

铝电解质高温熔盐运输特性与微观结构研究动态

王彪¹, 陈昌², 吕晓军^{2*}

¹青铜峡铝业股份有限公司宁东铝业分公司, 宁夏 青铜峡

²中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

Email: ^{*}lvxiaojun@csu.edu.cn

收稿日期: 2020年8月11日; 录用日期: 2020年8月24日; 发布日期: 2020年8月31日

摘要

电解质作为铝电解槽中的“血液”，其组分与特性变化直接影响着电解工艺的控制以及槽操作管理。因而，研究者针对铝电解质高温熔盐离子结构以及物理化学等宏观性质等方面进行了大量测试以及理论方法研究。本论文围绕铝电解质熔盐的运输特性，总结归纳当前的主要测试研究方法；同时，简要分析了熔体离子结构的主要研究方法，重点介绍了熔体离子结构与运输特性的理论计算方法，并提出相应建议。

关键词

铝电解质, 离子结构, 运输性质, 第一性原理, 分子动力学模拟

Research Trends on the Transport Characteristics and Microstructure of High Temperature Molten Salt in Aluminum Electrolyte

Biao Wang¹, Chang Chen², Xiaojun Lv^{2*}

¹Ningdong Aluminum Branch of Qingtongxia Aluminum Co. LTD, Qingtongxia Ningxia

²School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan

Email: ^{*}lvxiaojun@csu.edu.cn

Received: Aug. 11th, 2020; accepted: Aug. 24th, 2020; published: Aug. 31st, 2020

*通讯作者。

Abstract

As the “blood” in aluminum electrolytic cell, the composition and characteristic of electrolytes directly affect the control of electrolysis process and the operation and management of the tank. Therefore, researchers have carried out a lot of tests and theoretical studies on the ionic structure and macroscopic properties of high temperature molten salt. In this paper, the main testing and research methods are summarized based on the transport characteristics of molten salt. At the same time, the main research methods of melt ion structure are briefly analyzed, the theoretical calculation methods of ion structure and transport characteristics are mainly introduced, and corresponding suggestions are put forward.

Keywords

Aluminium Electrolyte, Ionic Structure, Transport Properties, First Principles, Molecular Dynamics Simulation

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2019 年我国原铝产量达到了 3579.5 万吨, 占世界的 56.2%, 已连续多年稳居全球第一[1]。自 1886 年发明 Hall-Heroult 电解炼铝工艺以来, 尽管铝电解技术取得了长足的发展, 但冰晶石 - 氧化铝熔盐体系一直是工业铝电解的电解质。铝电解质作为铝电解槽的“血液”, 其组分与特性变化直接影响着铝电解工艺控制与槽操作管理难度等, 进而影响着技术经济指标。因而, 针对铝电解质熔盐体系, 开展了大量的研究工作, 特别是在高温熔盐离子结构以及物理化学等宏观性质等方面进行了大量测试以及理论方法研究, 为深入认识熔盐与提升铝电解工艺技术水平提供了理论支撑。

当前, 关于铝电解质熔体的物理化学性质, 尤其是在铝电解质的输运特性方面, 如扩散系数、电导率、粘度等, 直接影响着与熔体输运特性密切相关的物理场(电场、热场和浓度场等)变化, 如熔体离子扩散或粘度改变, 电解槽内热场分布随之变化, 进而需要对电解工艺过程控制进行相应匹配; 不仅如此, 如扩散系数或粘度的变化, 电化学过程中浓差极化或浓差过电位也会发生变化, 而电导率则直接决定着极距的设置和熔体欧姆电压降的高低, 这些特性变化均对槽电压、电流效率以及能耗等技术经济指标产生直接影响。

为此, 本论文围绕铝电解质熔盐的输运特性, 总结归纳当前的主要测试研究方法; 同时, 简要分析熔体离子结构的主要研究方法, 重点介绍熔体离子结构与输运特性的理论计算方法, 并提出相应建议。

2. 熔盐输运性质的测试方法

2.1. 熔盐电导率的测量方法

在铝电解过程中, 电解质电压降约占整个槽电压的三分之一, 提高熔盐的电导率, 降低电解质的欧姆压降, 对铝电解过程的节能降耗有重大的意义。

电导率的测量方法主要有四电极法以及连续改变电导池常数法(CVCC), 其中, 后者是熔盐电导率测试的常用方法, 其是通过作出总电阻随电导池长度 l 的变化关系曲线, 通过曲线斜率间接求得熔盐电导率。

