

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0914- 05

NaF-AlF₃ 系熔盐结构的分子动力学计算^①

侯怀宇, 谢 刚, 陈书荣, 张雄飞
(昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093)

[摘 要] 使用 Born-Mayer-Huggins (BMH) 型势函数, 用分子动力学 (MD) 方法模拟计算了 (NaF)_x(AlF₃)_{1-x} ($x = 0.8, 0.75, 0.67, 0.5$) 熔盐体系在 1 323 K 时的结构, 得到了径向分布函数、F-Al-F 键角分布等结构信息, 其中各熔体的 F-Al-F 键角分布呈现相似的特征, 在 80°~ 90°之间和 160°~ 170°之间出现峰值。统计了由平衡构像所得到的熔体中 Al-F 的配位情况, 结果证实在所得势函数作用下, 熔体中主要基团形式是 AlF₆³⁻ 八面体, 其中氟在结构形成中起很大作用, NaAlF₄ 熔体中的铝氟八面体通过氟桥连接成较大的集团或空间网络。

[关键词] NaF-AlF₃; 熔盐; 分子动力学

[中图分类号] TF 001

[文献标识码] A

熔融 NaF-AlF₃ 体系是电解铝过程中的主要电解质成分, 了解该熔体结构和性质将有助于理解铝电解中的物理化学过程, 所以长期以来人们对该体系的研究一直有着浓厚的兴趣。60 年代, Solomons 等人^[1]曾用 Raman 光谱方法研究了冰晶石熔体中铝氟离子团的结构, 后来又有一系列用 Raman 光谱方法的工作研究此类熔体^[2-4]的铝氟八面体的离解率, 还有不少工作用各种热力学方法间接计算熔体结构^[5]。近年来随着计算机科学的发展和广泛应用, 计算机模拟方法也被用于对此类熔体结构的研究^[6-10]。本文报道了用新近得出的离子间势函数对该系列熔体的分子动力学模拟计算结果。

1 计算方法

对体系 (NaF)_x(AlF₃)_{1-x}, 选取的成分比分别为 $x = 0.8, 0.75, 0.67, 0.5$, 模拟温度均为 1 323 K。模拟元胞中粒子个数和该温度下对应的熔体密度(取自文献[5])列于表 1, 元胞体积由相应的熔体密度计算。计算所用的势函数为 Born-Mayer-Huggins (BMH) 型势函数形式:

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp[-(B_{ij}(r - r_0))] \quad (1)$$

使用的势函数参数是从文献[9]的势函数经形式变化得来, 其中对所有粒子对, 取 $B_{ij} = 3.4483 \text{ \AA}^{-1}$, 其它参数列于表 2。

表 1 (NaF)_x(AlF₃)_{1-x} 熔体模拟初始设置

Table 1 Initialization of simulation of (NaF)_x(AlF₃)_{1-x} melts ($T = 1\,323 \text{ K}$)

x	Number of particles				Density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
	Na	Al	F	Total	
0.8	288	72	504	864	2 083
0.75	300	100	600	1 000	2 062
0.67	216	108	540	864	1 990
0.5	144	144	576	864	1 680

表 2 模拟使用的势参数

Table 2 Potential parameters used in simulation

Item	N_{rNa}	N_{rAl}	N_{rF}	Al-Al	Al-F	F-F
$A_{ij}/10^{-20} \text{ J}$	4.225	5.07	3.38	5.915	4.225	2.535
$\sigma_{ij}/\text{\AA}^{-1}$	2.327	2.301	2.378	2.274	2.351	2.428

程序使用经修改的 MDIONS 程序^[11], 温度控制采取速度标定方法^[12], 对库仑势的计算采用 Ewald 变换方法。粒子初始位置按 FCC 或 SC(对 $x = 0.75$) 构型均匀排列。初始速度随机选取。模拟时间步长 $5.0 \times 10^{-15} \text{ s}$, 运行 20000 步后认为达到平衡, 再弛豫 2000 步统计各平均量。

2 计算结果

2.1 偏径向分布函数(RDF)

