

KF-NaF-AlF₃体系结构性质的分子动力学模拟

陈应斌¹, 陈金辉^{1*}, 胡博², 陈昌^{2*}, 官朝红²

¹吉利百矿铝业有限公司, 广西 百色

²中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

Email: *chenchang@csu.edu.cn

收稿日期: 2021年5月10日; 录用日期: 2021年6月11日; 发布日期: 2021年6月18日

摘要

近年来低温铝电解质的研究已成为铝电解工业上节能减排的热点问题, 对其基本物理化学性质的探索是一个必然的过程。本文运用密度泛函理论与经典分子动力学方法相结合的方法系统研究了1100 K下xKF-2.2NaF-AlF₃熔盐体系的结构性质和输运性质。研究表明在平衡的高温钾冰晶石熔盐体系中六配位[AlF₆]³⁻、五配位[AlF₅]²⁻、四配位[AlF₄]-络合离子共同存在, 且六配位铝氟离子集团占主导地位(70%以上), 并会发生部分的离解, 生成五配位或者四配位离子团; 当KF浓度增大时, 电解质体系中游氟原子含量会增加, 桥氟含量逐渐降低, 体系的聚合程度也会随之下降。此外, KF的加入使得桥氟离子解离, Na、Al的自扩散系数会先增大后降低, 体系显示出低粘度高电导率的特性, 但当KF浓度达到2%后, 电导率会逐渐降低。

关键词

nKF-2.2NaF-AlF₃, 结构性质, 输运性质, 分子动力学

Molecular Dynamics Simulation for the Structural Properties of the KF-NaF-AlF₃ System

Yingbin Chen¹, Jinhui Chen^{1*}, Bo Hu², Chang Chen^{2*}, Chaohong Guan²

¹Gili Bai Mineral Aluminium Co, Baise Guangxi

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

Email: *chenchang@csu.edu.cn

Received: May 10th, 2021; accepted: Jun. 11th, 2021; published: Jun. 18th, 2021

Abstract

The study of low temperature aluminium electrolytes has become a hot issue for energy saving

*通讯作者。

文章引用: 陈应斌, 陈金辉, 胡博, 陈昌, 官朝红. KF-NaF-AlF₃ 体系结构性质的分子动力学模拟[J]. 冶金工程, 2021, 8(2): 67-75. DOI: 10.12677/meng.2021.82009

and emission reduction in the aluminium electrolysis industry in recent years, and the exploration of their basic physicochemical properties is an inevitable process. In this paper, the structural and transport properties of the nKF-2.2NaF-AlF₃ molten salt system at 1100 K have been systematically investigated using a combination of density flooding theory and classical molecular dynamics methods. The results show that in the equilibrium high-temperature potassium cryolite molten salt system, hexacoordinated [AlF₆]³⁻, pentacoordinated [AlF₅]²⁻ and tetraordinated [AlF₄]⁻ complex ions co-exist, and the hexacoordinated aluminium-fluorine ion group dominates (more than 70%) and undergoes partial dissociation to produce pentacoordinated or tetraordinated ion groups; As the KF concentration increases, the amount of free fluorine atoms in the electrolyte system increases, the bridge fluorine content gradually decreases and the degree of polymerisation of the system decreases. In addition, the addition of KF causes the dissociation of the bridging fluorine ions, the self-diffusion coefficients of Na and Al will first increase and then decrease, and the system shows the characteristics of low viscosity and high conductivity, but when the KF concentration reaches 2%, the conductivity will gradually decrease.

Keywords

nKF-2.2NaF-AlF₃, Structural Properties, Transport Properties, Molecular Dynamics

Copyright © 2021 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

针对节能减排的问题, KF-NaF-AlF₃ 的低温电解质体系被认为是传统铝电解 NaF-AlF₃ 熔盐体系最理想的替代品[1] [2] [3] [4]。此外, 在中国的许多铝冶炼厂中, 来自原料(例如氧化铝)的 K 元素作为杂质不可避免地进入 NaF-AlF₃ 熔盐体系中, 并在电解质熔盐中逐渐富集。因此, 从理论和工业实践的角度研究 KF-NaF-AlF₃ 熔盐的离子结构和输运性质是至关重要的。早期对 KF-NaF-AlF₃ 低温电解质体系的研究主要集中在应用层面, 通过优化工艺条件实现更高的电流效率和铝金属输出。然而, 关于对 KF-NaF-AlF₃ 体系离子结构的理论研究却很少, 对于这方面的研究主要是通过传统实验的方法[5] [6] [7], 但是由于研究体系属于含氟体系, 使得实验研究面临着一些困难: 1) 研究体系属于高温强腐蚀性体系, 对热力学分析设备等损害严重, 且实验室中难以满足该条件; 2) 氟化物熔盐的离子结构容易受电解质组成、温度、溶剂等的影响, 对实验条件的控制提出了更高的要求; 3) 熔盐的离子结构极其复杂; 4) 氟化物盐的强烈挥发性使其组成易于改变, 从而增加了实验测量误差。到目前为止, 对 KF-NaF-AlF₃ 熔盐的离子结构还不能清楚的认知。