要获得熔盐的电导率 k ，需要先确定电导池常数 C 和熔盐电阻 R 。通常我们通过已知电导率的标准熔盐(如 KCl 熔盐或 $CaCl_2$ 熔盐)校准得到电导池常数 C ，在对熔盐电阻 R 进行测量即可得到熔盐的电导率 k ，为了得到精准的熔盐电导率，这要求电导池在高温熔盐环境具有很好的稳定性，同时也要求我们对熔盐的电阻能够精准的测量。电导池从结构上主要分为金属电导池[2] [3]和“毛细管电导池”[4] [5]，前者多采用贵重金属作为电极，电导池常数小且测得的熔盐电阻低，线路电阻以及极化电阻对测量精度影响很大。后者最大的特点是增大了测量电阻值，提高了测试精度，这一电导池一般采用具有抗高温热震性、电绝缘性和抗腐蚀性的氮化硼材料，工作电极一般采用 Pt 、 W 等金属材料，对电极采用石墨、钼等。

上世纪 90 年代，Xiangwen Wang 等人[6]使用以热解氮化硼制成的电导池，以铂金属作为移动工作电极，石墨坩埚作为对电极采用 CVCC 法对冰晶石的熔盐电导率进行了测量，测得 $1025^{\circ}C$ 时冰晶石熔盐电导率为 $2.81 S/cm$ 。后来，王兆文等人[7]也采用该方法测得 $1000^{\circ}C$ 时的冰晶石电导率为 $2.80 S/cm$ ，证明了该方法具有极高的可靠性。Grjotheim 和 Welch 等人[8]研究了 $1000^{\circ}C$ 下各添加剂对铝电解质电导率的影响，发现 LiF 、 NaF 、 $NaCl$ 的加入能提高熔盐电导率，而 AlF_3 、 MaF_2 以及 CaF_2 的加入会抑制熔盐导电。A. Dedyukhin [9]通过对 CaF_2 - KF - NaF - AlF_3 熔盐体系电导率的研究，证实了 CaF_2 添加剂的加入会降低熔盐电导率，其原因是 Ca^{2+} 的引入导致了熔盐中 $NaCaAl_2F_9$ 和 $KCaAl_2F_9$ 等复杂离子化合物生产。

2.2. 粘度测量

熔盐粘度直接影响着电解质的传质传热过程以及铝液的沉降过程，合理地控制熔盐粘度，对提高原铝质量以及电流效率至关重要。常见的流体粘度测量方法主要有毛细管法、旋转法、落体法、振动法、粘度杯法等。旋转法是铝电解质熔盐中应用较为广泛的一个方法，当流体与物体(如圆板、圆筒、圆球等)之间发生相对旋转运动时，物体将受到熔盐的粘性阻力而产生旋转扭矩，通过测量这一扭矩力可以间接测量熔盐粘度。

Votava、K. Matiasovsky 等人[10]采用旋转法对 Li_3AlF_6 和 Na_3AlF_6 分别在温度范围为 $900^{\circ}C\sim 1100^{\circ}C$ 、 $1040^{\circ}C\sim 1170^{\circ}C$ 的粘度进行了测量，发现粘度随温度增大而减小，且在相同温度下， Na_3AlF_6 的粘度大于 Li_3AlF_6 的粘度。W. Brockner 等人[11]采用振荡圆筒粘度计对 NaF - AlF_3 ($0\sim 35 mol\%$)熔盐在温度范围 $950^{\circ}C\sim 1114^{\circ}C$ 的粘度进行测量研究，发现熔盐粘度随 AlF_3 的加入先增加后降低，在分子比 NaF/AlF_3 为 3 时熔盐粘度达到最大值。Christian Robelin 等人[12]根据前人粘度研究数据，总结出来多元组分($NaF + AlF_3 + CaF_2 + Al_2O_3$)的粘度模型。

2.3. 扩散系数测量

熔盐离子的扩散系数反映的是熔盐各组分在熔盐中的扩散能力，也能间接反映各组分对熔盐总体粘度以及电导率的贡献率。测量熔盐中各离子的扩散系数有利于我们更加详尽的了解熔盐添加剂对熔盐宏观输运性质的影响机理。实验室测量熔盐离子扩散系数主要有两类方法：

一类是通过对熔盐电解槽进行循环伏安法测试，根据阴极的峰电流与扫描速度的平方根满足 Randles-Sevick 公式可以间接求得熔盐粒子的扩散系数。陶绍虎等[13]人采用该方法研究了 LiF 对 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 熔盐电解阴极过程的影响，发现 LiF 的加入使体系内 Al^{3+} 扩散系数增加，能有效的增加 Al^{3+} 的活性。M. M. Tylka 等人[14]也采用该方法对稀土熔盐中的离子扩散系数进行了研究，并发现对于多组分的熔盐体系，通过将 CV 数据转换为对称峰形式，可以更加精准的确定第二峰或者后续峰的基线，进而得到更精准的离子扩散系数。