计算所得各成分下各粒子对 RDF 的有关数据及由 RDF 求得的粒子配位数列于表 3。其中

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59774029)

[收稿日期] 2000- 01- 07; [修订日期] 2000- 04- 14

[作者简介] 侯怀宇(1974-), 男, 博士研究生。

Na₃AlF₆ 的偏径向分布函数示于图 1。

文献[9]中曾报道了对 Na₃AlF₆ ($x = 0.75$) 熔体的 RDF 模拟计算结果, 图 1 的结果同该结果相似, 但 Al-Al 的 RDF 第一峰位置比文献[9]报道的大些, 峰值和配位数也稍高。

表 3 模拟所得 (NaF)_x(AlF₃)_{1-x} 熔体 RDF 数据

Table 3 Data of RDFs for simulated (NaF)_x(AlF₃)_{1-x} melts

Item	x	N_{AlNa}	N_{AlAl}	N_{AlF}	Al-Al	Al-F	F-F
r_{max}/nm	0.8	0.34	0.39	0.22	0.41	0.20	0.28
	0.75	0.35	0.38	0.22	0.41	0.21	0.28
	0.67	0.36	0.38	0.22	0.40	0.20	0.28
	0.5	0.38	0.40	0.22	0.41	0.21	0.29
r_{min}/nm	0.8	0.42	0.48	0.31	0.48	0.31	0.35
	0.75	0.52	0.52	0.34	0.49	0.31	0.36
	0.67	0.50	0.50	0.34	0.48	0.32	0.37
	0.5	0.54	0.49	0.34	0.48	0.30	0.37
Co num	0.8	6.32	2.48	4.22	1.43	6.32	5.03
	0.75	9.01	3.30	5.08	2.00	6.60	5.83
	0.67	9.33	2.54	5.17	1.32	6.25	5.31
	0.5	3.99	3.46	4.00	4.06	5.95	6.18

$r_{\text{max}}, r_{\text{min}}$ —Position of the first maximum and minimum;

Co num —Coordination number

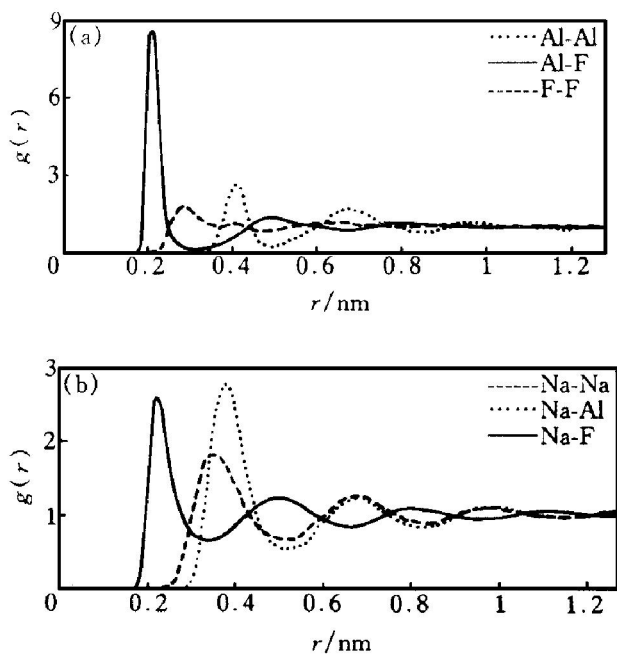


图 1 熔融冰晶石 (Na₃AlF₆) 偏径向分布函数

Fig. 1 Partial radial distribution functions for simulated molten cryolite (Na₃AlF₆)

2.2 F-Al-F 键角分布

键角分布由存贮的平衡构型得到。计算中使用周期性边界条件统计了每一构像中截断半径之内的所有 F-Al-F 键角, 并对所有构像的结果加以平均。计算前曾取截断半径 $R_c = 1.1 r_{\text{max}}$ 及 $R_c = r_{\text{min}}$ (r_{max} 和 r_{min} , 意义同表 3), 发现截断半径不同时所

