

KAIF₄ 熔盐的结构特征

陈 荣* 张启运

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

根据已取得的实验数据和间接论据, 通过熔度对比、相关系分析和 KAIF₄ 熔态电化学分析结果, 对 KAIF₄ 的熔态结构特征进行了探讨。结果表明, KAIF₄ 在液相和气相中均比较稳定, 整个熔融体的结构重要表现为分子态的 KAIF₄ 和分子基团。

关键词: KAIF₄ 熔盐 结构特征
分类号: O645.4

KAIF₄ 是 KF-AlF₃ 系^[1,2]中除 K₃AlF₆ 以外的一个最重要的中间化合物。它的熔化性质多年来就有争论, 直到最近才弄清它是一个 M. P. 为 575℃ 的固液同组成融化化合物 (congruent melting compound)^[3]。研究它有很大的理论和实用意义。它是大规模应用于铝钎焊工业中 No-colok 钎剂的基本部分。为了改善这种钎剂, 深入了解 KAIF₄ 的熔态结构十分必要。研究这个化合物对发展低温电解铝工艺有现实意义。此外, 还和目前争论不休的铝的配位化学有关。

KAIF₄ 熔融体有一些不同寻常熔盐的特性: 粘度极低, 表面张力极小, 有超乎寻常的流动性, 能自动爬出铂器壁而具有某种“超流动性”。通常情况下, 不同熔盐在液态时的互熔度都很大。而 KAIF₄ 液态熔盐温度高至 800℃ 加入其他简单的氟化物如碱金属和稀土金属的氟化物都难溶, 只有结构和化学式与 KAIF₄ 比较相似的络氟化物才能显著地互熔, 并对其熔点的温度产生影响。这种现象在熔盐系中很少见。这些事实都说明 KAIF₄ 定有其独特的结构特征, 对这种结构特征文献中均未见报道。由于氟化物熔融盐的高腐蚀性, 对其结构进行直接测定在实验上存在很大的困难, 本文根据我们已经取得的实验数据和间接论据来探讨 KAIF₄ 熔盐的结构特征。

1 KAIF₄ 的固态结构

KAIF₄ 的固态结构 Brosset 在 1938 年就进行了研究, 认为它与 TlAlF₄ 是同晶化合物, 并用 X 射线衍射法测定了它们的晶体结构, 它们都属四方晶系, KAIF₄ 的晶胞尺寸是: $a = 3.550$, $c = 6.139 \text{ \AA}$ ^[4]; 1979 年, Plet 等人用水热法。培养出了 KAIF₄ 的单晶。他们所用的方法是将 AlF₃ 放在 KF(5mol · L⁻¹) 和 HF(5mol · L⁻¹) 的水溶液中, 将化合物脱水而得^[5]; 1981 年 Nouet 等人测定了室温下 KAIF₄ 的结构^[6], 从单晶中子衍射数据得出 KAIF₄ 属四方晶系, 空间群为 $P4/mbm$, $a = 5.043$, $c = 6.164 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $R = 0.030$; $R_w = 0.021$ 。1984 年 Launay 等用 X-射线,

收稿日期: 2000-12-15。收修改稿日期: 2001-02-02。

北京市自然科学基金资助课题(No. 2942006)。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈 荣, 男, 44 岁, 副教授; 研究方向: 熔盐化学。

中子和电子衍射三种方法研究了 KAlF_4 。认为室温下为四方相^[7]。Phillips 也测定了 KAlF_4 的结构^[2], 他则认为 KAlF_4 属立方晶系, 与 Nouet 和 Launay 等人所得的结果不同。我们用溶液反应合成试样细致地考察了 KF-AlF_3 体系^[3], 将所得 KAlF_4 的 X 射线衍射分析结果进行了指标化, 得出 KAlF_4 确属四方晶系, $a = 3.558$, $c = 6.149\text{\AA}$, 与 JCPDS 的结果相同, 同时确认了 KAlF_4 是固液同组成化合物。

2 KAlF_4 的气态结构

关于 KAlF_4 气态结构, 我们通过有关热力学计算知道, KAlF_4 在气相中可以生成并能稳定存在^[8]。Kolosov 等人则用质谱法研究了 KF-AlF_3 体系 (838K) 的蒸气压^[9], 它们的研究结果如表 1 所示。

