的 HR800 UVRaman 谱仪, He-Cd 紫外 Raman 激发光, 采用 1350 型显微热台配以封闭样品池进行测谱,所用 样品池如图 1 所示:内径为 5 mm,高 6 mm,装有试 样的铂坩埚置于氧化铝炉膛中,铂坩埚与带有凹槽的 玻璃盖紧密配合,并在二者结合的外部封上一圈高温 水泥以防止试样挥发物溢出,氧化铝炉膛外缠有铂丝 进行加热,连有铂铑 10-铂热电偶的 TCW-32B 型控 温仪(上海国龙仪器仪表厂)对炉体温度进行控制。



图1 封闭样品池示意图

Fig.1 Schematic view of sealed sample cell: 1—Stainless steel lid; 2—Quartz lid; 3—Pt crucible; 4—Melts; 5—Al₂O₃ furnace; 6—Quartz ring; 7—Pt wire for heating; 8—Thermal couple

相对国外研究者使用的无窗样品池^[17-18],尽管封 闭式样品池在测定光路中所置的石英片会减弱测得的 Raman信号,然而这种样品池也有自己的优点:由于 在熔盐的Raman光谱测定中,所用的样品数量很少, 因此试样的不均匀挥发对其成分的影响就很大,采用 减少积分时间及积分次数的方法会降低所测光谱的质 量,但是如果使用敞开式的无窗试样池,进行同一试 样多温度的Raman测定时,即使减少积分时间及积分 次数,也会带来很大的实验误差;当使用封闭式样品 池时,由于挥发物质不会溢出,所以在相当长的时间 内,样品池的熔盐组成不会发生显著改变,这样就提 高了测量的准确性。

本实验中, Raman测谱的条件为: 激发波长 325 nm; 激光功率 18 mW; 狭缝宽度 200 µm; 积分时间 5 s; 积分次数 2 次; 扫描波数范围 200~800 cm⁻¹。

1.2 实验药品及处理

实验所用药品皆为分析纯,其中,氟化铝在1000 ℃,真空状态下进行升华脱水净化;其余药品皆在350 ℃下干燥12h。

由于 Raman 光谱测量中所用样品的数量很少(约0.1g),在熔盐混合物的测定中,为了保证所测试样的 准确组成,首先在一个较大的铂坩埚中称取约20g试 样进行预熔化,然后取冷却后的试样进行测定实验。

2 结果与讨论

2.1 熔盐中铝氟离子团的判定

不同分子比的酸性NaF-AlF₃熔盐在不同温度下的 Raman光谱如图 2 所示。

观察图 2(a)所示的Raman光谱可知,在 620 cm⁻¹和 320 cm⁻¹处,分别有 1 个强的和 1 个弱的Raman峰出现。 在NaF-AlF₃熔盐中,铝离子不可能以阳离子的形式存 在,对于分子比为 1 的NaF-AlF₃熔盐,由于原始熔盐 中的F⁻很少,考虑仅含有 1 个铝离子的各铝氟离子团, 认为熔盐中只含有惟一的铝氟离子团 AlF₄⁻,上述论断 与Gilbert所测Raman光谱^[5]相符,在他的KF-AlF₃熔盐 的Raman光谱测定中,也观察到了波数为 622 cm⁻¹和 322 cm⁻¹的Raman峰,同时观测到的在波数为 210 cm⁻¹ 和 760 cm⁻¹的弱Raman峰在图 2(a)中并未发现,认为 这是由于在本实验中Raman信号相对较弱及波数为 620 cm⁻¹的Raman峰太强而使得其它两个弱峰不能被 分辨出所致。

AlF₄离子团的四面体结构可以合理地解释上



图 2 不同分子比的酸性NaF-AlF3熔盐在不同温度下的Raman光谱

Fig.2 Raman spectra of acidic NaF-AlF₃ melts with different CRs at different temperatures: (a) CR=1; (b) CR=1.5; (c) CR=2; (d) CR=2.5

述的Raman波段,其对称群为T_d,620 cm⁻¹波数处的峰 属于A₁振动,322 cm⁻¹波数处的峰属于F₂振动,未发 现的波数为210 cm⁻¹和760 cm⁻¹的峰分别属于E振动 和F₁振动。