得到的配位数有所不同, 但就键角分布来看二者的结果并没有明显区别。由图 2 可见, 熔体中 F-Al-F 键角分布规律是十分相似的, 其峰值在 $80^\circ \sim 90^\circ$ 之间, 另外在 $160^\circ \sim 170^\circ$ 之间有一小峰, 由此推断熔体中的主要构型应是 $(\text{AlF}_6)^{3-}$ 八面体。

3 讨论

3.1 冰晶石 (Na₃AlF₆) 熔体的结构

为了进一步分析冰晶石熔体结构, 计算了熔体 F 离子与周围 Al 离子的配位情况。对 F-Al 配位的统计结果表明, 在截断距离取至 RDF 中 r_{min} 处 (0.31 nm) 时, 与一个和两个 Al^{3+} 配位的 F^- 离子 (相当于“端氟”和“桥氟”) 数目分别占氟离子总数的 66.6% 和 20.0%, 此外有部分未与 Al^{3+} 配位的“游氟”, 占 12.6%, 其它极少数氟离子连接 3 个铝离子。若截断距离取短一些 (在 RDF 中第一峰位 r_{max} 附近取 $1.1 r_{\text{max}} = 0.24 \text{ nm}$), 则端氟和游氟的数量分别增加到 69.6% 和 16.3%, 桥氟的数量则减少至 14.1%。而取 Al^{3+} 为中心离子时, Al-F 的配位数随离子间距的变化情况可由 RDF 的积分值得出, 如图 3 所示。从图 3 可见, Al^{3+} 的第一配位层内 F^- 离子总数为 6~7。同时, 从平衡构型的统计来看, 取截断距离为 0.31 nm 时, 没有四配位铝离子, 五配位铝离子仅占 0.19%; 取截断距离为 0.24 nm 时, 五配位的 Al^{3+} 比例增至 17.9%, 这表明在中心铝离子的第一配位层内存在着一至二个氟离子距离较远的情形。在游氟多于桥氟且有配位数低于 6 的铝离子存在时, 可以认为冰晶石熔体中的 $(\text{AlF}_6)^{3-}$ 发生分解。通常认为主要分解反应为



但 Gilbert 等人最近的 Raman 谱工作显示, 熔体中可能有 $(\text{AlF}_5)^{2-}$ 的存在^[4], 即主要反应是



仅有少量 AlF_4^- 生成。本工作似乎支持这一结论, 但认为四或五配位的铝氟离子集团以游离形式独立存在的可能性不大, 以上方程式可能只是表达了化学式上的平衡。

3.2 NaAlF₄ 熔体结构

从偏径向分布函数得出的铝离子第一配位层内氟离子配位数约为 6, $r_{\text{min}} = 0.3 \text{ nm}$ 。键角分布情况 (图 2(d)) 也表明 NaAlF₄ 中 $(\text{AlF}_6)^{3-}$ 八面体结构的存在。这一结果与通常认为的 NaAlF₄ 熔体中主要质点形式为 $(\text{AlF}_4)^-$ 的结论不一致。我们统计了每

