

镁电解质结构的计算机分析^①

谢刚 陈念貽

(中国科学院上海冶金研究所)

邱竹贤

(东北工学院)

摘 要

用Monte Carlo法计算机模拟研究了以光卤石及氯化镁为原料的熔融镁电解质结构。计算了熔体中各种离子的径向分布函数、位能分布和离子的配位数。结果表明存在聚合的离子集团。对熔体离子质点的解离作了计算分析。

关键词: 计算机模拟 熔体结构 镁电解质 离子

镁电解质主要由碱金属氯化物 NaCl、KCl 和碱土金属氯化物 MgCl₂ 或 CaCl₂ 成分组成。尽管目前对镁电解质物理化学性质有了一定的了解,但还没有关于熔融 MgCl₂ 以及其它碱金属氯化物的混合物的结构的精确资料。固态 MgCl₂ 具有层状晶格,文献[1]认为熔融状态的 MgCl₂ 可能在相当大的程度上保持有序结构且与它在固体状态的结晶格子有相同的特征。NaCl 和 KCl 是典型的离子晶体化合物,熔化时解离为简单的离子。Тведровский^[2]测定了 MgCl₂-KCl 体系熔体的物理化学性质,采用熔融光卤石所做的实验表明,在熔融光卤石中生成了络合阴离子,而镁既以络合阴离子存在又以络合阳离子形式存在。根据热分析^[3],在 MgCl₂-KCl 体系中,存在两种化合物 KMgCl₃ 和 K₂MgCl₄,它们以相应的络合离子存在于熔体中,这已为熔体电导、粘度、密度和 MgCl₂ 偏克分子热力学性质的测定结果所部分证实。Kleppa^[4]进行了同样的研究,他认为熔融光卤石分解时生成某些数量的镁离子,而大部分镁结合成络合阴离子,电流主要由 K⁺ 离子迁移。维丘科夫^[5]在研究 MgCl₂ 与其它碱金属氯化物体系状态图时发现,在熔融状态下,存在相当复杂的络合离子,在给定成分的熔体中,

钾、钠离子以及镁离子都迁移电流。随着熔体中 KCl 和 NaCl 含量的提高,镁离子迁移电流的分数减小,这是因为镁离子结合成不易移动的络合阴离子。

研究熔融镁电解质结构对电解溶解机理及电极反应的解释至为重要。本文报道了用 Monte Carlo 方法计算机模拟研究镁电解质结构,所得结果部分佐证了文献中的结论,有些则是未见报道的。

1 结构计算

按文献[6]方法设计模型。根据熔体的密度确定原始元胞的边长和粒子数,各离子按 Pauling^[7]半径取值。模型计算温度接近工业镁电解温度。计算采用通用的 Metropolis^[8]算法,程序用 FORTRAN 语言编制,模拟计算在 SIEMENS 7.570-C 计算机上进行。计算体系能量的变化,平衡后对熔体体系的离子位能和分布作统计。离子间相互作用势采用 Fumi-Tosi 势^[9]

$$\mu_{\alpha\beta}(\gamma_{ij}) = e_{\alpha}e_{\beta} / \gamma_{ij} + A_{\alpha\beta} \exp[B_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta} - \gamma_{ij})] \quad (1)$$

式中 i, j 为粒子标号; α, β 分别为 i, j 离子的种类; e_{α}, e_{β} 分别为 α, β 离子的电荷; $\sigma_{\alpha\beta}$

①国家自然科学基金资助项目; 1992年9月10日收到初稿

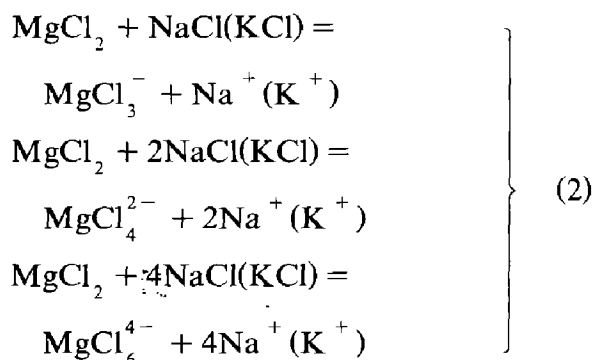
为离子的平衡距离; $A_{\alpha\beta}$ 、 $B_{\alpha\beta}$ 分别为力常数。模拟计算使用周期性边界条件。