四面体结构的 AIF₄ 离子团的各个振动对应的峰 位确定以后,就可以以此为基础,进一步分析不同分 子比的NaF-AIF₃熔盐中的铝氟离子团的存在形式。

观察图 2(b)~(d)中的所测Raman光谱发现,对于分子比小于 3 的酸性电解质来说,在波数为 620 cm⁻¹附近,确实存在 1 个Raman波段,可以定性说明,在酸性NaF-AlF₃熔盐中,存在AlF₄离子团;而在图 2(b)~(d) 所示的各Raman光谱中,在波数为 545~560 cm⁻¹可以观察到 1 个很强的Raman峰,关于这个峰所对应的铝氟离子团类型,学术界存有争议,RATKJE等^[2-3]认为,这个振动峰对应的为 AlF₆³⁻离子团,这与冰晶石晶体中 AlF₆³⁻ 正八面体的振动波数相一致;然而GILBERT

等^[6]认为,这个峰对应的为 AIF_5^{2-} 离子团,在他得到 的分子比大于 1 的酸性NaF-AIF₃熔盐Raman光谱中, 在波数 515 cm⁻¹附近还存在有 1 个峰,对应 AIF_6^{3-} 离 子团,然而在本工作所测的Raman光谱中,在波数 515 cm⁻¹附近,并没有观测到有Raman峰出现,因此,本 文作者同意RATKJE等的观点,认为在分子比大于 1 的酸性NaF-AIF₃熔盐中,只存在 AIF_4^- 和 AIF_6^{3-} 两种铝 氟离子团。通过对比图 2(b)~(d)中的各Raman光谱还可 以发现,随着分子比的升高, AIF_4^- 离子团所对应的特 征峰与 AIF_6^{3-} 离子团对应特征峰强度比是逐渐减小 的,这定性表明随着初始熔盐中氟化铝配重摩尔分数 的增加,熔盐中 AIF_4^- 离子团摩尔分数增加,而 AIF_6^{3-} 离子团的摩尔分数减小。

2.2 Raman 光谱的定量分析

要想获得更详尽的关于离子团振动及变化规律的

信息,以及对待测熔盐进行定量研究,了解各离子团 的摩尔分数随温度和熔盐组成的变化规律,需要对所 得到的Raman光谱进行解谱,获得离子团主要振动 Raman峰的准确Raman位移,半高宽,及光谱中各个 峰的强度比。解谱需要图像预处理和拟合两个步骤, 图像预处理主要是指去基线操作,目的是去除炉体的 黑体辐射的影响;对于光谱拟合来说,通常可以使用 Gaussian曲线和Lorentzian曲线,许多研究者认为,最 好的拟合方式是Gaussian公式和Lorentzian公式的加权 和^[7]。使用Labspec软件中的"Peak searching and fitting" 功能可以实现Raman光谱拟合。

对图 2 所示的Raman光谱进行拟合,在后续的定量分析中,以离子团的信号最强峰作为比较,将解谱 所得的铝氟离子团振动所对应的Raman最强峰各参数 列于表 1。表中,*I*₆/*I*₄代表 AlF³⁻₆和 AlF⁴离子团对应最 强峰的强度比。

表 1 不同温度下酸性NaF-AlF₃熔盐中铝氟离子团对应 Raman峰各参数

 Table 1
 Raman peak parameters of Al-F complex ions in acidic NaF-AlF₃ melts at different temperatures

CR	Temperature/°C	Wave number /cm ⁻¹	Bandwidth at half height/cm	I_{6}/I_{4}
1.0	942	617.34	36.60	-
	981	617.46	35.37	_
	1 024	616.55	35.45	-
1.5	942	623.27	35.51	0.69
		558.27	86.82	
	981	621.80	37.28	0.69
		557.60	87.63	
	1 024	621.09	34.42	0.68
		554.92	93.66	
2.0	942	618.55	38.71	2.17
		548.31	80.97	
	981	618.66	37.15	2.09
		545.80	87.59	
	1 024	619.16	37.13	2.00
		551.97	88.67	
2.5	942	618.00	38.05	6.27
		543.77	72.71	
	981	621.86	39.93	6.21
		544.99	82.19	
	1 024	625.92	34.28	6.11
		549.81	92.11	