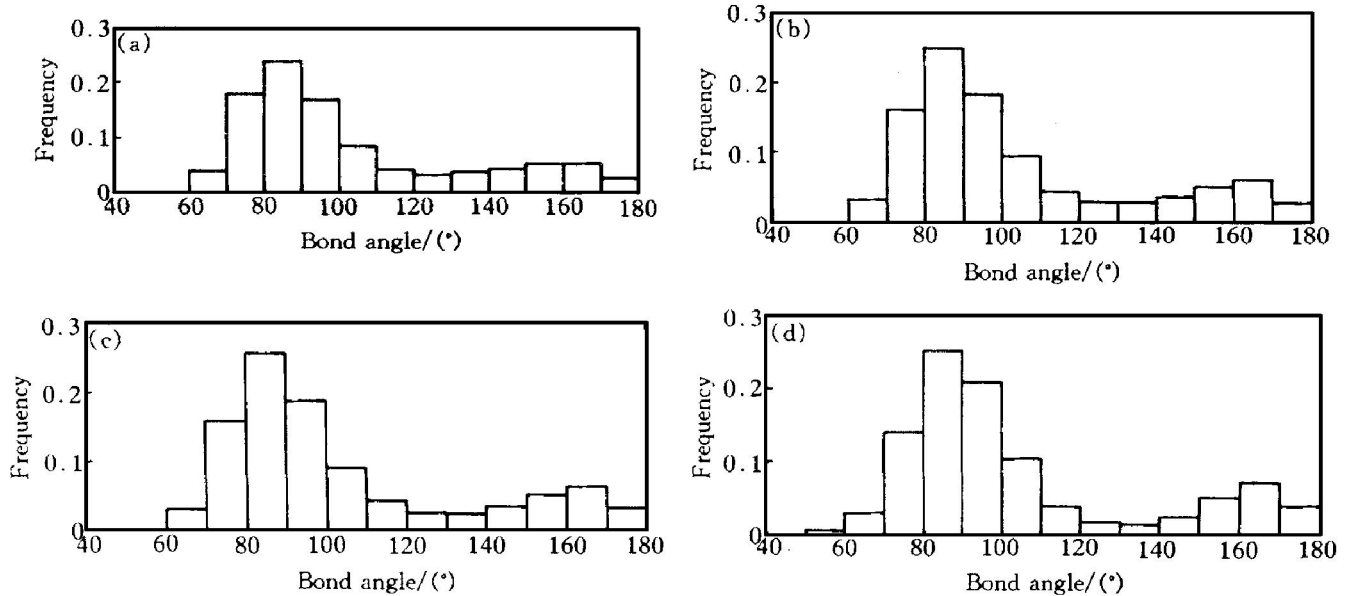


图2 熔体 $(\text{NaF})_x(\text{AlF}_3)_{1-x}$ 中F-Al-F键角分布

Fig. 2 F-Al-F bond angle distributions in simulated $(\text{NaF})_x(\text{AlF}_3)_{1-x}$ melts

(a) $-x = 0.8$; (b) $-x = 0.75$; (c) $-x = 0.67$; (d) $-x = 0.5$

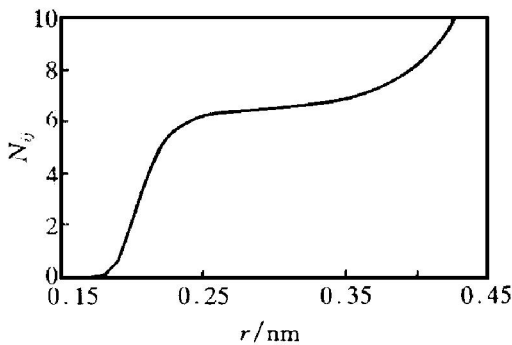


图3 Na_3AlF_6 熔体中Al-F配位数与离子间距离的关系

Fig. 3 Dependence of Al-F coordination number on distance of ions in simulated Na_3AlF_6 melt

个氟离子与周围铝离子的配位情况，发现取截断距离为0.24 nm时，游氟、端氟、桥氟各约占2.97%，51.20%和45.83%；取0.3 nm，则上述数字分别为1.86%，44.78%和53.03%（另有极少量三配位氟离子）。而取截断距离为0.24 nm时，只发现约2%的四配位铝，取截断距离为0.3 nm时没有找到四配位铝。绝大多数铝离子是六配位的，但在截断半径稍小时，五配位铝离子显著增多。

考虑到模拟的初始条件是将各离子均匀置于FCC格子上，我们还曾将初始构型改为离子随机分布，并将时间步长减小为 2×10^{-15} s，重新计算后得到的 NaAlF_4 熔体中各离子对RDF与表1中没有明显不同，各特征位置最大偏差一般小于0.02 nm，而Al-F配位数仍是5.9。可见模拟的初始条件对结果并无影响。由我们的计算结果分析， NaAlF_4 和 NaAlF_6 熔体结构的不同主要在于游氟和桥氟的数

