

熔盐化学

——原理和应用

Molten Salt
chemistry
—Principle and
Application

*Molten Salt
chemistry
—Principle and
Application*

熔 盐 化 学

——原理和应用

Molten Salt Chemistry

——Principle and Application

段淑贞 乔芝郁 主编

Edited by Duan Shuzhen and Qiao Zhiyu

冶金工业出版社

The Metallurgical Industry Press

内 容 简 介

本书主要论述熔盐物理化学性质、熔盐中的化学反应、熔盐中的电极过程和电结晶、熔盐结构、熔盐量子化学，以及熔盐在制取金属铝、稀土金属、合金和在电镀、锂电池、表面合金化等方面的应用。书中列出了反映近30年来国内外熔盐理论、试验和应用研究的大量参考文献。本书可供从事熔盐研究和与熔盐有关的科技和教育工作者使用，也可供有关研究生及高年级大学生参考。

熔 盐 化 学

——原理和应用

Molten Salt Chemistry

——Principle and Application

段淑贞 乔芝郁 主编

Edited by Duan Shuzhen and Qiao Zhiyu

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街盖楼北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 26 1/2 字数 631 千字

1990年2月第一版 1990年2月第一次印刷

印数00,001~1,000册

ISBN 7-5024-0370-1

TQ·18 定价19.15元

前 言

熔盐在电解制取金属铝、镁、钠、钙、铍、稀土金属及其合金等的工业生产中以及在熔盐电池、熔盐萃取分离、熔盐电镀、熔盐电化学表面合金化、熔盐钎焊和若干高技术领域中得到了广泛的应用。实践的需要和溶液化学研究的深入促进了熔盐物理化学性质、熔盐中的电极过程和电结晶、熔盐结构及熔盐量子化学等研究的发展。在日本、苏联、法国、美国、英国、挪威等国都形成了熔盐研究的专门队伍，有关熔盐的专著不下二十余本(参见附录)。同样，我国的熔盐研究工作也具有自己的特色，在许多领域的研究工作保持了同类研究的当代水平。但是建国以来，我国只在五十年代初期翻译出版了苏联学者别略耶夫等著的《熔盐物理化学》和六十年代初期翻译了捷里马尔斯基等的《熔盐电化学》，这一状况与我国熔盐研究蓬勃发展的现状是十分不相称的，为此萌发了编写我国第一部熔盐专著的强烈愿望。在冶金工业出版社和孙鸿儒、曹蓉江的大力支持下，我们约请了国内外有关学者(按所撰写章次排列)陈念贻、B.特雷米雍(Tremillon)、乔芝郁、M.戈讷-艾斯卡尔(Gaune-Escard)、J-P.布罗(Bros)、赵敏寿、杜森林、唐定骧、段淑贞、F.朗载尔姆(Lantelme)、邱竹贤、冯应昇(Y. S.Fung)、刘业翔、杨绮琴、P.达克西尔(Taxil)等通力协作撰写了这部专著。

由于熔盐化学研究的领域众多，在选题上我们充分考虑了我国熔盐研究工作的特色以及具有长远发展前景的课题，撰稿者都是有关领域进行了长期研究工作并富有成效的学者，因此内容比较充实，追踪了有关领域研究的先进水平。此外，本书附录所列的参考书目包括近

30年来国内外出版的有关熔盐的专著，反映了这段时期熔盐理论、试验和应用研究的全貌，可供读者参考。我们衷心地期望本书的出版能对从事熔盐研究的科技和教育工作者、研究生以及高年级大学生有一定的参考价值，并能促进我国熔盐研究工作的发展。

本书的出版是15位撰稿者通力协作的丰硕成果，招光文、贺众力等同志参加了部分章节的翻译工作。

限于作者水平，书中不当之处在所难免，恳请读者予以指正。

段淑贞 乔芝郁

1987.10.1.于北京

目 录

第一章 熔盐结构和熔盐量子化学 1	
引言	1
第一节 熔盐中离子键的部分共价性	2
第二节 熔盐的阳离子对含氧络阴离子内部化学键的影响 4	
第三节 熔盐-液体金属溶液的本性研究	7
一、碱金属和熔盐的相互溶解现象..... 7	
二、碱土金属在熔盐中的溶解现象..... 11	
三、关于 Zn_2^+ 和 Zn^+ 的相对稳定性	13
四、铝在冰晶石-氧化铝熔体中的溶解现象..... 13	
第四节 熔盐微观结构的计算机模拟	16
一、液态微观结构研究概述..... 16	
二、熔盐和熔盐溶液结构的计算机模拟方法..... 16	
三、熔盐瞬时局部结构的几何模型..... 18	
四、熔盐溶液的计算机模拟研究——LiF-KCl系和互易盐系的计算..... 18	
五、熔盐溶液的计算机模拟研究——冰晶石熔体的结构..... 21	
第五节 熔盐结构理论的其他课题——今后的研究工作展望 22	
一、金属熔盐界面结构的量子化学和统计力学研究..... 22	
二、周期表B族元素(如铜、银、锌、镉、汞等)卤化物熔盐的化学键结构研究..... 23	
三、炭电极(或石墨)与熔盐相互作用的量子化学研究..... 23	
四、熔盐局部结构与“非晶子”问	