表 1 KF-AlF_3 体系 (838K) 的蒸气压

Table 1 Vapour Pressures(atm) in System KF-AlF_3 at 838K^[8]

composition/mol%	P_{KF}	$P_{\text{K}_2\text{F}_2}$	P_{KAlF_4}	$P_{(\text{KAlF}_4)_2}$	P_{AlF_3}	P
50 ~ 100% AlF_3	6.07×10^{-12}	2.65×10^{-17}	2.79×10^{-5}	1.19×10^{-6}	8.96×10^{-9}	2.91×10^{-5}
25 ~ 50% AlF_3	2.94×10^{-10}	6.23×10^{-14}	2.79×10^{-5}	1.19×10^{-6}	1.85×10^{-12}	2.91×10^{-5}
$3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3^*$	1.46×10^{-8}	1.53×10^{-10}	1.14×10^{-8}	2.00×10^{-13}	1.52×10^{-15}	2.62×10^{-8}
$3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3^{**}$	1.69×10^{-8}	2.05×10^{-10}	8.43×10^{-9}	1.09×10^{-13}	9.70×10^{-16}	2.55×10^{-8}
0 ~ 25% AlF_3	1.05×10^{-7}	0.80×10^{-8}	2.17×10^{-10}	7.33×10^{-17}	4.03×10^{-18}	1.16×10^{-17}

*, ** : present the partial pressures on $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$; * : Measured by Kundsens method; ** : The lowest total pressures

从表 1 所示结果看, KF-AlF_3 体系中接近 KAlF_4 组成的蒸气压与 $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ 和接近 KF 组成的蒸气压相比要大得多, 相差 3 个数量级以上, 组成接近 KAlF_4 熔盐的蒸气压几乎等于 KAlF_4 和 $(\text{KAlF}_4)_2$ 的蒸气分压之和, 其气相的组成可以说就是 KAlF_4 和 $(\text{KAlF}_4)_2$ 。这也表明气态 KAlF_4 能够生成并能稳定存在, 且是此体系中含 25 ~ 100mol% AlF_3 组分蒸气相的主体。

在这个体系中, 络合分子的离解焓为^[9]:



从它们的离解焓可以看出 KAlF_4 是比较稳定的, 而 $(\text{KAlF}_4)_2$ 的离解焓较小, 处在一种介稳态, 在温度较高的情况下, 比较容易离解成 KAlF_4 。

3 KAlF_4 的熔态结构

熔态 KAlF_4 的异常特征及它的重要应用价值涉及到需要对 KAlF_4 的熔态结构进行了解, 至今这方面的资料十分匮乏, 研究的方法也不十分成熟。

熔盐熔态结构的研究方法目前大体有三种:

(1) 热力学方法; (2) 激光拉曼光谱法; (3) 计算机模拟计算的 Monte Carlo(MC)和分子动力学法(MD)。

以上研究方法以激光拉曼光谱法最为直接, 但研究高温熔盐, 特别是氟化物熔盐有许多实验上的困难, 如无法用透明的样品杯盛装试样, 而石墨的样品架又往往是靠熔盐较大的表面张力来支撑住熔态的样品。 KAlF_4 的表面张力极小且流动性极高, 很难进行实验。 Gilbert 设计了一种微型无窗口样品槽, 用拉曼光谱法研究了 $\text{AlF}_3\text{-MF}$ 系熔盐的结构, 发现此体系的拉曼光谱随温度和组成的改变而位移, 反映了 AlF_4^- 和 AlF_6^- 之间的平衡。根据所得的 AlF_6^- 全谱, 证明

了液态中 AlF_6^- 的存在和它的八面体配位结构, 并且分解为 AlF_4^- , 1015℃ 时的分解率约为 25%^[10], 但未对 KAlF_4 熔盐进行研究。

MC 和 MD 方法目前在计算熔盐热力学性质和结构上有较大的进展。Forland^[11] 最先用 MC 法研究具有简单离子结构的熔盐体系的热力学性质。Moe^[12] 等对熔融 LiCl 进行了计算, 获得了各个离子的径向分布函数和离子的空间排布情况。Larsen 和 Forland^[13] 用 MC 法计算了 NaCl-KCl 体系的热力学性质, 陈念贻^[14] 等则用 MC 法和 MD 法对一些熔融盐的结构和热力学性质进行了计算。无论如何, 目前这方面的研究也还停留在寻求实验数据以验算计算方法的成功, 对于缺乏有关实验数据的情况, 计算结果只能作为一种参考。