量，前者中游氟很少而桥氟数量与端氟数量接近。按化学式计算， NaAlF_4 分子中每个铝离子应占有4个氟离子，若Al-F配位数 N 高于4，则必有相当数量的氟离子成桥，且在没有游氟的情况下，Al-F配位数应为 $2(N-4)$ 。由表1可知，Al-F配位数为4，Al-F配位数为6，与这一规则相符。

进一步地统计 $(\text{AlF}_6)^{3-}$ 八面体中的各个氟离子与其它铝离子的配位情况，借用硅氧四面体分析中的方法^[13]，将其中不同的构型用 Q_n 区分， n 为八面体中桥氟的个数，其值可取0至6。结果发现，在50个平衡构像共5760个铝离子中，取截断半径为0.24 nm时，找到4092个六配位 Al^{3+} ，其中有1293个 Q_4 ，1042个 Q_5 ，858个 Q_3 ，余为其它；取截断半径为0.3 nm时，则有5141个六配位 Al^{3+} ，其中有1586个 Q_4 ，1509个 Q_5 ，897个 Q_3 ，余为其它。结合前述统计结果，认为 NaAlF_4 熔体中，在Al的第一配位层内，平均来讲每个 Al^{3+} 与6个氟离子配位，其中有4个是桥氟，它们分别与另4个 Al^{3+} 配位，这样在化学式中就相当于铝氟比为 $1:(2+4/2) = 1:4$ ，而其中桥氟与端氟之比为 $2:(4/2) = 1:1$ 。

3.3 势函数的影响

Liska等人^[9]用MD方法模拟的1270 K时冰晶石熔体中Al-F配位数是5.9，Belashchenko等人^[10]得出的数值是6.48，邱竹贤等^[7, 8]用MC方法，取较简单的Pauling势，得出的Al-F配位数是4.0。本文结果与前二者相近，与后者的不同可能是由于势函数不同造成的。

此外, 值得注意的是 Saboungi 和 Blander 等人曾分别用分子动力学方法模拟计算了 MAX₄^[14], MAX₆ 和 MAX₁₀^[15] 类型的二元熔盐系结构。他们使用如下形式的势函数形式:

$$U_{ij} = Z_i Z_j e^2 / r + B \exp[A(\sigma_i + \sigma_j - r)] \quad (4)$$

式中 i 和 j 代表分子式中的 A 和 X。其结果表明, 当 σ_X / σ_A 取较小值时, 将获得较大的 A-X 配位, 其中 $\sigma_X / \sigma_A = 1.150$ 时 MAX₄ 熔盐中 A-X 配位可达 5.8, 而且当势函数参数相同时, 尽管三种熔体 (MAX₄, MAX₆ 和 MAX₁₀) 化学式不同, 但 A-X 配位数变化很小。对于 A-X 配位数较高的情形, Saboungi 和 Blander 等人也使用桥离子的概念来解释。上述势函数与本文所取势函数在形式上其实是相同的。在本文中, $\sigma_F / \sigma_{Al} = 1.068$, 小于文献[14]和[15]中 σ_X / σ_A 的最小值, 因此本文的结果可作为对这一工作的补充, 同时也可由此看出势函数的不同对计算结果的影响。

4 结论

1) 在 NaF-AlF₃ 熔体中, AlF 有强烈的形成六配位离子团的倾向, 铝氟离子集团主要以 AlF₆³⁻ 八面体结构存在。

2) 在 Na₃AlF₆ 熔体中, 存在一定数量的桥氟连接相邻的八面体, 多余的 F⁻ 离子以不与铝离子键合的游氟形式存在。

3) 在 NaAlF₄ 熔体中, 铝氟离子团通过氟桥连接成较大的集团, 其基本结构单元仍是 AlF₆³⁻ 八面体, 同时不排除在铝离子第一配位层内的氟离子中, 可能有一个两个氟离子距中心铝离子较远。

[REFERENCES]