题.....	23
参考文献	24
第二章 熔盐中的反应	25
引言	25
第一节 概论 26	
一、熔盐广泛地用作反应介质、电解质及其使用温度..... 26	
二、溶于熔盐的化合物的状态..... 28	
三、分析描述熔盐溶液反应的原理和方法..... 28	
第二节 碱金属氯化物熔盐中的反应	32
一、金属氧化物的生成反应..... 32	
二、和 O^{2-} 离子生成化合物对氧化还原反应和电化学反应的影响..... 42	
三、利用 $E-p \cdot 2^-$ 图预测熔融碱金属氯化物中金属氧化物选择性溶解的可能性..... 49	
第三节 熔融络合卤化物(主要是氟铝酸盐)中的反应:酸-碱体系及其对电化学性质的影响 56	
一、作为溶剂的熔融四氟铝酸盐..... 56	
二、其它熔融络合卤化物(氟铝酸盐和氟硼酸盐)..... 66	
第四节 熔融氢氧化物中的反应	69
一、概述..... 69	
二、熔融氢氧化物中酸-碱体系的定义..... 69	
三、NaOH-KOH低共熔混合物(227°C)中的反应	70
四、熔融苏打中的反应及溶剂特性随温度的变化情况..... 82	
第五节 具有含氧碱阴离子的熔融	

碱金属盐.....	87	第一节 理想溶液和非理想溶液.....	160
一、概述.....	87	一、逸度.....	160
二、碳酸盐.....	87	二、活度.....	163
三、硝酸盐.....	90	三、理想溶液.....	163
四、硫酸盐、焦硫酸盐及硫酸氢盐		四、过剩热力学函数.....	164
.....	96	第二节 离子混合物的热力学模型	
五、不同熔盐在电位-酸度图上的比		165
较.....	107	一、二元混合物.....	166
结 论.....	108	二、三元系及多元系.....	169
附 表.....	109	第三节 试验方法.....	173
参考文献.....	110	一、量热法.....	173
第三章 熔盐相图及其理论计算	112	二、蒸气压测量.....	174
引言.....	112	三、电动势法.....	175
第一节 相图热力学.....	113	四、冰点下降法.....	176
一、由相图提取热力学函数.....	113	五、化学平衡法.....	177
二、自由能曲线和相图.....	118	参考文献.....	177
第二节 熔盐溶液的热力学模型.....	128	第五章 稀土熔盐化学和电化学	179
一、正规溶液、亚正规溶液和准正规		第一节 稀土熔盐化学.....	179
溶液模型.....	129	一、概述.....	179
二、共形离子溶液模型.....	131	二、稀土熔盐体系.....	180
三、有序体系——扩展的似化学模型		三、稀土熔盐系的物理化学性质.....	181
.....	134	四、稀土熔盐系中络离子.....	187
第三节 由二元系性质预示多元系		五、稀土熔盐系与盛容器、稀土金属	
性质的经验方法.....	135	和空气的相互作用.....	188
一、解析方法.....	135	六、铝热还原钪族稀土氧化物制备	
二、数值方法(几何模型).....	137	铝-稀土合金.....	190
第四节 熔盐相图计算的原理和数		第二节 稀土熔盐电化学.....	190
值计算方法.....	142	一、稀土熔盐的一些电化学性质.....	190
一、由自由能曲线构筑相图.....	142	二、稀土熔盐中电极过程的研究.....	195
二、由平衡各相中组元i的偏摩尔自		三、熔盐电解制取稀土金属和合金	
由能相等的原理计算相图.....	144	196
三、二分法.....	145	参考文献.....	199
四、牛顿-拉甫逊法.....	146	第六章 熔盐电镀	201
五、高斯-塞德尔法.....	153	引言.....	201
六、求体系自由能最小值的方法.....	153	第一节 熔盐电镀的主要特点.....	203
七、最急下降法.....	154	一、熔盐电镀的特点.....	203
结 论.....	155	二、熔盐电镀存在的困难.....	203
参考文献.....	156	第二节 熔盐电镀过程及影响因素	
第四章 熔盐混合物热化学	159	203
引言.....	159	一、一般的试验过程.....	203