另一类则是通过对成分均一的熔盐电解质进行一段时间的电解反应后，将熔盐冷却并切层，分析各层熔盐的化学组成即可得到电解一段时间后熔盐中的各离子浓度梯度，进而得到各离子的扩散系数，该

方法也常用于研究碱金属离子在阴极炭块中的侵蚀扩散[15]。Jan Hives 等人[16]用类似原理对 NaF-KF-AlF₃-Al₂O₃ 熔盐体系的 Na⁺、K⁺和 F⁻的扩散系数进行了研究,他们将电解槽室分为三个圆柱形槽室,槽室之间用导孔连接,用该设备对 NaF-KF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂ 熔盐体系电解一段时间后,对槽室内的熔盐进行酸溶后采用火焰原子吸收光谱法即可精准的测量各槽室内各离子组分浓度,试验发现随着分子比的增加,Na⁺的扩散系数增加。当分子比为 1.3, NaF/LiF 的分子比为 1 时,熔盐中 Na⁺离子扩散系数大于 Li⁺扩散系数, CaF₂ 的加入会极大的抑制 F⁻扩散。

对于高温强腐蚀熔体而言,采用测试装置对其宏观性质进行测量,并非简单易事,测试结果的重新性较差,精度不高;由于氟化物熔盐的强腐蚀性,装备容易被腐蚀,维护难度大。结构决定性质,为此,人们期待通过对熔体微观结构的了解,进一步加深对熔体性质的认识。

3. 微观结构研究方法

20 世纪 50 年代以来,随着拉曼光谱(Raman)以及核磁共振(NRM)等光谱技术的研究应用,熔盐结构的理论得到了迅猛的发展,对常规的拉曼光谱仪和核磁共振仪进行改进的高温拉曼光谱法和高温核磁共振法也孕育而生,现代的高温熔盐结构研究普遍认为液态熔盐存在“近程有序,远程无序”的结构特征。

3.1. 高温拉曼光谱

当波数为 ν_0 的单色可见光照射到熔盐样品上时,大部分光子将毫无改变的透射过去,少部分光子与熔盐中的分子发生非弹性衍射,通过对散射辐射中包含的频率进行分析,进而反映熔盐中的离子结构环境。分子吸收波数为 ν_0 的光子时,发射波数为 $\nu_0 + \nu_m$ 的光子,同时分子由高能级向低能级跃迁,光谱出现反斯托克斯线;或者分子吸收波数为 ν_0 的光子,并发射波数为 $\nu_0 - \nu_m$ 的光子,同时分子由低能级向高能级跃迁,光谱出现斯托克斯线。当分子能级的跃迁仅涉及转动能级时,发射的是小拉曼光谱,当涉及振动-转动能级时发射大拉曼光谱,原理如图 1 所示。

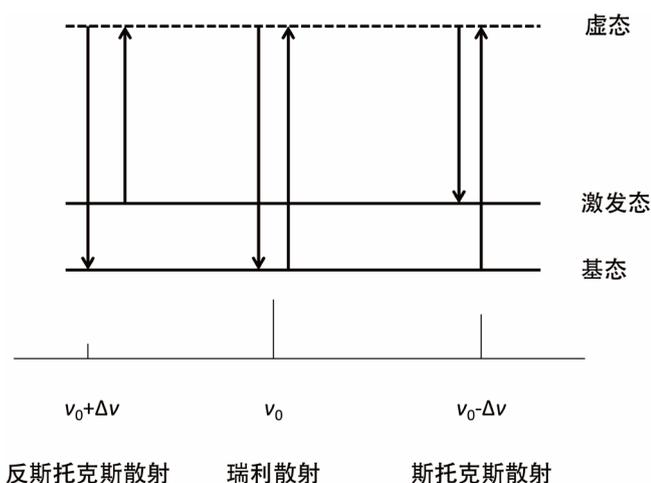


Figure 1. Raman scattering schematic

图 1. 拉曼散射原理图

对铝电解熔盐的拉曼光谱研究最早始于 1968 年, Solomon 对熔融的冰晶石熔盐的结构进行了拉曼分析,后来 Ratkje [17] [18]以及 Gilbert [19] [20] [21]等人也相继进行了 K、Na、Li 冰晶石熔盐体系及其氧化铝熔盐体系的拉曼研究。我国上海大学、东北大学在 20 世纪也相继开展铝电解熔盐拉曼光谱的研究,胡宪伟等人[22]采用紫外拉曼光谱法研究了不同分子比以及不同 LiF 含量的 NaF-AlF₃-LiF 熔盐,通过对

熔盐离子结构以及“离子基团寿命”分析,发现熔盐中存在着 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{AlF}_4]^-$ 结构,温度升高会导致 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 向 $[\text{AlF}_4]^-$ 结构转变,而LiF的添加会促进 $[\text{AlF}_4]^-$ 反应生成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 。