2 以光卤石为原料的结构分析

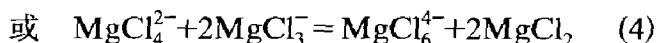
以光卤石为镁电解质, 其熔体成分为(wt.-%): (5~15)MgCl₂-(70~85)KCl-(10~15)NaCl。模拟计算的熔体组成为(wt.-%): 10MgCl-12NaCl-78KCl, 模拟元胞中含8个Mg²⁺、10个Na⁺、86个K⁺和112个Cl⁻, 模拟计算的温度 $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔体密度 $\rho=1.56\text{ g/cm}^3$ 。

模拟计算了熔体离子在空间的瞬时排布, 结果表明熔体中存在较大的孔穴分布, 有的孔穴大于离子直径。熔体离子存在聚合集团, 这些集团离子可以通过计算离子间的距离确定。计算得到的熔体中各离子对径向分布函数曲线如图1所示。Mg-Cl、Na-Cl和K-Cl分布函数的第一峰分别在 $r=1.54$ 、 1.81 和 2.33 \AA 处。与固态晶格相比, Mg²⁺与Cl⁻离子之间的平均距离减小许多, 而Na⁺与Cl⁻及K⁺与Cl⁻离子间距离变化不大, 这表明熔体中Mg²⁺与Cl⁻离子间存在较紧密的络合离子集团, 而碱金属与氯离子之间形成的离子集团较松散。由熔体局部结构和径向分布函数及离子间距离, 可以确定这些络合离子为MgCl₄²⁻、MgCl₂、MgCl₆⁴⁻、MgCl₃以及较松散的 $x\text{Na}^+ \cdot y\text{Cl}^-$ 、 $x'\text{K}^+ \cdot y'\text{Cl}^-$ 。以镁离子为中心的第一配位层内的络合离子的分布为: 42.7% MgCl₄²⁻, 38.4%

MgCl₃, 1.7% MgCl₂。熔体中不存在MgCl⁺离子, 也不存在独立的镁离子。根据径向分布函数曲线第一峰下面积, 计算熔体中与Mg²⁺离子相邻的Cl⁻离子配位数为4.12。计算结果证明熔融时按下式解离:



一些络合离子也许是由于各离子间的相互作用形成的:



在700℃时, 熔体的总位能为-112.20 kJ/mol, 熔体中各种离子的位能分布如图2所示。从图中可见, 熔体中镁离子位能最低, 钠和钾离子平均位能最高。氯离子位能分布出现两个峰值, 一个显著, 一个不显著。经分析表明, 与镁离子结合的氯离子的位能较低, 与钠离子和钾离子形成松散结构的Cl⁻离子位能较高, 而自由分布的氯离子的位能最高。熔体中的电流主要由钠和钾离子迁移, 这与其它研究者测定迁移数的结果一致。

3 以氯化镁为原料的结构分析

熔融镁电解不仅以光卤石为基本电解质成分, 大多数镁电解槽还以氯化镁为电解质的基本组成, 因而电解质组成与熔融光卤石不同。以氯化镁为原料的镁电解质的主要成分为MgCl₂、CaCl₂、NaCl以及少量的KCl。模拟计算的电解质组成为10% MgCl₂, 30% CaCl₂, 55% NaCl, 5% KCl。模拟元胞中含8个Mg²⁺、18个Ca²⁺、64个Na⁺、5个K⁺和121个Cl⁻离子。离子半径及离子间势函数均与上节所述相同。模拟温度 $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔体