如今, 随着拉曼光谱[8]、核磁共振光谱[9]以及计算机模拟技术[10]的发展, 人们对 NaF-AlF₃ 熔盐体系的结构有了更加深入的了解。早在上世界的八十年代, 蒙特卡罗法就被用于熔体结构的研究。徐驰等[11]利用蒙特卡罗法研究了冰晶石熔盐体系的结构, 并计算了当 3NaF-AlF₃ 熔盐体系处于 1283 K 时, 体系中离子分布的各种偏径向分布函数以及不同局部结构的表征函数。实验结果表明: 当冰晶石熔化后, AlF₆³⁻ 中部分 F⁻ 逐渐偏离 Al³⁺, 而和钠离子组成 xNa⁺·yF⁻ 离子集团。其中会有部分的 AlF₆³⁻ 离解为 AlF₄⁻ 和 AlF₅²⁻ 离子团, 在这离解过程中也存在着部分的铝离子以氟桥的形式连接形成 Al₂F₇⁻ 等离子集团的现象。从计算结果中还可以发现, 冰晶石熔盐体系中自由体积分布不均匀, 某些离子团内部的缝隙较大。侯怀宇, 谢刚等人[12]通过分子动力学方法研究了 NaF-AlF₃ 二元系熔盐的结构, 在基于 BMH 型势函数的基

基础上,构建了 $(\text{NaF})_x(\text{AlF}_3)_{1-x}$ ($x = 0.8, 0.75, 0.67, 0.5$)体系在 1323 K 时的结构模型,并计算出各离子对的径向分布函数、F-Al-F 的键角分布等结构信息。D.K. Belashchenko 等[13]利用经典分子动力学方法研究了冰晶石氧化铝熔盐体系的结构、热力学性质以及输运性质。赵婷等人[14]运用量子化学从头计算方法对 NaF-AlF₃ 二元体系中铝氟四面体团簇结构进行了研究,在考虑相邻铝氟四面体的基础上,加入四面体应力指数并讨论 NaF-AlF₃ 二元体系高频区非桥氟对称伸缩振动模式以及中频区桥氟对称弯曲振动模式。

然而,有关 KF-NaF-AlF₃ 熔盐体系的基础理论研究起步较晚,对其研究也相对较少。颜恒维等[15]通过步冷曲线法测定了含 KF 0%、2%、4%、6%~20%电解质体系的初晶温度,且选定的分子比为 2.0、2.1 以及 2.2,他们认为在选定的分子比范围内,当 KF 的含量增加时,电解质体系的初晶温度将会降低,具体为每增加 1%的 KF,初晶温度降低 2~4 摄氏度,当 KF 含量为 15%时,初晶温度会降低到 850 摄氏度。A. P. Apisarov 等[16]测量了熔融化合物 KF-NaF-AlF₃ 在 800 摄氏度到体系熔点之间的温度范围内的电导率,且冰晶石分子比 $\text{CR} = [\text{NaF}]/([\text{KF}] + [\text{NaF}]) = 1.3$ (以及=1.5)。由实验可知,若钾离子被钠离子取代,则体系的电导率将会大大增加;电解质中的铝的溶解度将随着温度以及分子比的增加而增加,并随氟化钠含量的降低而降低。杨建红等[17]利用了阿基米德法和最大气泡压力法分别测定了熔融 KF-NaF-AlF₃ 基电解质的表面张力以及密度,且研究温度范围在 1013 K~1103 K,分子比为 1.3~1.41,实验结果表明:体系的密度和表面张力随着氟化钠含量的增加而增加,且两者都与温度有着线性关系。

本文在已有研究的基础上,用密度泛函理论与经典分子动力学相结合的计算机模拟方法计算了 KF-2.2NaF-AlF₃ 电解质体系在不同 KF 浓度下的离子结构,研究体系的结构性质与输运性质。从原子层次上分析结构与物理化学性质之间的联系,有助于对电解质体系有着更加深刻的认识,为铝电解工业奠定理论基础。

2. 分子动力学计算

2.1. 力场模型

本文利用的是第一性原理计算方法,避开复杂的熔渣结构,直接对两原子简单模型进行单点能计算,得出两原子在不同距离下的相互作用势能变化曲线。需要说明的是,虽然熔盐体系中存在的是带电的离子,但在第一性原理自洽计算中会自动调整电荷分配,最后会形成带电的离子,所以在本文中原子和离子没有严格的区别。随后再利用 Buckingham 势函数对非库伦势进行拟合获得分子动力学模拟所需的势参数,如表 1 所示。KF-NaF-AlF₃ 体系离子对的相互作用势包括长程的库伦作用力以及近程的 Buckingham 非库伦势参数项[17]:

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-Br_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (1)$$

公式的右边从左到右分别表示库伦势、核排斥势能以及偶极相互作用势能, Z 为离子所带电荷, r 为离子间的距离, A 以及 ρ 为核排斥势能参数, C 为范德华偶极作用常数。

Table 1. Results of the fitting of each ion-pair potential parameter for the aluminium electrolyte KF-NaF-AlF₃ system
表 1. 铝电解质 KF-NaF-AlF₃ 体系各离子对势参数拟合结果

Ion I	Ion j	A/kcal/mol	B/Å ⁻¹	C/kcal/mol/Å ⁻⁶
Al	Al	226,514.38	2.06	15,553.35
Al	F	1,087,121.56	5.48	521.21
F	F	559,920.6	5.04	151.09
K	Al	185,526.64	5.08	49.82
K	F	51,426.66	3.94	0

Continued

Na	Al	113,574.02	3.22	0
Na	F	281,803.66	4.28	2094.29

2.2. 模拟程序与方法

本论文的任务是研究 KF 含量对 2.2NaF-AlF₃ 体系结构以及物理化学性质的影响,采用 Materials studio 软件进行体系结构的模拟以及动力学计算。KF 在体系中的百分含量为 wt.% = 0、2、6、10、14, 分子比 NaF/AlF₃ = 2.2, 由此算出了体系中各离子的个数。当 KF 含量为 0% 时, 体系中有 1238 个 F 原子, 524 个 Na 原子, 238 个 Al 原子; 当 KF 含量为 2% 时, 体系中含 1183 个 F 原子, 497 个 Na 原子, 224 个 Al 原子, 14 个 K 原子; 当 KF 含量为 6% 时, 体系中含 1210 个 F 原子, 506 个 Na 原子, 220 个 Al 原子, 44 个 K 原子; 当 KF 含量为 10% 时, 体系中含 1215 个 F 原子, 481 个 Na 原子, 220 个 Al 原子, 74 个原子; 当 KF 含量为 14%, 体系中有 1219 个 F 原子, 499 个 Na 原子, 212 个 Al 原子, 106 个 K 原子。根据原子数分别搭建体系结构, 体系温度设定为 1100 K, 密度 1.91~1.96 g/cm³ [18], 力场选定为上文拟合出的立场。

采用 Materials studio 软件中的 Forcite 模块对各体系进行动力学计算,使体系处于 NVT 系综的环境,即在模拟计算过程中保持体系离子数、体积和温度不变。时间步长设为 1 fs, 总的模拟时间为 200 ps。离子间的库伦作用以及偶极作用通过 Ewald 算法处理, Buffer 宽度为 0.5 Å, 截断半径为 15.5 Å, 能量计算精度为 0.5 kcal/mol。在模拟中采用了周期性边界条件来消除了边界效应。

3. 结果与讨论

3.1. 结构性质分析

径向分布函数能够有效预测及分析材料的结构性质。图 1 显示了 KF-2.2NaF-AlF₃ 体系中部分离子对的径向分布函数, 其第一峰的半径大小表示的是离子对的平均键长, 具体数据如表 2 所示。从图表中可以发现, Na-Na 离子对的平均键长随 KF 浓度的增加而逐渐减小, K-Na 离子对的平均键长随 KF 浓度的增加而呈现出先增大后减小的规律, 并在 10% KF 含量时平均键长达到最大值, 为 3.71。K-Al 离子对平均键长的变化规律与 K-Na 离子对类似, 但 K-Al 离子对的平均键长在 KF 浓度为 6% 时达到最大值, 为 3.93。K-F 离子对平均键长的变化规律也是随 KF 浓度的增加而呈现出先增加后减少的趋势, 并在含量为 10% 的时候达到最大值, 为 2.37。其它离子对平均键长没有固定的规律。值得注意的是, Al-F 离子对平均键长随 KF 浓度的变化并不明显, 稳定在 1.89 左右。