鉴于上述情况, 根据我们已经取得的实验数据和间接论据, 对比进行 KAlF_4 熔态结构特征的探讨。

3.1 熔度的对比

简单的离子性氟化物 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 以及简单稀土氟化物在 KAlF_4 熔液中, 温度高达 800 ~ 1000℃ 时皆难溶。而络氟化物则与 KAlF_4 不同程度地互溶, 并有熔点下降现象^[15], 与 KAlF_4 分子组成相似者, 影响较大。例如 KBF_4 能和 KAlF_4 良好地互溶, 可将其熔化温度从 575℃ 降低至 470℃。

3.2 相关系的对比

在二元系相图中常可看到一种规律, 即熔盐结构和性质相似的两个熔盐组成的二元系常形成共晶系。两个离子键很强的熔盐配对是如此, 如 LiCl-KCl 、 KF-NaF 和 KF-CsF 等等; 两个共价键很强的熔盐组成二元系也是如此。例如 $\text{SbCl}_3\text{-AlCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3\text{-PbCl}_2$ 等。键型和键强愈相当, 愈易形成共晶。如果熔盐的结构完全相同, 而晶胞参数又接近, 则会形成连续固溶体。另一种情况是熔盐结构和性质不相似的熔盐组成二元系, 其间容易生成中间化合物。结构、性质差别愈大, 越容易形成稳定化合物, 即固液同组成的化合物, 并具有较高的熔点。例如 KF-AlF_3 系中产生 K_3AlF_6 。差别较小, 则生成稳定性较低的化合物, 如固液异组成化合物。这些现象可以用离子的极化和变形来解释。利用这一规律观察与 KAlF_4 与其它氟化物组成的二元系相关系, 可以根据配对的熔盐的性质来间接推断 KAlF_4 的结构与性质。

由离子性强的化合物如 KF 、 CsF 、 K_3AlF_6 、 Cs_3AlF_6 构成赧二元系 KF-CsF 和 $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Cs}_3\text{AlF}_6$ 均只能形成共晶系或具有最低点的连续固溶体^[16,17]。在 K^+ 、 $\text{Cs}^+ \parallel \text{AlF}_6^{3-}$, AlF_4^- 的相关系中则可看出, 由 KAlF_4 构成的赧二元系 $\text{KAlF}_4\text{-Cs}_3\text{AlF}_6$ ^[18], 在液相限上明显生成固液同组成的化合物, 说明 KAlF_4 的结构与性质与离子性甚强的 Cs_3AlF_6 差之甚远。

在 $\text{AlF}_3\text{-KF-BeF}_2$ 三元系中的 $\text{KAlF}_4\text{-KBe}_2\text{F}_7$ 和 $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-KBe}_2\text{F}_7$ 两个赧二元系中, 不变的组元都是 KBe_2F_7 , 却出现了两个类型绝然不同的相关系^[19]。 $\text{KAlF}_4\text{-KBe}_2\text{F}_7$ 赧二元系属共晶型, 固相中没有化合物生成, 说明二者极化或变形的相互作用在熔化时和凝固后都相当, 结构性质接近。离子型化合物 K_3AlF_6 与分子型化合物 KBe_2F_7 所构成的赧二元系中则出现两个稳定性不算太高的化合物(固液异组成, 生成温度比较低, 分别为 448℃ 和 378℃)^[19]。

KAlF_4 与 KBF_4 构成的二元系^[15] 也是简单共晶类型。而 KBF_4 是一个以共价键型分子为主要成份的熔盐。它的电导率很低, 高于熔点的 550℃ 时, 电导率仅为 $1.07\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。而 KF 高于熔点 50℃ 的 900℃ 时高达 $9.83\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。我们也初步测定了 600℃ 时 KAlF_4 的电导率, 是相同温度下 KBF_4 电导率的 1.3 倍, 也比较小。由此也可以推断熔态 KAlF_4 具有与 KBF_4 相似的结构特征。

3.3 熔态 KAlF_4 的电极反应

我们对 $\text{KF}:\text{AlF}_3 = 55(\text{mol}):45(\text{mol})$, $\text{KF}:\text{AlF}_3 = 50(\text{mol}):50(\text{mol})$, $\text{KF}:\text{AlF}_3 = 45(\text{mol}):55(\text{mol})$ 三个样品在 650°C 、 750°C 下进行了循环伏安分析, 结果表明^[20], 纯 KAlF_4 的还原电流峰值 i_{pc} 和氧化电流峰值 i_{pa} 值比 $\text{KF}:\text{AlF}_3 = (45\text{mol}:55\text{mol})$ 和 $\text{KF}:\text{AlF}_3 = (55\text{mol}:45\text{mol})$ 组成的熔盐要小得多, 相差两个数量级, 这一结果说明该体系中的电化学活性物质 $\text{Al}(\text{III}) + 3\text{e} = \text{Al}$ 浓度极小, 所引起的电流响应小得多, 这只能以 KAlF_4 的熔体结构中主要呈分子态的基团来解释。与 KAlF_4 邻近组成的熔体的循环伏安分析的电流响应大得多, 说明这些熔体中有足够的电活性物质即离子性物质。