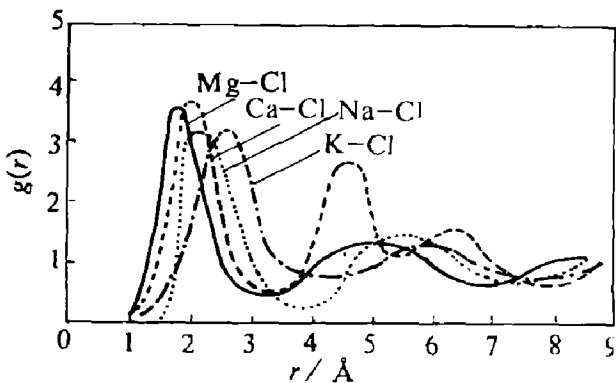


图1 熔体中离子的径向分布函数

密度 $\rho = 1.71 \text{ g/cm}^3$, 确定原始元胞的边长为 20.04 \AA 。同样也使用周期性边界条件。

MgCl_2 12.2 %。

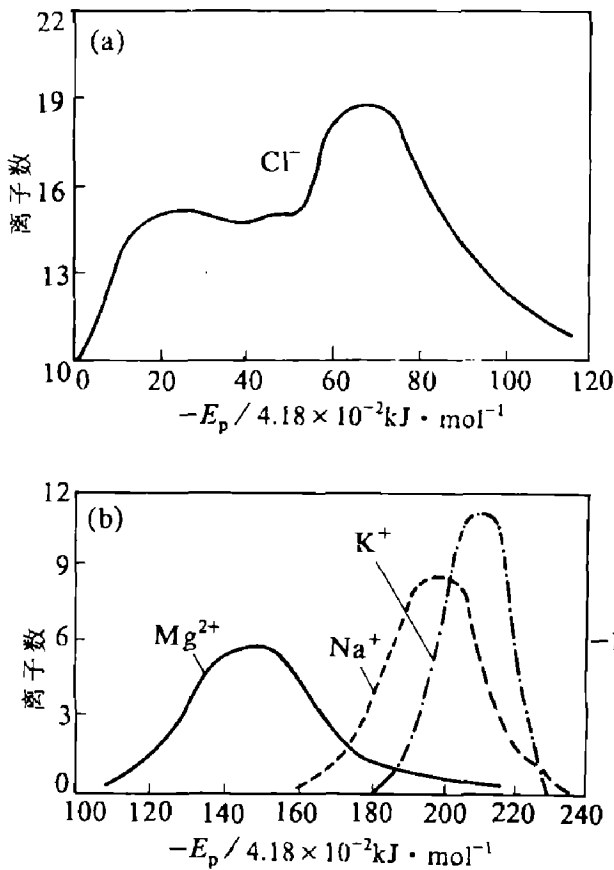


图2 熔体中离子的位能分布

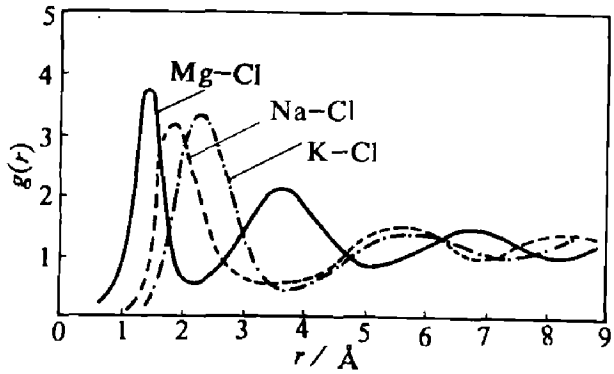
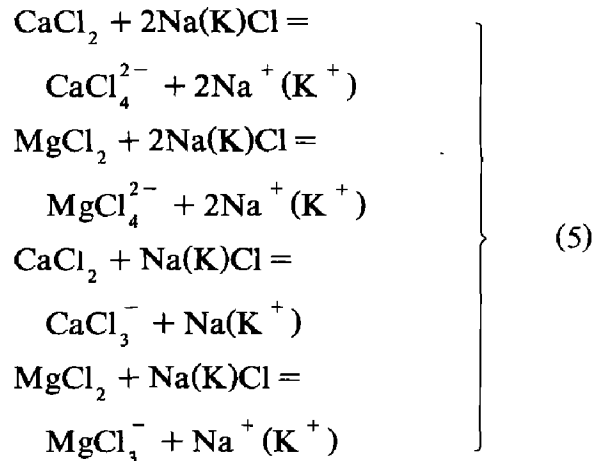
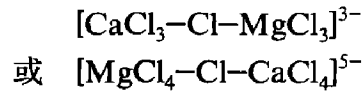


图3 熔体中离子的径向分布函数

对计算结果分析表明, 以氯化镁为原料的镁电解质熔融时按下式解离:



对熔体局部结构分析发现, 一些络合阴离子互相联结, 形成庞大的、具有网络结构的离子集团, 这些复杂络合离子之间是由氯离子联结的。这些氯桥离子集团形式为



模拟计算以氯化镁为电解质的熔体总位能为 -99.64 kJ/mol , 熔体中各离子的位能分布与以光卤石为原料的镁电解质的计算结果相似, 即碱土金属 Ca^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子的位能最低, 碱金属 Na^+ 和 K^+ 离子的位能最高, 氯离子也存在高低不同的位能分布。离子势能计算结果也证明了熔体中不存在游离的 Mg^{2+} 离子和 Ca^{2+} 离子, 熔体电流的主要迁移者为 K^+ 离子和 Na^+ 离子。