二、溶剂和溶质的成分.....	203	结论	263
三、反应器和电极.....	204	参考文献	264
四、熔盐净化.....	205		
五、影响熔盐电镀的因素.....	210		
第三节 熔盐电镀的理论研究	212	第八章 冰晶石-氧化铝熔液结构与	
一、络合离子的稳定性.....	212	铝电解电极反应	266
二、电极过程的动力学.....	213	第一节 概述	266
第四节 两种主要控制镀层质量的		第二节 冰晶石-氧化铝熔液结构	266
方法	225	一、NaF-AlF ₃ 二元系相图	266
一、电化学成核过电位及其在熔盐电		二、冰晶石熔液的热分解反应.....	267
镀中的应用.....	225	三、Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ 二元系相图.....	270
二、脉冲电位、脉冲电流在熔盐电		四、冰晶石-氧化铝熔液的结构.....	271
镀技术中的应用.....	228	第三节 铝电解中的电极反应	276
第五节 金属在熔盐中的电镀实例		一、阳极反应.....	276
.....	230	二、阴极反应.....	279
一、金属在熔盐中电镀简介.....	230	第四节 阳极效应.....	283
二、在熔盐中电镀金属铬、钛.....	231	一、阳极效应发生时的电化学反应	283
参考文献	236	二、阳极效应发生时的高频波	284
		三、阳极效应发生时的喷射现象.....	286
		四、金属阳极上的阳极效应.....	286
		五、湿润性、双电层电容与阳极效应	
		的关系.....	287
		六、阳极效应发生机理的讨论.....	288
第七章 熔盐电结晶	239	第五节 铝在冰晶石-氧化铝熔液	
引 言	239	中的溶解	290
第一节 传输性质、表面变化和晶		一、铝的溶解度.....	290
体生长	240	二、铝的溶解现象.....	291
一、熔融电解质中电活性物质的扩散		三、金属雾的特征.....	293
.....	240	四、铝的溶解机理.....	294
二、表面结构的影响.....	242	五、金属雾的颜色.....	297
三、用计时电位法分析表面的变化		参考文献	297
.....	243		
四、电结晶和表面自微扰.....	244		
第二节 电成核	247	第九章 熔盐锂电池	299
一、表面能.....	247	引 言	299
二、成核速率.....	247	第一节 高级电池体系的发展	300
第三节 暂态技术在研究成核过程		一、对新电池体系的要求.....	300
中的应用	250	二、锂电池体系的选择.....	300
一、计时电位法.....	250	三、熔盐溶剂体系的选择.....	302
二、计时电流法.....	252	第二节 熔盐锂电池	303
第四节 晶核长大	254	一、阳极材料.....	303
一、唯象的描述.....	254	二、阴极材料.....	314
二、被扩散区覆盖的表面.....	256	三、电解质.....	323
三、电流-时间暂态的特征.....	258		
四、试验结果.....	259		

结论	326	第二节 阴极合金化	374
参考文献	327	一、概述	374
第十章 熔盐电解中的惰性阳极和惰性阴极	337	二、合金化覆盖层	381
第一节 概述	337	三、电解制取铁族金属的稀土合金	382
第二节 氧化物陶瓷阳极	339	四、锂合金——高能电池的负极材料	383
一、用于铝电解的氧化物陶瓷阳极	339	第三节 液态阴极电沉积	384
二、氧化物陶瓷阳极的若干物理-化学性质	340	一、概述	384
三、氧化物电极在冰晶石-氧化铝熔体中的电化学反应	343	二、稀土合金的制取及分离	385
四、氧化物陶瓷阳极用于铝电解的实例	348	三、其他液态合金的制取	387
五、氧化物电极在氯化物熔盐中的电化学反应	349	参考文献	389
第三节 炭素和石墨阳极	351	第十二章 熔盐电化学表面合金化	392
一、炭素和石墨电极的物理-化学性质	351	引言	392
二、炭素和石墨阳极上的析氯过程	352	第一节 熔盐电化学表面合金化技术	393
第四节 熔盐电解中的惰性阴极	355	一、熔盐电解浴及其净化	393
一、铝电解采用惰性阴极的意义	355	二、熔盐电化学表面合金化的电池装置	394
二、铝电解工艺对惰性阴极的要求	355	三、用熔盐电化学方法制取表面合金的技术	395
三、惰性阴极用材料	356	第二节 熔盐电化学表面合金化过程的热力学和动力学	397
四、工业铝电解槽应用TiB ₂ 阴极的试验	357	一、过程的热力学	397
参考文献	360	二、过程的动力学	400
第十一章 熔盐电解制取合金	362	第三节 熔盐电化学表面合金化的应用	407
引言	362	一、熔盐电化学表面合金化过程的特点	407
第一节 电解共沉积	363	二、熔盐电化学表面合金化过程的应用	408
一、基本原理	363	参考文献	410
二、合金电镀	366	附录	412
三、半导体膜的电沉积	368	参考书目	412
四、超导体膜的电沉积	370	Contents (英文章目)	412
五、稀土合金共沉积	372		

第一章 熔盐结构和 熔盐量子化学

陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所)

摘 要

从量子化学和化学统计力学的深度探讨熔盐和熔盐溶液的微观结构以及熔盐的微观结构和熔盐的宏观性质的关系。在量子化学计算的基础上,讨论了熔盐和熔盐溶液的化学键结构,包括熔盐中的部分共价性、熔盐-液体金属相互溶解作用的本质、熔盐的振动光谱和电子光谱的量子理论,以及熔盐-金属界面的电子结构等。阐述了用计算机模拟熔盐和熔盐溶液中离子排布和运动的Monte Carlo方法和分子动力学方法。在计算机模拟的基础上,讨论了熔盐的几何模型、熔盐溶液的统计理论以及若干典型熔盐系的结构及其与性质的关系。