- [1] Solomons C, Clarke J H R and Bockris J O' M. Identification of the complex in liquid cryolite [J]. J Chem Phys, 1968, 49(1): 445.
- [2] Gilbert B, Mamantov G and Begun G M. Raman spectra of aluminum fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures [J]. J Chem Phys, 1975, 62(3): 950.
- [3] Rytter E and Ratkje S K. Raman spectra of molten mixtures containing aluminium fluoride II. Dissociation of AlF₆³⁻ [J]. Acta Chem Scand, 1975, A29(5): 565.
- [4] Gilbert B and Materne T. Reinvestigation of molten fluoroaluminate Raman spectra: The question of the existence of AlF₅²⁻ [J]. Appl Spectrosc, 1990, 44(2): 299.
- [5] QIU Zhur-xian(邱竹贤). Mechanism and Application of Aluminum Electrolysis (铝电解原理与应用) [M]. Xuzhou: China Mining University Press, 1998. 201-204.
- [6] Qiu Z and Xie G. Studies on the dissociation reaction of molten cryolite by computer simulation [J]. Light Metals (Minerals, Metals and Materials Society London), 1990: 325.
- [7] Qiu Z and Xie G. Computer simulation of the structure of the cryolite-alumina melts [J]. Light Metals (Minerals, Metals and Materials Society, London), 1989: 315.
- [8] XIE Gang(谢刚). 熔融盐结构性质的计算机模拟研究 [D]. Shenyang: Northeast University, 1990. 38-51, 78-81.
- [9] Liska M, Perichta P and Nagy L T. The structure of MD simulated cryolite melt [J]. J Non-Crystalline Solids, 1995, 192&193: 309.
- [10] Belashchenko D K, Ostrovski O I and Sapoznikova S Y U. Computer study of structure, thermodynamic, and electrical transport properties of Na₃AlF₆-Al₂O₃ melts [J]. Metall Mater Trans, 1998, B29: 105.
- [11] Anastasiou N and Fincham D. Programs for the dynamic simulation of liquids and solids II. MDIONS: rigid ions using the Ewald sum [J]. Comp Phys Comm, 1982, 25: 159.
- [12] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. J Chem Phys, 1984, 81(8): 3684.
- [13] JIANG Guo-chang(蒋国昌) and XU Kuang-di(徐匡迪). 熔渣键结构模型初探 [J]. Journal of the Chinese Rare Society(中国稀土学报), 1998, 16: 445.
- [14] Saboungi M L, Rahman A and Blander M. Molecular dynamics studies of complexing in binary molten salts (I)—Molten MAX₄[J]. J Chem Phys, 1984, 80(5): 2141.
- [15] Blander M, Saboungi M L and Rahman A. Molecular dynamics studies of complexing in binary molten salts (I)—Molten M₃AX₆ and MA₃X₁₀[J]. J Chem Phys, 1986, 85(7): 3995.

Structure of molecular dynamics simulated NaF-AlF₃ melt

HOU Huar-yu, XIE Gang, CHEN Shu-rong, ZHANG Xiong-fei

(Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] The structure of the molten system $(\text{NaF})_x(\text{AlF}_3)_{1-x}$ ($x = 0.8, 0.75, 0.67, 0.5$) at 1323 K has been calculated by MD method using the Born-Mayer-Huggins (BMH) type potential function. The radial distribution functions and F-Al-F bond angle distributions for the simulated melts were calculated. It was shown that the characters of the F-Al-F bond angle distributions in all the simulated melts are quite similar, the peaks occur at the regions of $80^\circ \sim 90^\circ$ and $60^\circ \sim 170^\circ$. Further more, the coordination for Al-F was analyzed from the configuration simulated. The obtained results suggested that the Al^{3+} and F^- connect themselves to form AlF_6^{3-} octahedra in all the simulated melts. It was observed that fluorine bridges play an important role in the structures of the melts. In the NaAlF_4 melt, the octafluoroaluminate anions are linked each other by fluorine bridges and a large group or network is then formed.

[Key words] NaF-AlF₃; molten salts; molecular dynamics

(编辑 何学锋)