3.2. 高温核磁共振

由于原子核本身带有电荷,当原子发生自旋振动时便形成了一个双极磁体,当原子处于一个静态磁场中时,随机取向的双极磁体受磁场力作用倾向与磁场作同一取向,有“平行”和“反向平行”两种取向,分别对应磁旋子的低能态和高能态。实际上,原子自旋方向与外磁场方向并不完全一致,而是形成一个偏角,进而双极磁体环绕磁场做进动运动,进动频率与磁场强度和原子种类有关,他们满足拉莫尔关系:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

进动角频率 ω_0 是磁场强度 B_0 与磁旋比 γ 的积, γ 是每个核素的一个基本物理常数。当我们垂直外磁场方向施加一个符合拉莫尔频率的射频能量,恰好使磁矩从低能态的“平行”状态跳跃到“反向平行”的高能态,这样就发生了磁场共振,实际上,原子的磁性核并没有完全裸露,而是被原子外的价电子包围,价电子在外界磁场作用下会形成一个反方向的感应磁场对核质子产生屏蔽作用,这一屏蔽作用受核质子所处化学环境的影响,使核质子发生核磁共振的拉莫尔频率实际满足:

$$\omega = \gamma B_{\text{有效}} \quad (2)$$

$B_{\text{有效}}$ 为核质子受屏蔽作用后,感受到的有效外磁场大小。通过将共振磁场信号转变为电流信号制成谱图就能实现对熔盐离子结构的分析。

实际上,由分子所处化学环境不同所导致的不同离子基团内质子吸收峰的差异是很小的,难以精准的测量其绝对值,所以在实际测量我们通常将其转化成无量纲的化学位移,即测量物质的吸收峰的频率与标准质子吸收峰频率之间的相对差,计算方法如式(3)所示:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (3)$$

δ 表示不同质子的化学位移; ν_{sample} 表示样品的吸收峰频; ν_{ref} 为参照物质的吸收峰频,作为标准质子吸收峰频。

Jonathan F. Stebbins 等人[23]以1M的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和1M的NaCl溶液为参照溶液分别对晶态的冰晶石(Na_3AlF_6)和锥冰晶石($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)以及液态的NaF- AlF_3 - Al_2O_3 熔盐体系的 ^{23}Na 、 ^{27}Al 进行高温NMR研究。发现在晶态冰晶石中 ^{27}Al 只存在一种八面体配位位置, ^{23}Na 存在两个配位位置,一个是高频的6F配位位置(Na_{VI}),一个是低频的8F配位位置(Na_{VIII}),两者峰面积比为1:2。在锥冰晶石中, ^{23}Na 有同样的两种配位峰,但两种 ^{23}Na 的共振频率都减小, Na_{VI} 化学位移由4 ppm降至-6 ppm, Na_{VIII} 由-8 ppm降至-21 ppm; ^{27}Al 原子出现两个八面体配位位置,分别位于-1 ppm和-3 ppm。而通过研究不同配比的NaF- AlF_3 以及不同温度下的NaF- AlF_3 - Al_2O_3 熔盐的 ^{27}Al 核磁共振谱图,发现在NaF- AlF_3 熔盐体系中,随着 AlF_3 的加入, ^{27}Al 的化学位移逐渐增加,且呈现先急速增加后缓慢增加的变化趋势,而在NaF- AlF_3 - Al_2O_3 熔盐体系的核磁共振研究也发现随着温度的增加,熔盐中 ^{27}Al 的化学位移也增加。通过对谱图的进一步分析并结合熔盐中可能存在的基团反应,推测化学位移为60~85 ppm、-7~16 ppm、29~41 ppm的 ^{27}Al 分别形成铝氟四配位 $[\text{AlF}_4]^-$ 、铝氟五配位基团 $[\text{AlF}_5]^{2-}$ 和铝氟六配位基团 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 。在此基础上,Vincent Lacassagne 等人[24]通过对NaF- AlF_3 - Al_2O_3 熔盐进行多核(^{27}Al 、 ^{23}Na 、 ^{19}F 、 ^{17}O)高温NMR研究进一步验证了熔盐中铝氟四五六配位基团的存在,并通过1000℃下不同 Al_2O_3 溶解度的NaF- AlF_3 熔盐进行多核高温NMR研究发现氧离子取代氟离子形成单桥氧 $[\text{Al}_2\text{O}_6]^{2-}$ 或双桥氧二聚体 $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ 结构。

然而,采用拉曼光谱及核磁共振等光谱分析方法,在测试过程中要时刻保持熔盐在一个恒定的高温环境,导致操作不便、测试成本高;同时,在实验过程中仪器的玻璃探头容易受到高温氟化物熔盐的腐蚀,高温下氟化物熔盐的挥发性及高温仪器精度较低等原因使得测量结果不准确。近年来,随着计算机计算能力的快速提升以及模拟算法的改进,计算机模拟作为一种经济、操作简单、可靠度高的熔盐结构性质分析方法,优势明显,获得了广泛的关注。