通过对 Al-F 离子对的径向分布函数(RDF)进行积分可以获得中心铝离子周围 F 离子的配位数。计算公式如式(2):

$$N_{Al-F} = 4\pi\rho_F \int_0^R r^2 g_{Al-F}(r) dr \quad (2)$$

其中截断半径 R 与径向分布函数 $g(r)$ 的第一谷值相对应, ρ_F 为 F 离子的平均数密度值。不同 KF 浓度体系中铝离子的平均配位数如图 2 所示, 由于径向分布函数的第一极小值半径对应的积分曲线的纵坐标表示 Al 离子的平均配位数, 所以从图中可以看出, 计算出的体系平均配位数处于 5 到 6 之间, 说明了在 nKF-2.2NaF-AlF₃ 熔盐体系中, 部分六配位结构 [AlF₆]³⁻ 会发生离解反应生成五配位结构或者四配位结构, 该现象也存在于钠冰晶石体系。且随着 KF 浓度的增加, 平均配位数在逐渐减小, 说明体系中六配位结构在发生离解反应。

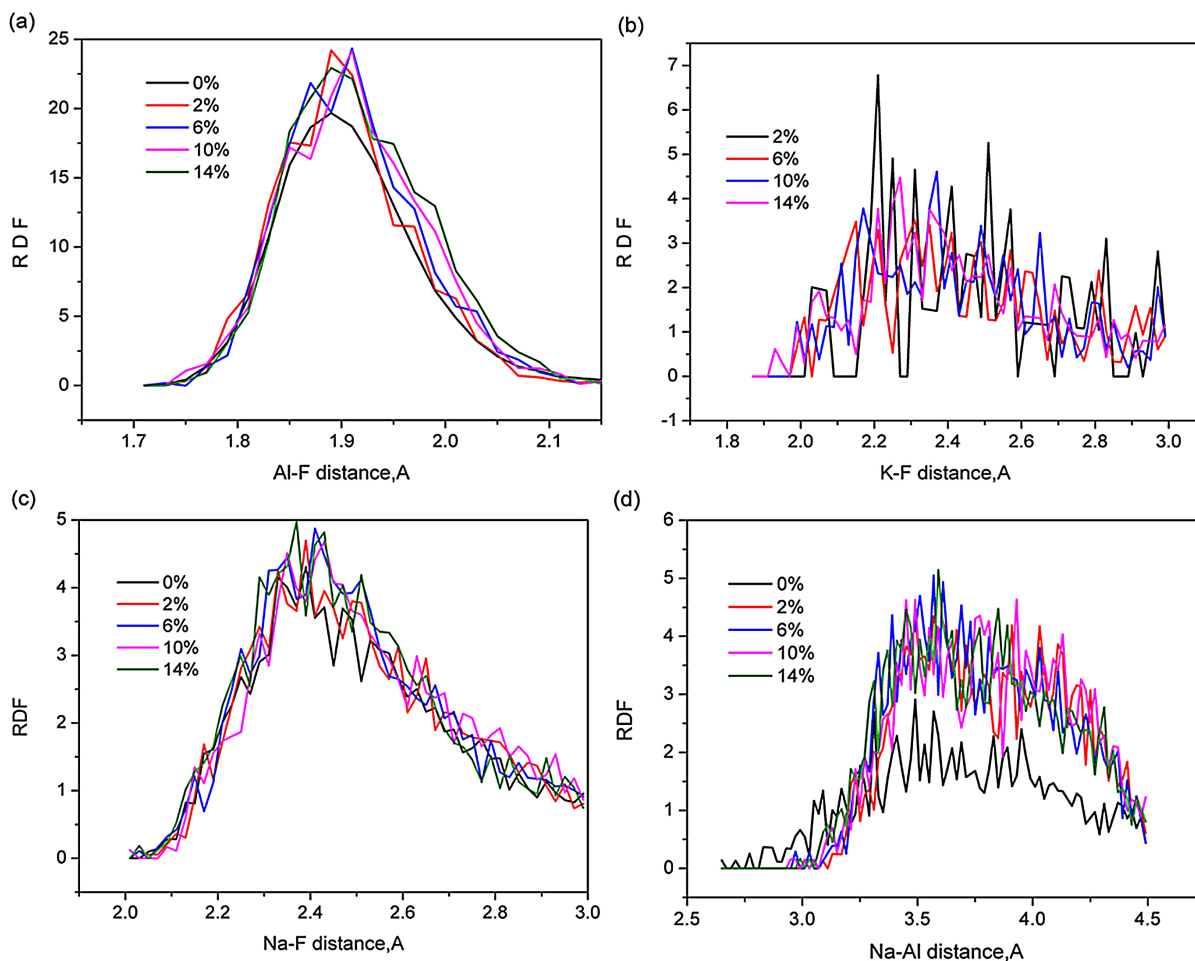


Figure 1. Radial distribution function (RDF) variation curves for each ion pair in the $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ system with different KF concentrations

图 1. 不同 KF 浓度的 $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 体系中各离子对径向分布函数(RDF)变化曲线

Table 2. Average bond length (\AA) of each ion pair in the $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ molten salt system at different KF concentrations

表 2. 不同 KF 浓度下的 $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体系中各离子对的平均键长(\AA)