引 言

熔盐和熔盐溶液在冶金、能源、化工等技术领域有着广泛的应用。许多实用课题的解决,都有赖于对熔盐和熔盐溶液微观结构的深入了解。熔盐电解是耗电大户,如何控制金属雾是提高电解电流效率的关键,因此人们对金属雾(金属在熔盐中的溶解作用)的本质有所了解。如何减少电极表面的过电压是提高电能效率须待解决的一个重要课题,为此需要弄清熔盐电解的电极表面微观结构。冶金工业中需要选择所需性能的熔盐系作电解液、合金钢精炼用熔渣、合金热处理用熔盐等,原子能和太阳能工业则需要选择所需性能的熔盐系作载热剂,贮热剂和熔盐反应堆核燃料,等等。为了有效地选择所需性能的熔盐系(熔盐系设计),人们已经测量了多种熔盐系的许多物理化学性质,但因熔盐系及其物性种类繁多,已有的数据总是不够用的。因此,深入研究熔盐系的微观结构及其与物理、化学性质的关系,以便人们能从理论上掌握和预报未知熔盐系的性质。可从熔盐溶液微观结构深度上对熔盐溶液的各种热力学性质,包括密度、摩尔体积、粘度、表面张力、内能、熵、焓、自由能、活度和活度系数、相平衡、溶解度、扩散系数,以及红外、紫外、拉曼光谱等,进行本质性的探讨。因此,从结构化学和量子化学的深度研究熔盐和熔盐溶液,便成为熔盐化学研究的一个前沿领域。

熔盐和熔盐溶液是以阴、阳离子为主体的液体,离子间的相互作用(以及离子和存在

于部分熔盐溶液中的原子、分子的相互作用)显然是熔盐理论的基础。这些相互作用说到底应当是量子力学(或量子化学)的研究对象。但由于典型的离子键通常可用静电硬球模型(即视离子为具有固定半径的带电硬球的模型)或静电软球模型(即认为离子间作用势等于静电势与经验的近程排斥势之和的模型)得到有效的描述。这种描述回避了复杂的量子化学计算,而能取得相当的成功。由于这一原因,长期以来熔盐溶液理论只注意经典统计力学而不注意量子力学或量子化学。从五十年代开始,便以静电硬球模型为基础,以伪晶格模型为框架,建立了熔盐统计理论和熔盐溶液理论体系^[1]。这方面研究工作虽有显著成绩,但却难以弥补下列两方面先天的缺陷:

(1) 熔盐和熔盐溶液中的化学键(离子、原子、分子等的相互作用)并不总是能用静电模型描述的。事实上,大多数的熔盐(如周期表B族元素的卤化物熔盐等)中的化学键都不是纯离子键,都存有共价性的成分,熔盐和液体金属之间的溶液,尤难用静电模型解释。其他如熔盐中络合离子的结构和光谱理论问题、熔盐-金属界面结构和性质问题,以及熔盐电解电极过程的机理问题等,如不从量子力学的深度研究,是不可能彻底查明的——这说明熔盐的量子化学研究已势在必行。

(2) 液态的伪晶格理论只是一种粗略的半经验模型^[2],虽在热力学性质计算方面取得某种程度的成功,但终究不是严格的理论(熔盐中显然既没有长程有序,也没有晶格),而且也不能推广用以计算液态的各种性质。熔盐的伪晶格模型也是如此。近年来,随着计算机技术的进展,Monte Carlo(蒙的卡洛)法和分子动力学法(Molecular dynamics method)已成为研究熔盐中离子排布和运动的有效工具^[3]。发展趋势已十分明显:新的熔盐统计理论将在计算机模拟研究的基础上建立起来。

总而言之,运用量子化学方法和Monte Carlo法,分子动力学法等计算机模拟方法研究熔盐和熔盐溶液,可以帮助人们更深入地理解所研究的对象,使熔盐和熔盐溶液理论发展到一个新阶段。在本章中,将从这一角度综述已有的研究结果,并对有关的理论问题作广泛探讨,提出今后要解决的研究课题,展望熔盐和熔盐溶液理论的新动向。

第一节 熔盐中离子键的部分共价性

通常将熔盐看成由离子组成的液体,离子间的化学键被看成纯离子键。实际上,纯离子键只是化学键键型过渡的极端情况。根据鲍林(Pauling)的键型过渡理论,一般化学键的波函数 ψ_{AB} 可视为共价波函数 $\psi_{A:B}$ 和离子波函数 $\psi_{A^+B^-}$ 的线性叠加^[4,5]:

$$\psi_{AB} \simeq a\psi_{A:B} + b\psi_{A^+B^-}$$

a 、 b 系数值使A-B键能量最低。根据量子化学从头计算法的计算结果,即使碱金属卤化物的化学键也不是纯离子键。从理论上很难在“纯离子键”的熔盐和有部分共价键的熔盐之间划一条分界线。从熔盐统计理论研究的结果看,将碱金属、钙、锶、钡的卤化物熔盐看成离子熔体,其理论计算结果与试验事实尚属符合;铍、镁、铝的卤化物应有某些共价倾向;铜、银、金、锌、镉、汞、镓、铟、铊、铅、铋等的卤化物的共价性则十分明显^[6,7,8]。由此可见,根据量子化学和化学键理论研究熔盐和熔盐溶液中化学键的部分共价性,对深入了解熔盐和熔盐溶液的结构是十分必要的。为此应当查明下列基本问题:

- (1) 熔盐中化学键部分共价性的量子化学实质;
- (2) 影响熔盐中化学键共价性的因素和判据;
- (3) 熔盐中化学键共价性和离子间其他作用势的关系;
- (4) 熔盐中化学键共价性对熔盐性质的影响。

通常认为, 离子键化合物熔化后形成熔盐, 共价化合物熔化后形成分子液体, 化合物中元素的电负性差 Δx 是决定化学键的离子性或共价性的判据。实际上, 电负性差 Δx 和化学键离子性或共价性的对应关系比较复杂: 许多电负性差 Δx 较小的化合物如AgI、AgBr、TiI、PbI₂、BiI₃等熔化后形成导电良好的离子熔体——熔盐; 而许多电负性差 Δx 较大的化合物如HF、BF₃、SiF₄、CF₄、PF₅等却形成离子导电极差的分子液体。人们发现, 对于简单的无机化合物, 特别是卤化物, 可用电负性差 Δx 和电荷-半径比和 $\sum \frac{Z}{r_K}$ 为纵、横坐标作二维键参数图进行有效地分类。 Δx 小、 $\sum \frac{Z}{r_K}$ 大的化合物形成分子液体, Δx 大、 $\sum \frac{Z}{r_K}$ 小的化合物熔化后形成熔盐。

为了从理论上探讨上述规律的实质, 人们选择一批氟化物和氯化物用量子化学从头计算方法进行计算^[6], 以考查某些 Δx 大而形成共价分子液体的氟化物的化学键结构。计算采用STO3G基组, 分子中带正电的原子净电荷 $Q(A)$ 值和化合物液态离子电导对照如表1-1。

表 1-1 $Q(A)$ 计算值和实测液态离子电导的对照

化 合 物	$Q(A)$	液态离子电导, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
KF	0.8847	$>10^{-1}$
KCl	0.7850	同 上
NaCl	0.6338	同 上
LiCl	0.5325	同 上
NaF	0.5802	同 上
KH	0.6286	同 上
NaH	0.4015	同 上
HF	0.1592	$<<10^{-2}$
BF ₃	0.1311	同 上
BH ₃	0.0610	同 上

可以看出: $Q(A)$ 和液态离子电导确存有明显的对应关系。

下面就来详细考查具有明显共价性的BeF₂、BF₃的化学键结构。

BeF₂分子的化学键中铍、氟原子的轨道集居数为:

氟原子 1s 1.9982 2s 1.9272 2p_x 1.7652 2p_y 1.5906 2p_z 1.7652

铍原子 1s 1.9965 2s 0.5633 2p_x 0.4695 2p_y 0.4083 2p_z 0.4695

BF₃分子的化学键中硼、氟原子的轨道集居数为:

氟原子 1s 1.9981 2s 1.9045 2p_x 1.6433 2p_y 1.8076 2p_z 1.7777

硼原子 1s 1.9950 2s 0.7227 2p_x 0.6109 2p_y 0.6109 2p_z 0.6670

显然在 $2p_F$ 和 $2p_B$ 。(或 $2p_B$)之间形成了 π 键,正是这种 π 键造成了 BeF_2 、 BF_3 的共价性。相应的分子轨道的波函数为:

$$\text{BeF}_2 \quad \psi_\pi = 0.3972\psi(2p_{B_1}) + 0.5866(2p_{F_1}) + 0.5866(2p_{F_2})$$

$$\text{BF}_3 \quad \psi_\pi = 0.4769\psi(2p_B) + 0.4314\psi(2p_{F_1}) + 0.4314\psi(2p_{F_2}) \\ + 0.4314\psi(2p_{F_3})$$

为了对比,我们也计算了一些氯化物分子的化学键。对于氯化物,是 $3p_{Cl}$ 参加形成 π 键,但同时总是有 $2p_{Cl}$ 形成反键。以 NaCl 中的 π 键为例:

$$\psi_\pi = 0.9672\psi(3p_{Cl}) + 0.1950\psi(3p_{Na}) - 0.2432(2p_{Cl}) - 0.04494(2p_{Na})$$

由于 $2p$ 电子形成反键,势必削弱了 π 键。因此, $\sum \frac{Z}{r_K}$ 较小的氯化物(以及溴化物、碘化物,均基于同样理由)共价性应较 $\sum \frac{Z}{r_K}$ 大的氟化物为弱。这就是 $\Delta x - \sum \frac{Z}{r_K}$ 二维键参数图为什么能有效地区分熔盐和分子液体的原因。