4. 计算机模拟方法

计算机模拟方法通过模拟计算熔盐离子之间的相互作用,以及追踪离子运动轨迹来分析熔盐结构以及热力学、动力学性质。冶金熔体计算方法主要有第一性原理计算法和分子动力学法(MD)。

4.1. 第一性原理

第一性原理通过对薛定谔方程的近似求解来得到电子运动的波函数以及分子势能面来对分子的电荷分布、离子构型、态密度、电荷密度以及振动光谱等性质进行分析的一种方法,广义上的第一性原理包括两类:一类是不使用经验参数,只使用电子质量、光速、质子和中子质量等少量实验数据,以Hartree-Fock自洽场计算为基础的 $ab\ initio$ 从头算法,一类是以密度泛函理论为基础的密度泛函(DFT)计算。第一性原理计算对计算资源需求极大,随原子数的增加呈指数增长,故更适用于小体系的分析,多用于熔盐的结构、波谱和态密度等分析。

Nan Ma 等人[25]对KF-AlF₃体系熔盐进行了从298 K升温至过热20 K的原位高温拉曼研究,并使用第一性原理方法对过热度为20 K的相同熔盐体系进行了拉曼光谱计算。通过原位高温拉曼计算发现熔盐态KF-AlF₃体系中主要存在[AlF₆]³⁻、[AlF₅]²⁻、[AlF₄]⁻和[Al₂F₇]⁻四种离子团簇结构,对应拉曼峰为520.4、559.6、621.9、461.7和678.0 cm⁻¹,其中[Al₂F₇]⁻有两个波峰,为461.7和678.0 cm⁻¹。通过第一性原理的计算,同样发现了熔盐主要由以上四种离子团簇组成,计算波峰分别为520、560、628、464和658 cm⁻¹,与试验结果吻合度极高,证明了第一性原理计算在熔盐结构计算中的可靠性。在更早之前,Renat R. Nazmutdinov 等人[26]针对Na冰晶石体系也做过类似研究,第一性原理计算同样表现出了可靠的精度。中南大学吕晓军等人[27][28][29]采用第一性原理计算方法对LiF-KF-NaF-AlF₃体系的Al-F配位数和配位基团分布以及配位键角分布进行了研究,结合成键轨道分析证实了四五六配位基团分别呈现为四面体结构、三角双锥结构和八面体结构(如图2所示),并通过Einstein-Stokes公式和Nernst-Einstein公式分别对

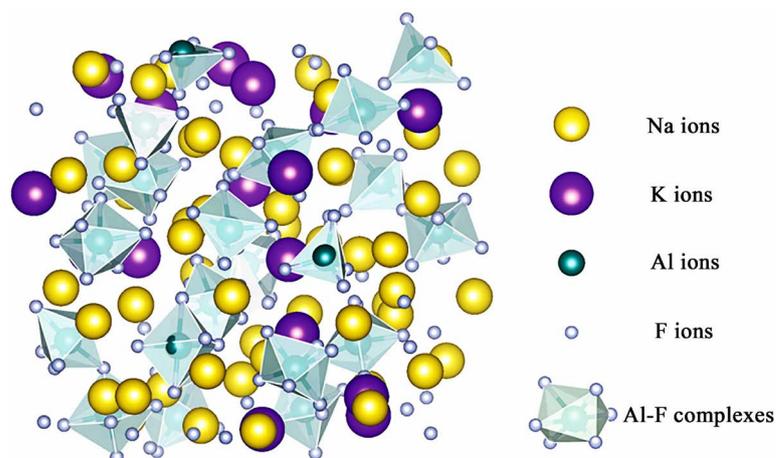


Figure 2. Simulation system snapshot of 18 wt% KF~82 wt% Na₃AlF₆ at 1100 K [26]

图2. 1100 K条件下, 18 wt% KF~82 wt% Na₃AlF₆的模拟计算体系快照[26]

熔盐的粘度和电导率进行了计算，与实验结果吻合度高，证实了第一性原理不仅在熔盐结构分析上具有巨大优势，在熔盐宏观性质计算方面同样表现出了巨大优势。

4.2. 分子动力学模拟法

分子动力学模拟法是目前应用最多的一种多粒子复杂体系的模拟计算方法，这一方法建立在经典牛顿力学的基础之上，它牺牲了一定的精度，但极大的降低了计算机资源的需求，通过对粒子之间的相互作用势进行计算，求解粒子运动轨迹，通过对不同系综下的动力平衡体系的离子位置和动量进行时间平均统计，可以进一步计算体系的动力学和热力学性质。