Wt.%KF	RDF 的第一峰值半径(\AA)								
	Na-Na	Na-Al	Na-F	Al-Al	Al-F	F-F	K-Na	K-Al	K-F
0%	3.97	3.55	2.37	5.97	1.89	2.87			
2%	3.61	3.97	2.41	6.11	1.87	2.71	3.25	3.87	2.21
6%	3.63	3.59	2.37	5.83	1.91	2.69	3.67	3.93	2.31
10%	3.55	3.51	2.35	6.39	1.89	2.65	3.71	3.79	2.37
14%	3.43	3.61	2.39	6.07	1.91	2.67	3.61	3.67	2.27

本文在此基础上,还进行了体系中四配位 $[\text{AlF}_4]^-$ 、五配位 $[\text{AlF}_5]^{2-}$ 、六配位 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 离子集团随着 KF 浓度变化而变化的规律计算,铝氟离子团的具体分布如图 3(a)所示。结果显示,熔盐体系中包含四配位、五配位以及六配位,其中五配位的百分含量极少,六配位的百分含量在百分之五十以上,说明在熔盐体系中六配位始终占据着主导地位。且 KF 浓度(0%~14%)对体系的配位分布的影响不大,随着 KF 浓度的变化,体系中的五配位含量也会有变化,六配位结构的变化趋势为逐渐减小,说明了体系中会发生六配

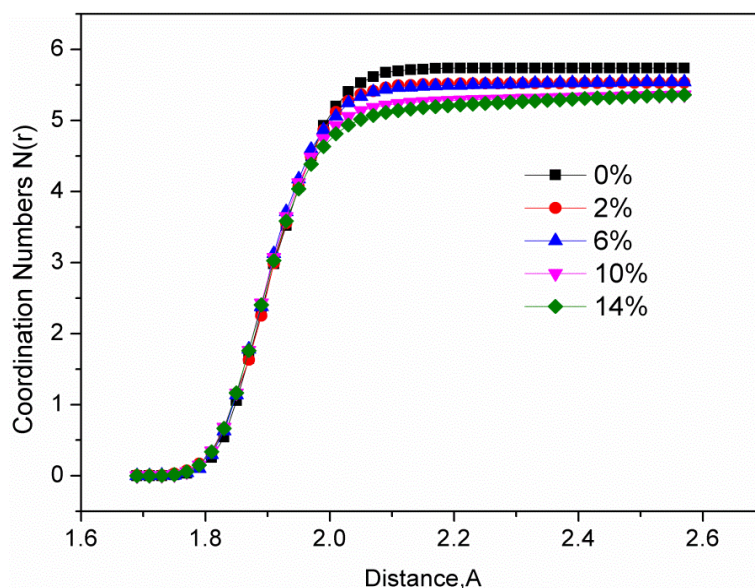
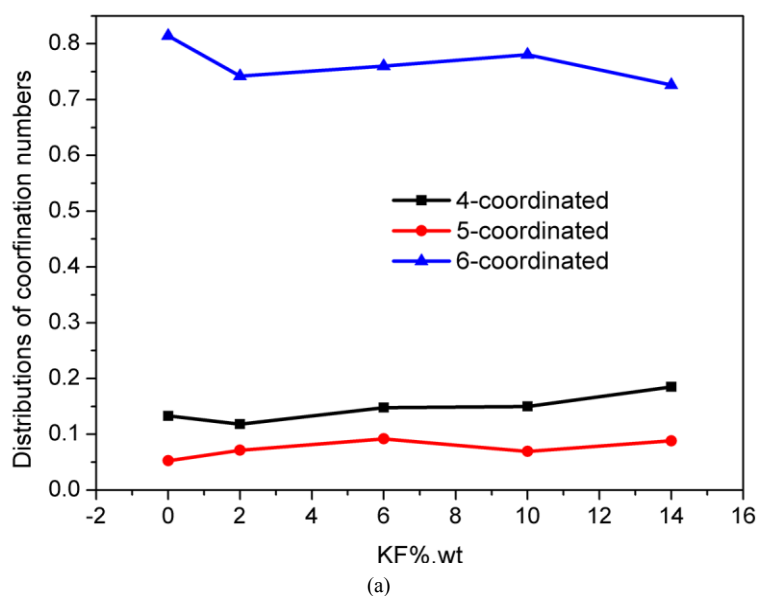


Figure 2. Variation curves of the average coordination number of Al-F ion pairs in the $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ system at different KF concentrations

图 2. 不同 KF 浓度下 $x\text{KF} + 2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 体系的 Al-F 离子对平均配位数变化曲线