由表 1 可知,酸性NaF-AlF₃熔盐中,AlF₄离子团 所对应的Raman峰的半高宽在不同温度时变化不太 大,这说明温度对 AlF₄ 的"寿命"影响不大;同时 AlF₆³⁻离子团对应特征峰的半高宽随温度呈增加的趋 势,说明,随着温度的升高,AlF₆³⁻离子团的"寿命" 越来越短,还观察到 AlF₆³⁻特征波段峰的峰位随分子 比的增加而发生红移,认为这是随着熔盐Na⁺的增加, 对于 AlF₆³⁻离子团引力增加的缘故。

如上所述,在分子比大于1的酸性NaF-AlF₃熔盐 中,存在的阴离子或阴离子团有AlF₆³⁻,AlF₄和F⁻ 3种,那么根据熔盐中的物质及电荷平衡,可以得到

$$n^{0}(\text{NaF}) = n_{1} + n_{4} + 3n_{6} \tag{1}$$

$$n^{0}(AIF_{3}) = n_{4} + n_{6}$$
⁽²⁾

式中 $n^{0}(NaF), n^{0}(AlF3)$ 分别为电解质初始组成中NaF 和AlF₃的摩尔数; $n_{1}, n_{4} \pi n_{6}$ 分别为熔盐中F⁻, AlF₄⁻ 和 AlF₆³⁻ 的摩尔数。

对于1 mol 的熔融混合物来说,有

$$n^{0}(\text{NaF}) = x^{0}(\text{NaF})$$
(3)

$$n^{0}(\mathrm{AlF}_{3}) = x^{0}(\mathrm{AlF}_{3}) \tag{4}$$

式中 $x^{0}(NaF), x^{0}(AlF3)$ 分别为电解质初始组成中NaF 和AlF₃的摩尔分数。

于是有

$$n_1 + n_4 + 3n_6 = x^0 (\text{NaF}) \tag{5}$$

$$n_4 + n_6 = x^0 (\text{AlF}_3) \tag{6}$$

对所得 Raman 光谱拟合得到离子团对应谱峰强 度之比,是与熔盐中离子团的相对含量相关的,即

$$I = k \frac{n_6}{n_4} \tag{7}$$

式中 I为 AIF₆³⁻和 AIF₄ 离子团对应Raman峰最高值 强度之比,k为 AIF₆³⁻和 AIF₄ 离子团的散射系数之比, 在定量计算中,k的值取 2.1^[5]。

于是,将式(5)~(7)联立,就可以求得 1 mol分子比 分别为 1.5, 2.0, 2.5 的NaF-AlF₃熔盐中F⁻, AlF₄⁻和 AlF₆³⁻在不同温度的摩尔数,进而可以求出各阴离子 的摩尔分数。

不同温度下的 3 种离子的摩尔分数与初始熔盐组成的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,温度对于熔盐中各离子摩尔分数的影响不大,这也可以从 Raman 光谱中 AlF₄⁻和 AlF₆⁵⁻ 对应峰强度比随温度变化不大 判断得出;在测量的温度及熔盐配重摩尔分数区间内,







Fig.3 Relationships between anionic mole fractions of melts and electrolyte composition: (a) 942 $^{\circ}$ C; (b) 981 $^{\circ}$ C; (c) 1 024 $^{\circ}$ C

F⁻的量都很小,AlF₄⁻的摩尔分数随着电解质NaF的配 重摩尔分数的增加而减小,而AlF₆³⁻的摩尔分数随之 增加,当NaF的配重摩尔分数为0.6时,AlF₄⁻的摩尔 分数在0.75 左右,而AlF₆³⁻摩尔分数仅为0.25 左右, 当NaF的配重摩尔分数增至0.71时,AlF₄⁻的摩尔分数 降为0.25 左右,而AlF₆³⁻摩尔分数却增为约0.75。

3 结论

 在分子比为1的NaF-AlF₃熔盐中,络合离子团 以AlF₄的形式存在,其对称伸缩振动峰值出现在波数 为620 cm⁻¹附近。

2) 对于分子比大于 1 的酸性NaF-AlF₃熔盐,体系 中存在有 AlF₄ 和 AlF₆³⁻ 两种铝氟离子团。随着温度的 增加,AlF₆³⁻离子团的"寿命"越来越短;温度对 AlF₄ 的"寿命"影响不大;AlF₆³⁻特征波段峰的峰位随分 子比的增加而发生红移。

3) 温度对于熔盐中各离子摩尔分数的影响不大;