比较以光卤石为原料和以氯化镁为原料的

计算结果表明, 与融熔光卤石相比该熔体也存在较大的孔穴分布, 熔体的自由体积分布是不均匀的。熔体中各离子对的径向分布函数曲线如图3所示。与固态氯化镁晶体相比, 各离子之间的距离都有不同程度的减小, 其中钙离子和镁离子与氯离子的距离减小更甚。由熔体局部结构和离子间距离分析, 熔体中存在以钙离子和镁离子为中心的络合离子集团。若以钙离子为中心, 第一配位层内的氯离子数平均为4.25, 对于 Ca^{2+} 离子与 Cl^- 离子结合形成 CaCl_4^{2-} 、 CaCl_3^- 以及 CaCl_2 络合离子, 各种络合离子的比率分别为: CaCl_4^{2-} 48.5%、 CaCl_3^- 44.9%、 CaCl_2 6.5%。若以镁离子为中心, 则第一配位层的氯离子数平均为4.10, Mg^{2+} 离子与 Cl^- 离子结合形成的络合离子为 MgCl_4^{2-} 、 MgCl_3^- 、 MgCl_2 , 各种离子的比率分别为 MgCl_4^{2-} 41.1%、 MgCl_3^- 46.7%、

镁电解质结构,发现在这两种熔体中离子的自由体积分布都是不均匀的,氯离子与镁离子的配位数相差不大,径向分布函数曲线都有相同的形式。但在氯化镁为原料的电解质中,由于 Ca^{2+} 离子的影响, Mg^{2+} 离子与 Cl^- 离子的距离增大较多。这也可以从两种熔体的 $\text{Mg}-\text{Cl}$ 径向分布函数曲线图中看到。两种熔体中都存在桥式结构的复杂离子集团,而在氯化镁为原料的镁电解质中桥式络合离子集团的量更多更复杂,具有网状结构。两种熔体都存在孔穴结构,熔体中都不存在单独的 Mg^{2+} 离子。计算的熔体都有相近的总体位能,各种离子的位能分布对应于两种熔体的相似性。计算结果也证明,无论何种电解质电解时的电流都是由碱金属离子 K^+ 和 Na^+ 迁移的。因此,以光卤石为原料和以氯化镁为原料的镁电解质熔体具有相同的结构组成,差别甚微。

4 结论

对以光卤石为原料的熔融镁电解质进行结构计算分析表明,熔体中存在较多的孔穴分布。熔体中与 Mg^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数为4.12。熔融电解质中存在的络合离子主要有 MgCl_4^{2-} 、 MgCl_3^- 和 MgCl_6^{4-} 。计算结果证明不存在单独的镁离子。熔体电流的主要迁移者为

K^+ 和 Na^+ 离子。

对以氯化镁为原料的熔融电解质进行结构计算分析,表明熔体中与 Ca^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数平均则为4.25,与 Mg^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数平均为4.10。电解质中存在以 CaCl_3^- 、 MgCl_3^- 、 CaCl_4^{2-} 和 MgCl_2 、 CaCl_2 为主的络合阴离子,还存在桥式结构的复杂络合离子集团。熔体中不存在游离的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。熔体电流的主要迁移者为 K^+ 和 Na^+ 离子。以光卤石为原料和以氯化镁为原料的熔融镁电解质具有相似的结构组成。

参考文献

- 1 Maroni V A, Hathaway E J, Carins E J. *J Phys Chem*, 1971, 75: 155.
- 2 Стретен著, 韩薇等译. 电解法制镁. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- 3 徐日瑶. 镁冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- 4 Kleppa O J, McCarty F G. *J Phys Chem*, 1966, 70: 1249.
- 5 维丘科夫著, 邱竹贤等译. 铝镁电冶金. 沈阳: 辽宁教育出版社, 1989.
- 6 谢刚, 邱竹贤. 高等学校化学学报, 1990, 5: 546.
- 7 Pauling L. 卢嘉锡等译. 化学键的本质. 上海: 上海科技出版社, 1966.
- 8 Metropolis N *et al.* *J Chem Phys*, 1953, 21: 1087.
- 9 Tosi M P, Fumi F G. *J Phys Chem Solid*, 1964, 25: 45.

(上接第78页)

出现部分熔化现象,反而对 J_c 及 R_s 不利。

本研究表明:超导体的表面电阻与其表面及内部组织有密切关系。超导体微观组织的致密化和内部缺陷的减少,将能增强其对电磁波的反射作用,降低超导体的表面电阻。掺入一定量的银,控制适当的烧结温度,将降低超导体的表面电阻 R_s 值。

参考文献

- 1 周美玲,左铁镞,吴衡宁,王蔚国. 中南矿冶学院学报, 1991, 22(1): 67-73.
- 2 周美玲,王志华. 一种陶瓷类超导线材的制作方法. 发明专利申请号: 8810570.0
- 3 彦太山. 硕士论文, 中南工业大学, 1991.
- 4 轧景海. 硕士论文, 清华大学, 1992.
- 5 何纯孝等编. 贵金属合金相图. 北京: 冶金工业出版社, 1983.