位络合离子离解生成五配位络合离子或者生成四配位络合离子，与上文得出的结果一致。

氟离子的类型的分布对体系的聚合程度有着极大的影响，也对熔盐体系的运输性质有着一定的影响。图 3(b)为不同 KF 浓度下体系中 F 原子类型的分布曲线，主要有桥氟 F_b (即两铝原子以 Al-F-Al 形式存在)、端氟 F_{nb} (即 F 原子只连接一个铝原子)、游氟 F_f (即氟原子和铝原子没有连接在一起)。图中显示了体系中桥氟 F_b 所占的比例为 40%~60%左右，而端氟所占的百分比约为 20%，这说明了 $n\text{KF}-2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体系在所模拟的环境下的聚合程度较高。且随着体系中 KF 浓度的增加，会发现桥氟所占的比例会逐渐减小，而游氟的比例则会逐渐增加，说明了添加剂 KF 的加入会降低 $\text{KF}-2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体系的聚合程度。体系端氟的百分比的总趋势(除了 KF 含量为 2%的情况)随 KF 含量的增加而逐渐减小。



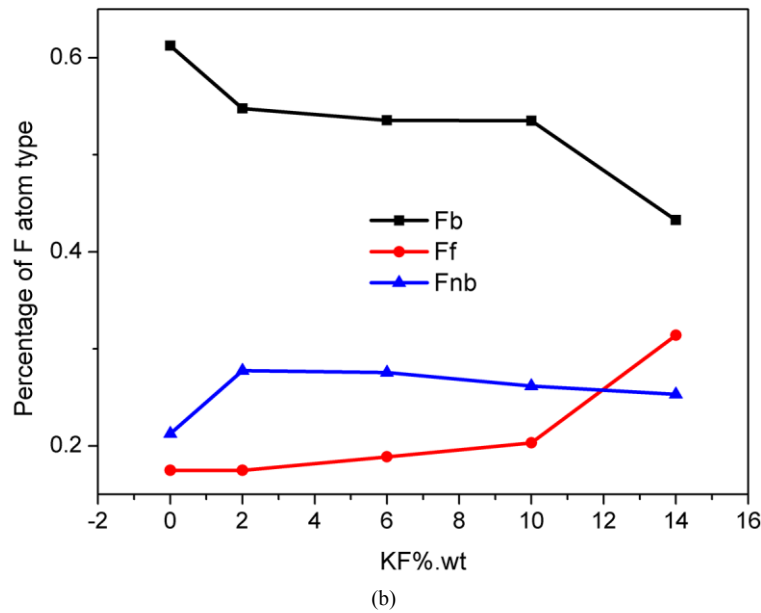


Figure 3. The $x\text{KF}+2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ system at different KF concentrations: (a) distribution of coordination sites in the molten salt, (b) distribution curve of F-atom types in the system

图 3. 不同 KF 浓度下 $x\text{KF}+2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 体系:(a) 熔盐中配位分布情况, (b) 体系中 F 原子类型的分布曲线

3.2. 输运性质分析

本文通过对 $n\text{KF}-2.2\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体系进行均方差位移(MSD)分析[19], 计算出了体系中各离子的自扩散系数 D , 并根据自扩散系数计算出体系的粘度 μ 以及电导率 σ [20] [21] [22]。计算公式:

$$\mu = \frac{K_B T}{2\pi D \lambda} \quad (3)$$

$$\sigma = D \frac{nq^2}{K_B T} \quad (4)$$

K_B 表示 Boltzmann 系数, 等于 1.38×10^{-23} J/K, T 表示模拟熔盐的温度, λ 表示离子扩散步长, 通常它被认为是等于直径离子($\lambda = 2r$), n , q 分别代表离子的单位体积浓度以及离子的电荷。

图 4(a)显示了不同离子在不同 KF 浓度下的自扩散系数变化规律, 各离子的自扩散系数的大小顺序为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{Al}^{3+}$, 该顺序不会因 KF 含量的变化而变化。 K^+ 的自扩散系数的总体趋势随着 KF 浓度的增加而逐渐减小, 由于 K-F、K-Na 离子对的平均键长在浓度为 10%时达到最大, 其相互作用减弱, 使得 K 离子的自扩散系数有一定的增加。F 离子自扩散系数的变化与钾离子的变化趋势类似, 即随 KF 含量的增加而降低, 该趋势与许真铭等[23]对冰晶石氧化铝体系的模拟计算出的趋势一致。Na 离子的自扩散系数变化趋势是随 KF 浓度的增加而呈现出先增加后降低的趋势, 并在 KF 含量为 10%时达到最大值。Al 离子的扩散系数的变化规律也是先增加后降低, 并在 2%KF 浓度时达到最大值。