上述的 π 键实际上就是 F^- 、 Cl^- 等离子的外层电子向 B^{3+} 、 Be^{2+} 、 Na^+ 等的 s 、 p 空轨道离域形成的反馈键(Back-donating bond)。阳离子空轨道能级愈低,这种反馈倾向就愈强烈。我们的量子化学计算的结果表明: $\frac{Z}{r_K}$ 大的阳离子如 Mg^{2+} ,因内层 d 电子层不完全屏蔽而使外层轨道能级低的B族元素离子如 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等,都能和 F^- 、 Cl^- 等形成较明显的反馈键,因此在熔盐和熔盐溶液中表现某些部分共价性的特点。不少研究人员曾用部分共价性解释熔盐或熔盐溶液的异常现象。例如:沃思克列辛斯卡娅(Воскресенская)等注意到 MgCl_2 熔盐的表面张力远较其他碱土金属氯化物熔盐的弱,即用 MgCl_2 熔盐“解离不完全”解释;又如我们曾注意到:根据静电硬球模型总结得出的熔盐溶液热力学性质的半经验规律,对电负性大于1.6的元素(镁、锌、镉、汞、铊等)的氯化物不甚适用,也可用部分共价性来解释^[7]。事实上,共价性较强的B族元素卤化物,其Van der Waals作用能、极化作用都可能和A族元素卤化物不一样。因此,哪些受部分共价性的影响,哪些受其他因素影响,还需要进行仔细认真的研究才能真正弄明白^[9]。

第二节 熔盐的阳离子对含氧络阴离子内部化学键的影响

许多含氧酸盐如硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等熔化后形成熔盐,熔盐中含氧络阴离子内部一般为极性共价键。研究表明,阳离子的种类对于含氧络阴离子的电子光谱和振动光谱均有显著影响。研究这些影响,不仅有助于了解含氧酸盐熔盐的结构和性质,且还能进一步理解熔盐的一般结构理论。因为可以将含氧络阴离子看成微观“探针”,通过光谱获取其微环境和熔盐局部结构的信息。我们用量子化学EHMO方法计算了各种含氧酸离子和阳离子组成的集团的化学键结构,结合熔盐的光谱测量结果进行理论探讨。

一、硝酸盐熔盐的电子光谱的量子化学研究

斯密斯(Smith)、波士顿(Boston)测量了锂、钠、钾、铷、铯硝酸盐的熔盐的电子

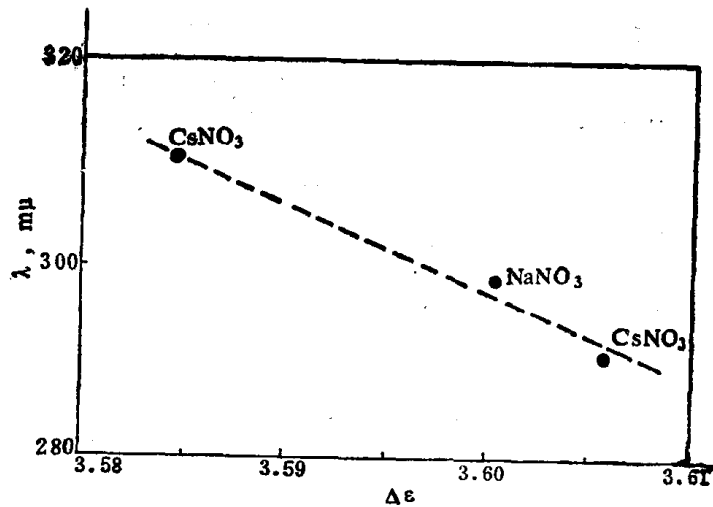


图 1-1 量子化学计算的 $\Delta\epsilon$ 和熔盐电子吸收峰波长的关系

吸收光谱^[10]。其低能量吸收带的峰值按锂、钠、钾、铷、铯顺序向长光波方向迁移。鉴于低能量吸收带的吸收峰应当与吸收介质(熔盐)的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道的能量差值对应,取锂、钠、钾、铷、铯的下列离子集团作量子化学计算,以求HOMO和LUMO的能级差值,和实测峰值对照,如图1-1所示。从图可以看出:HOMO、LUMO能量差值和实测峰值有良好的对应关系,考虑到EHMO方法和所用模型的近似性,认为结果是令人满意的。

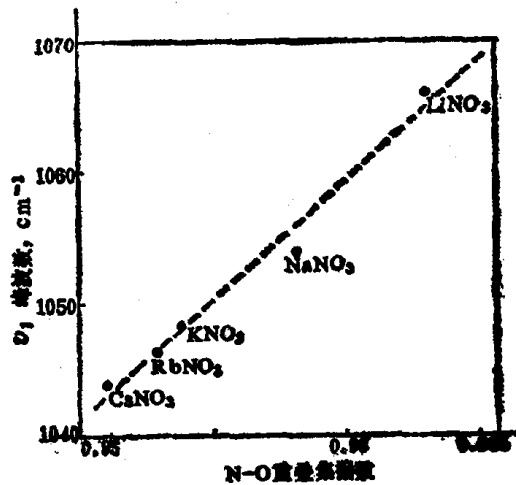


图 1-2 N-O键重叠集居数和NO₃⁻拉曼光谱 ν_1 峰波数间的关系

二、硝酸盐、亚硝酸盐、碘酸盐、硫酸盐、碳酸盐熔盐拉曼(Raman)光谱的量子化学研究:

对硝酸盐熔盐的拉曼光谱已进行过许多研究^[11]。人们注意到:锂、钠、钾、铷、铯硝酸盐熔盐的拉曼光谱的 ν_1 峰频率从锂至铯递减。AgNO₃熔盐的NO₃⁻离子 ν_1 峰频率较CsNO₃更低。为了解释这些事实,比尔(Bue)认为 ν_1 峰频率与硝酸盐熔盐的自由体积有关。但 ν_1 频率和熔盐自由体积的对应关系并不好,AgNO₃熔盐 ν_1 值偏离尤多。琼斯(Janz)、詹姆士(James)发现钽、钠、钾、铷、铯、银的硝酸盐熔盐 ν_1 值与各阳离子的经验参数 $S_{eff} = 5z^{1.27}/r^{1/27}$ (z 为离子电荷数, r 为离子半径, I 为原子电离势)存在

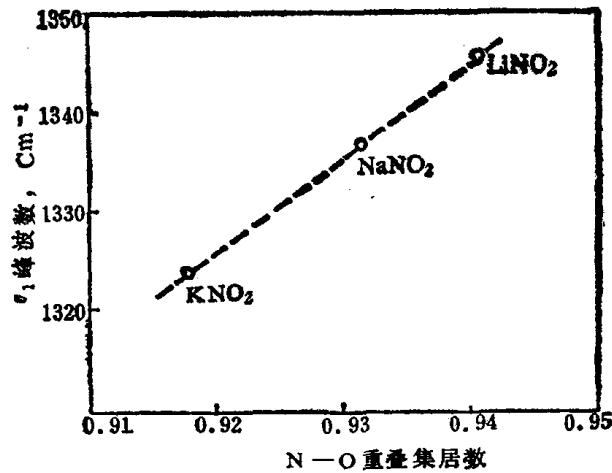
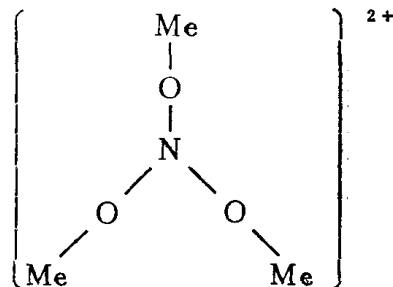


图 1-3 N-O键重叠集居数和NO₂⁻拉曼光谱ν₁峰波数间的关系

对应关系^[12]。并认为阳离子极化力强时，N-O键的电子云密度可能增加，从而增加了N-O键的强度，是ν₁峰位移的原因。我们曾计算了下列一类离子簇中N-O键重叠集居数



数据表明相当于(NO₃⁻)(Na⁺)离子集团的电子结构。计算采用霍夫曼(Hoffman)的EHMO程序(Me为锂、钠、钾、铷、铯、银)。算出的N-O键重叠集居数与实测熔盐ν₁值对照如图1-2所示。

从图1-2可看出，EHMO法算出的N-O键电荷集居数确与ν₁值有较好的对应关系。当然，严格说来不应把这一现象看成是单纯阳离子正电场的影响结果。计算表明：AgNO₃中Ag-O键共价性较强，这显然对N-O键的电荷集居数也有影响。此外，硝酸盐熔盐的分子动力学法计算机模拟表明： $\frac{z}{r}$ 较大的Li⁺多分布于NO₃⁻离子平面上， $\frac{z}{r}$ 较小的Rb⁺则多分布于NO₃⁻离子平面两侧，这种不同的分布显然也应对ν₁峰位移有影响。

有趣的是，其他含氧酸盐如硫酸盐、碳酸盐、亚硝酸盐、碘酸盐熔盐亦有相似规律：

$\frac{z}{r}$ 大的阳离子的熔盐的ν₁峰频率较大。MeNO₂的相应离子集团Me⁺NO₂⁻的量子化学计算表明：NO₂⁻中N-O键重叠集居数与ν₁值也有对应关系，如图1-3所示。

(Me⁺)₄(SO₄²⁻)、(Me⁺)₃(CO₃²⁻)的EHMO计算所得S=O、C=O键重叠集居数亦与相应的熔盐的SO₄²⁻、CO₃²⁻的ν₁值存在良好对应关系。

拉曼光谱ν₁峰随阳离子种类不同而位移这一事实，表明各含氧酸离子的内部化学键结构也受离子周围阳离子环境的影响。深入研究这种影响的规律，将有助于查明熔盐的局部结构。

热力学数据表明：各种含氧酸盐及其熔盐的热稳定性与阳离子的 $\frac{z}{r}$ 值有关。 $\frac{z}{r}$ 值大的阳离子（如 Li^+ ）的含氧酸盐热稳定性较 $\frac{z}{r}$ 值小的阳离子（如 K^+ ）的含氧酸盐热稳定性高。乍一看来，这似乎与拉曼光谱和EHMO计算有矛盾，即 Li^+ 使 NO_3^- 中的N—O键重叠集居数和力常数增大，但热稳定性却反而下降。这一事实可作如下理解：含氧酸盐的热稳定性不仅取决于含氧酸离子的键能，也取决于氧化物的键能。 $\frac{z}{r}$ 值大的阳离子的氧化物晶格能大，应是含氧酸盐热稳定性低的主要原因。