在经典力学中，通过对对势能求导可以得到体系中任意粒子 i 所受的力：

$$F_i = -\nabla U_i = -\left(\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\partial}{\partial z_i}\right)U_i \quad (4)$$

之后通过牛顿运动定律可以求得粒子 i 的加速度：

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (5)$$

在对时间进行积分，即可得到原子 i 在 t 时间之后的位置 r 和速度 v ：

$$\frac{d^2}{dt^2}r_i = \frac{d}{dt}v_i = a_i \quad (6)$$

$$v_i = v_i^0 + a_i t \quad (7)$$

$$r_i = r_i^0 + v_i^0 t + \frac{1}{2}a_i t^2 \quad (8)$$

式中的 t 表示模拟时间步长，是一个极短的时间间隔，求得 t 时间后的各原子速度和位置后，可以重新计算体系的势能以及原子受力，从而计算下一个时间间隔 t 的原子速度和位置信息，如此循环计算，直到体系能量达到最低状态，即该模拟计算条件下体系的平衡状态。

Kelly Machado 等人[30]结合高温 NMR 和分子动力学模拟方法，对 KF-AlF₃ 熔盐体系的结构以及热力学性质进行了研究，并对 Al-F 四五六配位之间的转化平衡常数进行了计算，通过对动力学模拟过程中，不同熔盐配比的粘度以及密度数据(图 3)计算，发现与对应的实验测得数据具有相当的吻合度，侧面证实了分子动力学模拟计算方法在可靠的势参数力场的描述下可以相当真实的模拟熔盐体系各物理化学性质的变化。

吕晓军等人[31] [32]也进一步发展了铝电解熔盐分子动力学模拟，通过势能面扫描的方法对 NaF-AlF₃-Al₂O₃ 熔盐体系进行了 Buckingham 型力场参数拟合，并对 NaF-AlF₃ 熔盐多粒子(4000 原子)体系进行了分子动力学计算，得到的体系配位结构与第一性计算结果吻合度极高。同时进一步研究了电场条件下的高温熔体结构以及输运特性，发现电场作用下使得钠离子的扩散能力得以四倍提升。此外，随着分子比的提高，钠离子扩散能力逐渐降低，而铝和氟离子扩散增强，即电场会促进高分子比熔盐中的六配位基团向五配位和四配位转换。通过对 NaF-AlF₃-Al₂O₃ 熔盐体系的桥氧分析并结合第一性原理的态密度分析，印证了熔盐中[Al₂OF₆]²⁻基团的存在。

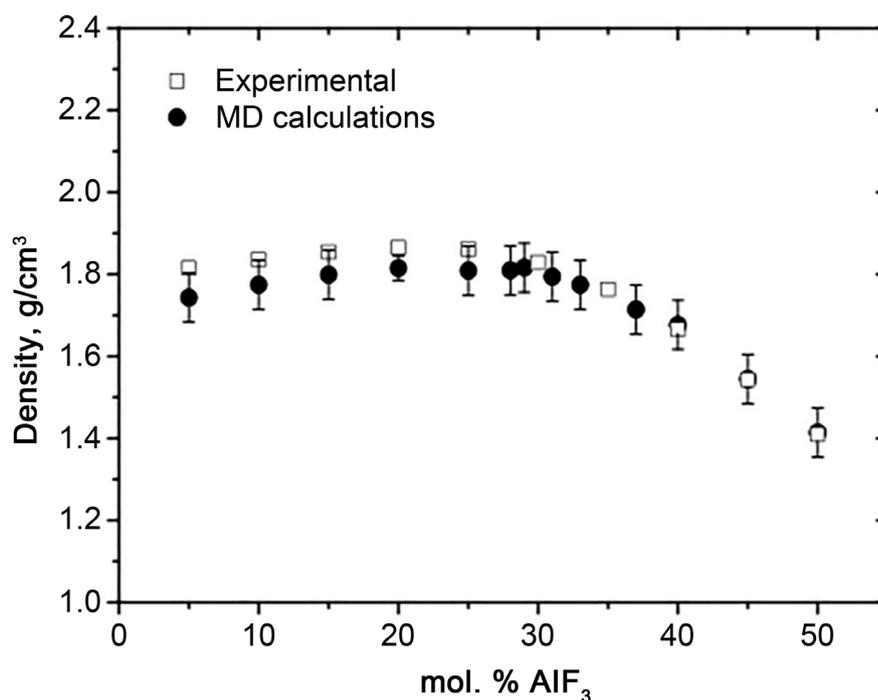


Figure 3. The density of KF-AlF₃ molten salt system, the black solid ball is the calculated result of MD, and the hollow square is the measured result of experiment [30]