KF 的添加对体系的粘度有着重要的影响, 图 4(b)显示了 KF 浓度的变化对体系粘度以及电导率的影响。从图中可以看出, 随着体系中 KF 浓度的增加, 体系粘度的总体趋势是逐渐减小, 在 KF 为 2%时达到最小值。因为 KF 的加入会降低熔盐体系的聚合程度, 且 K 离子的加入会在一定程度上加快体系中 Na 离子的扩散, 当 KF 浓度达到 10%之后, 钠离子的扩散会快速下降, 这是因为浓度过高的钾离子会部分

占据钠离子扩散的通道。体系的电导率随着 KF 浓度的增加而呈现先增大后降低的趋势，并在 KF 浓度为 2% 达到最大值 0.27 S/cm，这主要与 K、Na 以及 F 离子在体系中的综合扩散性能有关，实验结果表明，低浓度的 KF 添加会有利于强化熔盐电解质的导电性能，而高浓度的 KF 添加会反过来抑制熔盐中原有离子的导电扩散；同时熔盐体系的粘度随 KF 的添加表现出了复杂的规律变化，在低浓度添加时，熔盐粘度会突然骤降，而进一步的 KF 加入则会使熔盐粘度逐渐增大，这与熔盐中高配位基团的变化规律类似，表明熔盐的粘度受体系内配位基团变化的直接影响。

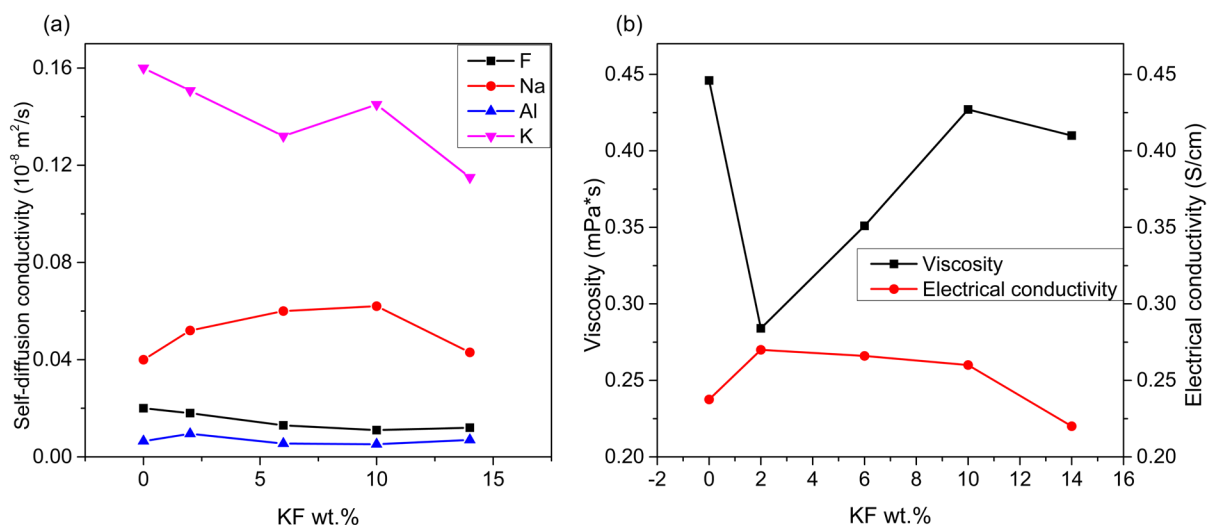


Figure 4. xKF+2.2NaF-AlF₃ system at different KF concentrations: (a) Self-diffusion coefficient curves for different ions; (b) Conductivity vs. viscosity change curves

图 4. 不同 KF 浓度下 xKF+2.2NaF-AlF₃ 体系: (a) 不同离子的自扩散系数曲线; (b) 电导率与粘度变化曲线

4. 结论

本文运用密度泛函理论与经典分子动力学方法相结合的方法，系统模拟了 1100 K 下 nKF-2.2NaF-AlF₃ 熔盐体系的离子结构，并通过计算各离子对的径向分布函数、均方差位移计算出体系中 Al 离子的配位情况以及 F 原子类型的分布情况，以及体系中各离子的自扩散系数，体系粘度以及电导率等输运性质。首先，通过密度泛函理论第一性原理计算方法进行体系势参数的拟合，运用的势函数为长程的库伦作用势以及短程的非库伦势相结合，并运用 Buckingham 函数对非库伦势部分进行拟合，最后在拟合的势参数的基础上构建相应体系并进行分子动力学计算。获得的主要结论如下：

1) 体系中四配位[AlF₄]⁻、五配位[AlF₅]²⁻、六配位[AlF₆]³⁻离子集团共存，六配位铝氟离子集团占主导地位，并会发生部分的离解，生产五配位或者四配位离子团。且随着 KF 浓度的增大，体系游氟含量会增加，桥氟含量逐渐降低，体系聚合程度降低。

2) 随着 KF 浓度的增加，Na、Al 的自扩散系数会先增大后降低，说明了一定浓度 K 离子的加入会抑制体系内部离子的扩散。

3) KF 的加入会降低体系的粘度；综合粘度与 K、Na 离子的扩散对体系的影响，其电导率先增大后降低，并在浓度为 2% 时达到最大值。

参考文献

- [1] Cassayre, L., Palau, P., Chamelot, P. and Massot, L. (2010) Properties of Low-Temperature Melting Electrolytes for the Aluminum Electrolysis Process: A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**, 4549-4560.