第三节 熔盐-液体金属溶液的本性研究

金属在熔盐中的溶解现象，通称“金属雾”（Metal fog），是熔盐化学一个古老的研究课题。早在1807年，著名化学家达维（Davy）用熔盐电解制取碱金属时，即发现部分碱金属溶入熔盐，造成金属回收困难。在铝、镁、稀土金属熔盐电解生产和研究中，人们发现液体或固体金属在熔盐中的溶解现象是相当普遍的。由于人们当时认为这一溶解作用形成的是胶体溶液，故称这种溶液为“金属雾”或“火胶”（Pyrosol）。后来的研究则证明这种溶液有一定的溶解度和冰点下降，故认为真溶液或部分为真溶液^①，但“金属雾”的名称已成习惯，一直沿用下来。

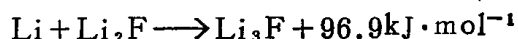
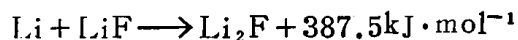
既然金属在熔盐中溶解形成真溶液，那末下一步的研究课题，就应是查明此类真溶液的化学键结构。此问题迄今未彻底弄清，较流行的说法是皮泽（Pitzer）学说。皮泽认为，可将金属在熔盐中的溶液视为离子溶液。金属溶入熔盐后，解离成阳离子和电子^[13]：



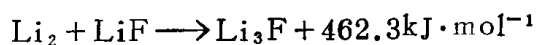
这些电子取代一部分阴离子的位置。换言之，将金属在熔盐中的溶液看成“电子被阴离子空穴捕获”的结构。此外，布来迪（Bredig）认为碱金属溶入熔盐中以原子或分子状态存在。关于镁溶入熔盐后的存在状态，亦有不同观点。有些人认为形成 Mg_2^{2+} ，另一些人认为形成 Mg^+ ，迄今无肯定结论。铝、稀土金属的“金属雾”的微观结构，还没有进行深入的研究。近年来，我们用量子化学方法研究这一问题，提出了有关“金属雾”结构的新观点。

一、碱金属和熔盐的相互溶解现象

为了查明碱金属和碱金属卤化物熔盐相互溶解作用的实质，我们以Li和LiF相互作用为典型实例进行量子化学计算^[14]。Li-LiF系是碱金属-碱金属卤化物系的一个典型实例，Li在LiF熔盐中，以及LiF在液体金属锂中均有相当大的溶解度。我们用量子化学从头计算方法计算 Li_2F 和 Li_3F 等系。结果如表1-2所列。由此算出下列反应为强放热反应：



① 渡边等通过镁、锂在熔盐中溶液的研究表明，镁、锂等在熔盐中有时确能形成胶体溶液。



我们又通过EHMO法计算 Li_5F_4 、 Li_8F_6 、 Li_5^{4+} 、 Li_3^+ 、 Li_2^+ 等系,结果如表1-3所列。可以看出, Li原子和 Li^+ 作用, 形成 Li_m^+ 一类“原子簇离子”(atomic-Cluster-ions)。在此类离子中Li原子的价电子向 Li^+ 离子的空轨道离域, 正是这一离域能(delocalization energy)使原子簇离子稳定。由此可见, Li_m^+ 形成的原因和一般量子化学教科书中描述的氢分子离子 H_2^+ 的形成原因大体相同。Li溶入LiF熔盐后, 不可能成自由原子或分子存在, 而是形成“溶剂化”的原子和分子, 即形成 Li_m^+ 一类原子簇离子。

我们的上述结论和皮泽的“阴离子空穴捕获的电子”模型有所不同。在我们的模型

表 1-2 Li_2F , Li_3F 等的量子化学从头计算结果^①

体 系	构 型	核 间 距, A		总能量, Hartree ^②
		R (Li-Li)	R (Li-F)	
Li F				-7.070820 -95.015031
Li ₂	线型分子	5.10 5.20 5.25 5.30 5.35		-14.150422 -14.150605 -14.150610* -14.150566 -14.150469
LiF	线型分子		2.46 2.64 2.74 2.92 3.40 3.80	-102.178258 -102.186190* -102.184357 -102.175246 -102.132323 -102.092461
Li ₂ F	等腰三角型分子	4.94 4.94 5.74 5.77 5.80 5.80 5.94 5.94	2.472 2.475 2.872 2.887 2.900 2.904 2.970 2.974	-109.338841 -109.339215 -109.405286 -109.405297* -109.404960 -109.404861 -109.403240 -109.403199
Li ₃ F	等腰三角锥型分子	5.30 5.30 5.30 5.40 5.40 5.40 5.50 5.50 5.50	3.060 3.068 3.111 3.116 3.121 3.159 3.175 3.178 3.212	-116.512583 -116.512700 -116.512778 -116.513089 -116.513101* -116.512202 -116.512064 -116.511968 -116.510483

① 采用MQAB80程序, STO-2G基组。

② Hartree, 哈特里为原子单位制的能量单位, 合 $110.5 \times 10^{-21}\text{J}$, 下同。

* 能量最低点。