图 3. KF-AlF₃ 熔盐体系的密度, 黑色实心圆球为 MD 计算结果, 空心方块为实验测量结果[30]

5. 结语与建议

随着各种熔盐宏观性质以及微观结构的测量和检测方法的发展, 我们对熔盐性质有了更加深入的了解, 这也将进一步促进检测方法的发明以及设备的改进, 就目前而言, 针对铝电解质熔盐的电导率、粘度、扩散系数以及微观结构等性质的测量已经有了一套比较成熟的理论和测试方法, 但是仍然无法避免测试过程中条件控制苛刻、操作难度大、检测成本高等一系列问题, 尤其是对于熔盐微观结构的研究仍然十分匮乏。随着计算机技术的快速发展, 计算速度明显提升, 通过计算机模拟一定程度上填补了传统实验研究存在的短板, 它通过可视化分析手段非常直观地展示熔盐体系的离子结构变化。同时, 第一性原理提供的多种量子分析手段, 能让我们更加深入地了解伴随熔盐结构性性质变化的电荷密度以及态密度变化。

尽管采用第一性原理计算精度高, 但对于计算资源需求过于庞大; 分子动力学模拟方法精度极其依赖于势参数的开发, 对于复杂的多元体系, 可靠的势参数拟合开发也是一项浩大的工程。因而, 如何精准高效地解析熔盐结构与特性, 仍然需要在理论上做出新的突破。但随着计算机技术的高速发展, 第一性原理计算的体系可接受粒子数逐渐增大, 计算机模拟将成为一种高效经济的研究手段, 也是未来研究的重要发展趋势。

致 谢

感谢国家自然科学基金面上项目的支持。

基金项目

国家自然科学基金面上项目(51674302)。

参考文献

- [1] World Aluminium. <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production>
- [2] Edwards, J.D., Taylor, C.S., Russell, A.S., *et al.* (1952) Electrical Conductivity of Molten Cryolite and Potassium, Sodium, and Lithium Chlorides. *Journal of the Electrochemical Society*, **99**, 527-535. <https://doi.org/10.1149/1.2779646>
- [3] Edwards, J.D., Taylor, C.S., Cosgrove, L.A. and Russell, A.S. (1953) Electrical Conductivity and Density of Molten Cryolite with Additives. *Journal of the Electrochemical Society*, **100**, 508-512. <https://doi.org/10.1149/1.2780888>
- [4] Yim, E.W. and Feinleib, M. (1957) Electrical Conductivity of Molten Fluorides. *Journal of the Electrochemical Society*, **104**, 622-626. <https://doi.org/10.1149/2F1.2428429>
- [5] Yim, E.W. and Feinleib, M. (1957) Electrical Conductivity of Molten Fluoride Melts. *Journal of the Electrochemical Society*, **104**, 626-630. <https://doi.org/10.1149/1.2428430>
- [6] Wang, X.W., Peterson, R.D. and Tabereaux, A.T. (1992) Electrical Conductivity of Cryolitic Melts. In: *Light Melts*, Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale, 481-488.
- [7] 王兆文, 胡宪伟, 高炳亮, 石忠宁. CVCC 法测定冰晶石系熔盐电导率的应用研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(7): 786-789.
- [8] Grjotheim, W. 铝电解技术[M]. 邱竹贤, 王家庆, 刘海石, 等. 沈阳: 轻金属编辑部, 1997: 62-70.
- [9] Dedyukhin, A., Apisarov, A., Tinghzev, P., *et al.* (2011) Electrical Conductivity of the KF-NaF-AlF₃ Molten System at Low Cryolite Ratio with CaF₂ Additions. In: *Light Metals*, Springer, Berlin, 563-565. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48160-9_99
- [10] Votava, K. and Matiasovsky (1973) Measurement of Viscosity of Fused Salt. I. Method of Measurement. Viscosity of Li₃AlF₆ and Na₃AlF₆. *Chemical Papers Chemické Zvesti*, **27**, 172-182.
- [11] Brockner, W., *et al.* (1979) Viscosity of Sodium Fluoride-Aluminium Fluoride Melt Mixtures. *Berichte der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, **83**, 12-19. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19790830103>
- [12] Robelin, C. and Chartrand, P. (2011) A Viscosity Model for the (NaF + AlF₃ + CaF₂ + Al₂O₃) Electrolyte. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **43**, 764-774. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.12.017>
- [13] 陶绍虎, 狄跃忠, 彭建平, 等. LiF 对 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔盐电解阴极过程的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 633-640.
- [14] Tylka, M.M., Willit, J.L., Prakash, J. and Williamson, M.A. (2015) Application of Voltammetry for Quantitative Analysis of Actinides in Molten Salts. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, 852-859. <https://doi.org/10.1149/2.0281512jes>
- [15] 方钊. [K₃AlF₆/Na₃AlF₆]-AlF₃-Al₂O₃ 体系中低温铝电解的阴极抗渗透研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [16] Hives, J., Fellner, P. and Thonstad, J. (2013) Transport Numbers in the Molten System NaF-KF-AlF₃-Al₂O₃. *Ionics*, **19**, 315-319. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0736-6>
- [17] Ratkje, S.K. and Rytter, E. (1974) Raman Spectra of Molten Mixtures Containing Aluminum Fluoride. I. The LiF-Li₃AlF₆ Eutectic Mixture. *The Journal of Physical Chemistry*, **78**, 1499-1502. <https://doi.org/10.1021/j100608a011>
- [18] Rytter, E. and Ratkje, S.K. (1975) Raman Spectra of Molten Mixtures Containing Aluminum Fluoride. II. Dissociation of AlF₆³⁻. *Acta Chemia Scandinavica*, **29**, 565-566. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29a-0565>
- [19] Gilbert, B. and Mamantov, G. (1974) Raman Spectrum of AlF₄-Ion in Molten Fluorides. *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters*, **10**, 1123-1129. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(74\)80177-7](https://doi.org/10.1016/0020-1650(74)80177-7)
- [20] Gilbert, B. and Mamantov, G. (1976) Raman Spectrum of Al₂O₃ Solutions in Molten Cryolite and Other Aluminum Fluoride Containing Melts. *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters*, **12**, 415-424. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(76\)80052-9](https://doi.org/10.1016/0020-1650(76)80052-9)
- [21] Gilbert, B., Robert, E., Tixhon, E., *et al.* (1995) Acid-Base Properties of Cryolite Based Melts with CaF₂, MgF₂ and Al₂O₃ Additions, a Comparison between Raman and Vapour Pressure Measurements. In: *Light Metals 1995*, Minerals, Metals & Material Soc., Warrendale, 181-194.
- [22] 胡宪伟, 王兆文, 刘敬敬, 等. NaF-AlF₃-LiF 熔盐结构的 Raman 光谱研究[EB/OL]. 北京: 中国科技论文在线. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201401-830>, 2014-01-17.
- [23] Stebbins, J.F. and Farnan, I. (1992) Solid and Liquids in the NaF-AlF₃-Al₂O₃ System: A High-Temperature NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 3001-3006. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04378.x>
- [24] Lacassagne, V., Bessada, C., Florian, P., *et al.* (2002) Structure of High-Temperature NaF-AlF₃-Al₂O₃ Melts: A Multinuclear NMR Study. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 1862-1868. <https://doi.org/10.1021/jp0131141>