- <https://doi.org/10.1021/je100214x>
- [2] Danielik, V. and Gabcova, J. (2004) Phase Diagram of the System NaF-KF-AlF₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **76**, 763-773. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032261.54207.1e>
- [3] 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>
- [4] Redkin, A.A. and Tkacheva, O.Y. (2010) Electrical Conductivity of Molten Fluoride Oxide Melts. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**, 1930-1939. <https://doi.org/10.1021/je9009255>
- [5] Apisarov, A.P., Dedyukhin, A.E. and Red'kin, A.A. (2010) Physicochemical Properties of KF-NaF-AlF₃ Molten Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, **46**, 633-639. <https://doi.org/10.1134/S1023193510060066>
- [6] Yang, J., Yan, H. and Li, W. (2011) Surface Tension and Density in the KF-NaF-AlF₃. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**, 4147-4151. <https://doi.org/10.1021/je2005825>
- [7] Yang, J., Li, W., Yan, H. and Liu, D. (2016) *Light Metals 2013*. Springer International Publishing, Cham, 689-693. https://doi.org/10.1002/9781118663189_ch118
- [8] Akdeniz, Z. and Madden, P.A. (2006) Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF₃ and Its Mixtures with NaF. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 6683-6691. <https://doi.org/10.1021/jp060064h>
- [9] Bessada, C., Rakhmatullin, A., Rollet, A.L. and Zanghi, D. (2009) High Temperature NMR Approach of Mixtures of Rare Earth and Alkali Fluorides: An Insight into the Local Structure. *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.010>
- [10] Klix, A., Suzuki, A. and Terai, T. (2006) Study of Tritium Migration in Liquid Li₂BeF₄ with *ab Initio* Molecular Dynamics. *Fusion Engineering and Design*, **81**, 713-717. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.09.034>
- [11] 徐驰, 陈念贻, 等. 冰晶石熔体结构的计算机模拟研究[J]. 金属学报, 1986, 22(2): 112-118.
- [12] 侯怀宇, 谢刚, 陈书荣, 等. NaF-AlF₃系熔盐结构的分子动力学计算[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 914-918.
- [13] Belashchenko, D.K., Saposznikova, S.Y., *et al.* (1998) Computer Study of Structure, Thermodynamic, and Electrical Transport Properties of Na₃AlF₆-Al₂O₃ and CaF₂-Al₂O₃ Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **29**, 105-110. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0012-3>
- [14] 赵婷, 尤静林, 等. NaF-AlF₃ 二元系铝氟四面体团簇结构的拉曼光谱表征与量子化学从头计算[J]. 光散射学报, 2012, 24(1): 1-7.
- [15] 颜恒维, 邱仕麟, 等. NaF-KF-AlF₃ 电解质体系的研究[J]. 轻金属, 2009(5): 32-34.
- [16] Yan, H., Yang, J. and Li, W. (2011) Surface Tension and Density in the KF-NaF-AlF₃-Based Electrolyte. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**, 4147-4151. <https://doi.org/10.1021/je2005825>
- [17] Matsui, M. (1996) Molecular Dynamics Study of the Structures and Bulk Moduli of Crystals in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Physics and Chemistry of Minerals*, **23**, 345-353. <https://doi.org/10.1007/BF00199500>
- [18] 孙小伟. 高温高压下 ZnO 和 GaN 材料热力学特性的分子动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2005.
- [19] Kubo, R. (1966) The Fluctuation-Dissipation Theorem. *Reports on Progress in Physics*, **29**, 255-284. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/29/1/306>
- [20] Lv, X., Han, Z., Chen, J., Jiang, L., Xu, Z. and Liu, Q. (2018) First-Principles Molecular Dynamics Study of Ionic Structure and Transport Properties of LiF-NaF-AlF₃ Molten Salt. *Chemical Physics Letters*, **706**, 237-242. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.005>
- [21] Lv, X., Xu, Z., Li, J., Chen, J. and Liu, Q. (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>
- [22] Wu, T., He, S., Liang, Y. and Wang, Q. (2015) Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Properties for the CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ Systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **411**, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.030>
- [23] Lv, X., Xu, Z. and Li, J. (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>