在测量的温度及熔盐配重分数区间内,F⁻含量都很小,AlF₄⁻ 的摩尔分数随着电解质NaF的配重摩尔分数的 增加而减小,而AlF₆³⁻ 的摩尔分数随之增加,当NaF 的配重摩尔分数为 0.6 时,AlF₄⁻ 的摩尔分数在 0.75 左右,而AlF₆³⁻ 摩尔分数仅为 0.25 左右,当NaF的配 重摩尔分数增至 0.71 时,AlF₄⁻ 的摩尔分数降为 0.25 左右,而AlF₆³⁻ 的摩尔分数却增为约 0.75。

REFERENCES

- SOLOMON C, CLARKE J H, BOCKBIS J O. Identification of compoex ions in liquid cryolite[J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 49(1): 445–449.
- [2] 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.
- [3] RYTTER E, RATKJE S K. Raman specrta of molten mixtures containing aluminium fluoride II: Dissociation of AlF₆³⁻[J]. Acta Chemia Scandinavica A, 1975, 29(5): 565–566.

- [4] GILBERT B, MAMANTOV G. Raman spectrum of AlF₄⁻ ion in molten fluorides[J]. Inorganic & Nuclear Chemistry Letters, 1974, 10(12): 1123–1129.
- [5] GILBERT B, MAMANTOV G. Raman spectra of aluminum fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures[J]. The Journal of Chemical Physics, 1975, 3(2): 950–955.
- [6] GILBERT B, MATERNE T. Reinvestigation of molten fluoroaluminiate Raman spectra: the question of the existence of AlF_5^{2-} ions[J]. Applied Spectroscopy, 1990, 44(2): 299–305.
- TIXHON E, ROBERT E, GILBERT B. Molten KF-AlF₃ system: A study by Raman spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1994, 12(48): 1477–1482.
- [8] ROBERT E, OLSEN J E, GILBERT B, et al. Structure and thermodynamics of potassium fluoride-aluminium fluoride melts. Raman spectroscopic and vapour pressure studies[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1997, 51: 379-386.
- [9] GILBERT B, ROBERT E, TIXHON E, et al. Acid-base properties of cryolite based melts with CaF₂, MgF₂ and Al₂O₃ additions: A comparison between Raman and vapor pressure measurements[C]// EVANS J. Light Metals 1995. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1995, 181–194.
- [10] ROBERT E, OLSEN J E, DANEK V, et al. Structure and thermodynamics of alkali fluoride-alumina melts: Vapor pressure, solubility and Raman spectroscopic studies[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(46): 9447–9457.
- [11] GILBERT B, MAMANTOV G Raman spectrum of Al₂O₃ solutions in molten cryolite and other aluminum fluoride containing melts[J]. Inorgic & Nuclear Chemistry Letters, 1976,

12:415-424.

- [12] GILBERT B, ROBERT E, TIXHON E, et al. Structure and thermodynamics of NaF-AlF₃ melts with addition of CaF₂ and MgF_2 [J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35(14): 4198–4210.
- [13] TIXHON E, ROBERT E, GILBERT B. The molten MF-AlF₃-MCl system (M=K, Na): A study by Raman spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 1996, 13: 91–98.
- [14] XU Q, MA Y M, QIU Z X. Calculation of thermodynamic properties of LiF-AlF₃, NaF-AlF₃ and KF-AlF₃[J]. Calphad, 2001, 25(1): 35–42.
- [15] 谢 刚,邱竹贤. Monte Carlo 法计算机模拟研究冰晶石-氧 化铝熔体结构[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(5): 546-547.
 XIE Gang, QIU Zhu-xian. Computer simulation of the structure of cryolite-alumina melts[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1990, 11(5): 546-547.
- [16] 侯怀宇,谢 刚,陈东荣,张雄飞. NaF-AlF₃系熔盐结构的分 子动力学计算[J]. 中国有色金属学报,2000,10(6):914-918.
 HOU Huai-yu, XIE Gang, CHEN Dong-rong, ZHANG Xiong-fei. Structure of molecular dynamics simulated NaF-AlF₃ melt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 914-918.
- [17] GILBERT B, MAMANTOV G A simple Raman cell and furnace usable at temperatures higher than 1 000 °C for corrosive melts[J]. Applied Spectroscopy, 1975, 29(3): 276–278.
- [18] YONG J P. Windowless spectrophotometric cell for use with corrosive liquids[J]. Analytical Chemistry, 1964, 36(2): 390–392.

(编辑 陈爱华)