-
- [25] Ma, N., You, J.L., Lu, L.M., *et al.* (2019) Quantitative Analysis on the Microstructure of Molten Binary KF-AlF₃ System by *in Situ* Raman Spectroscopy Assisted with First Principles Method. *Journal of Raman Spectroscopy*, **51**, 187-192. <https://doi.org/10.1002/jrs.5751>
- [26] Nazmutdinov, R.R., Zinkicheva, T.T., Yu, S., *et al.* (2010) A Spectroscopic and Computational Study of Al(III) Complexes in Sodium Cryolite Melts: Ionic Composition in a Wide Range of Cryolite Ratios. *Spectrochimica Acta Part A*, **75**, 1244-1252. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.12.035>
- [27] Lv, X.J., Xu, Z.M., Li, J., *et al.* (2016) First-Principles Molecular Dynamics Investigation on Na₃AlF₆ Molten Salt. *Journal of Fluorine Chemistry*, **185**, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.03.004>
- [28] Lv, X.J., Han, Z.X., *et al.* (2019) Ionic Structure and Transport Properties of KF-NaF-AlF₃ Fused Salts: A Molecular Dynamics Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 54-48.
- [29] Lv, X.J., Han, Z.X., *et al.* (2018) First-Principles Molecular Dynamics Study of Ionic Structure and Transport Properties of LiF-NaF-AlF₃ Molten Salt. *Chemical Physics Letters*, **2614**, 30477-30479.
- [30] Machado, K., Zanghi, D., Salanne, M. and Bessada, C. (2019) Structural, Dynamic, and Thermodynamic Study of KF-AlF₃ Melts by Combining High-Temperature NMR and Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 2147-2156. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11907>
- [31] Lv, X.J., Xu, Z.M., *et al.* (2016) Theoretical Investigation on Local Structure and Transport Properties of NaF-AlF₃ Molten Salts under Electric Field Environment. *Journal of Molecular Structure*, **117**, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.076>
- [32] Lv, X.J., Xu, Z.M., *et al.* (2016) Molecular Dynamics Investigation on Structural and Transport Properties of Na₃AlF₆-Al₂O₃ Molten Salt. *Journal of Molecular Liquids*, **221**, 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.064>