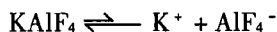
3.4 KAlF_4 气相组成的推论

根据表 1 的蒸气压数据可以看出 838K 时, 组成介于 K_3AlF_6 至 AlF_3 之间的蒸气压基本都是 KAlF_4 和 $(\text{KAlF}_4)_2$ 的分压提供的, 蒸气相中 KF 、 $(\text{KF})_2$ 和 AlF_3 的分压都极小, 比 KAlF_4 和 $(\text{KAlF}_4)_2$ 的分压要小 2~3 个数量级, 此时气相中的 KAlF_4 或 $(\text{KAlF}_4)_2$ 和液相中相应的分子应处于某种平衡之中。

3.5 熔态 KAlF_4 结构特征的推论

根据以上的分析对比似可对 KAlF_4 的熔态结构特征作如下描述:

四方晶系的 KAlF_4 在温度超过熔点时沿二维 $[\text{AlF}_{4/2}\text{F}_2]_\infty^-$ 层间的 K^+ 面破坏其晶格结构, 在液相中形成 K^+ 、 AlF_4^- 和 KAlF_4 分子。 KAlF_4 在液相和气相中比较稳定, 具有较大的蒸气压, 整个平衡可以描述为:



AlF_4^- 很少进一步解离, 整个熔融体的结构主要表现为分子态的 KAlF_4 和分子基团。

参 考 文 献

- [1] Jenssen B. *Phase and Structure Determination of New Complex Aluminum Fluoride*, Ph. D. Thesis, Institute of Inorganic Chemistry, Norges Tekniske Hogskole, Trondheim, Norway, 1969, p36~39.
- [2] Phillips B., Warshaw C. M., Mockrin I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, 49, 631.
- [3] CHEN Rong, WU Gen-Hua, ZHANG Qi-Yun *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83, 3196.
- [4] Brosset C. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1938, 239, 301.
- [5] Plet F. et al *J. Cryst. Growth*, 1979, 47(5~6), 699.
- [6] Nouet J. et al *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1981, B37(1), 32.
- [7] Launay J. M. et al *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 21(Phase Transform. Solids), 1984, 167.
- [8] CHEN Rong(陈 荣), WU Gen-Hua(吴根华), ZHANG Qi-Yun(张启运) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, 2000, 9, 50.
- [9] Kolosov E. N. et al *Zh. Fiz. Khim.*, 1975, 49(3), 805.
- [10] Gilbert B., Mamantov G., Begun G. M. *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 950.
- [11] Forland P. J., Ostvold T. *Acta Chemica Scand.*, 1968, 22, 2415.
- [12] Moe J. K., Ostvold T., Forland T. *Acta Chemica Scand.*, 1969, 23, 2422.
- [13] Larsen B., Forland T. *Mol. Phys.*, 1973, 26(6), 1521.
- [14] CHEN Nian-Yi(陈念贻) et al *Computational Chemistry and Application(计算化学及其应用)*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [15] ZHANG Qi-Yun(张启运), CAO Jie(曹 洁) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, 1995, 53, 765.

- [16] Samuseva R. G. et al *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)*, **1965**, **10**, 689.
- [17] CHEN Rong, ZHANG Qi-Yun *Thermochimica Acta*, **1999**, **335**, 135.
- [18] CHEN Rong, ZHANG Qi-Yun *Thermochimica Acta*, **2000**, **354**, 117.
- [19] CHEN Rong, CAO Jie, ZHANG Qi-Yun *Thermochimica Acta*, **2000**, **354**, 161.
- [20] WU Gen-Hua, CHEN Rong, ZHANG Qi-Yun *Proc. of Int. 7th Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis*, **1997**, C201.

Structure Feature of the Molten Salt KAlF_4

CHEN Rong ZHANG Qi-Yun

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Based on the present experiment data and indirect groundwork, the feature of molten salt KAlF_4 has been discussed by the results of solubility comparison, phase relation and electrochemical analysis. It is indicated that KAlF_4 can stable existed both in liquid and gas state. The structure feature of molten KAlF_4 is in molecular or molecular group form.

Keywords: KAlF_4 molten salt structural feature