

LiF-ZrF₄熔盐体系离子结构的Raman光谱

康红光, 胡宪伟, 赵婉婷, 于江玉

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用Raman光谱和量子化学计算相结合的方法,研究了803~1 086 K下,ZrF₄摩尔分数为10%~60%的LiF-ZrF₄熔盐体系的离子结构特征及变化规律. 研究表明:熔体中含有ZrF₅⁻,ZrF₆²⁻,ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻四种络合阴离子团,其中以ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻为主,二者摩尔分数之和高达90%~94%,ZrF₅⁻和ZrF₆²⁻含量较少. 在熔盐升温初始阶段,熔盐中发生ZrF₇³⁻与ZrF₆²⁻生成ZrF₈⁴⁻和ZrF₅⁻的反应(ZrF₇³⁻+ZrF₆²⁻→ZrF₈⁴⁻+ZrF₅⁻);到达一定温度后,熔盐中发生ZrF₈⁴⁻与ZrF₆²⁻生成ZrF₇³⁻,ZrF₅⁻和F⁻的反应(ZrF₈⁴⁻+ZrF₆²⁻→ZrF₇³⁻+ZrF₅⁻+2F⁻). 随着ZrF₄质量分数增加,熔盐中ZrF₅⁻含量增加,ZrF₆²⁻,ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻的含量减少.

关键词: LiF-ZrF₄;络合离子团;离子结构;Raman光谱;量子化学计算

中图分类号: TF 826

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2024)06-0823-06

Raman Spectroscopy on Ionic Structure of LiF-ZrF₄ Molten Salt System

KANG Hong-guang, HU Xian-wei, ZHAO Wan-ting, YU Jiang-yu

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xian-wei, E-mail: huxw@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The Raman spectroscopy and quantum chemistry calculations were employed to analyze the ionic structure and variation rule of the LiF-ZrF₄ molten salt system with the molar fraction of ZrF₄ ranging from 10% to 60% at 803~1 086 K. The study identified four complex ions in the molten salts: ZrF₅⁻, ZrF₆²⁻, ZrF₇³⁻, and ZrF₈⁴⁻. In the molten salts, ZrF₇³⁻ and ZrF₈⁴⁻ are the major components, accounting for 90%~94%, while ZrF₅⁻ and ZrF₆²⁻ are present in lower amounts. At the initial stage of temperature increase, a reaction between ZrF₇³⁻ and ZrF₆²⁻ occurs, producing ZrF₈⁴⁻ and ZrF₅⁻ (ZrF₇³⁻+ZrF₆²⁻→ZrF₈⁴⁻+ZrF₅⁻). At a certain temperature, a reaction between ZrF₈⁴⁻ and ZrF₆²⁻ takes place and produces ZrF₇³⁻, ZrF₅⁻, and F⁻ (ZrF₈⁴⁻+ZrF₆²⁻→ZrF₇³⁻+ZrF₅⁻+2F⁻). With the increase of ZrF₄, the amount of ZrF₅⁻ increases, while the amounts of ZrF₆²⁻, ZrF₇³⁻, and ZrF₈⁴⁻ decrease.

Key words: LiF-ZrF₄; complex ions; ionic structure; Raman spectroscopy; quantum chemical calculation

氟化物熔盐具有蒸气压低、热容高、热化学稳定等优点,通常被用作熔盐核反应堆的核燃料载体和冷却剂^[1-3],ZrF₄和碱金属氟化物的混合熔盐是较常使用的熔盐体系,因此研究碱金属氟化物-氟化锆混合熔盐的离子结构具有重要意义.

熔盐离子结构的研究方法有很多,主要包括红外光谱法^[4]、核磁共振法^[5]、X射线衍射法^[6]、

Raman光谱法^[7-8]、量子化学计算法^[9]等. Raman光谱法研究高温熔盐结构发展较快,研究比较广泛^[10-11]. 已有研究者采用Raman光谱法进行了碱金属氟化物-氟化锆熔盐体系离子结构的研究. Toth等^[12]在923 K测量了熔融态M_xZr_yF_{4+y+x} (M=Li, Na, K)多晶化合物的Raman光谱,发现熔体中游离F⁻浓度随着ZrF₄摩尔分数的改变而改变,

收稿日期: 2023-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974081);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225045);山东魏桥创业集团有限公司-教育部产学研合作协同育人项目(2021021800102).

作者简介: 康红光(1992-),男,河南周口人,东北大学博士研究生;胡宪伟(1981-),男,河北承德人,东北大学教授,博士生导师.

进而确定了八配位、七配位和五配位锆的存在. Sun 等^[13]在 823 K 研究了 FLiNaK-ZrF₄ 体系的 Raman 光谱,分析了不同含量的 ZrF₄ 对熔盐结构的影响,发现随着 ZrF₄ 质量分数的升高,熔体中游离 F 减少,同时锆的氟配位从七配位、六配位向五配位转变.

近年来,随着计算机技术的进步以及量子化学计算的发展,将量子化学计算与 Raman 光谱结合,可以更好地研究 Raman 光谱与熔盐结构的关系^[14-16].已有研究者将 Raman 光谱法与量子化学计算相结合进行了碱金属氟化物—氟化锆熔盐体系的研究,王晨阳等^[17]通过 Raman 光谱法和量子化学计算法,研究了不同组成的 FLiNaK-ZrF₄ 熔盐结构,认为随着 ZrF₄ 质量分数的升高,F 浓度减小,除五配位锆之外的锆配位数均降低.Voit 等^[18]基于量子化学计算确定了络合离子 [Li₂ZrF₆]⁰(D_{3d}) 簇氟化锆配位化合物的结构,并通过与红外和 Raman 的已知数据对比,验证了 [ZrF₆]²⁻(O_h), [ZrF₇]³⁻(D_{3h}, C_s), [ZrF₈]⁴⁻(D_{4d}), [Zr₂F₁₂]⁴⁻(D_{2h}, D₂) 结构的合理性.

然而,研究者关于碱金属氟化物—氟化锆熔盐离子结构的研究以分析其随 ZrF₄ 质量分数变化为主,而随温度变化的动态熔盐结构研究鲜有报道.基于上述分析,本文采用 Raman 光谱和量子化学计算相结合的方法研究 LiF-ZrF₄ 熔盐体系的动态熔盐结构,分析不同温度、不同组成下,该熔盐体系中络合离子团的存在形式和转化规律.

1 实验

1.1 量子化学计算

利用 Molclus^[19]进行相关 Zr-F 团簇构象搜索产生初始构象,在 Gaussian09^[20]中采用 B3LYP 密度泛函理论结合 Def2-TZVP 基组对初始构象进行结构优化及振动分析.然后,在 Multiwfn^[21]中使用频率校正因子^[22]0.959 0 对计算 Raman 光谱进行校正,导出数据并绘制 Raman 光谱图.最后,在 Shermo^[23]中计算相关反应的吉布斯自由能的变化(ΔG),判断反应能否发生.

1.2 实验材料与方法

将 LiF(纯度 99.9%,上海阿拉丁生化公司)和 ZrF₄(纯度 99.5%,阿达玛斯试剂有限公司)在干燥箱中于 393 K 下干燥 24 h,以去除其中的水分.然后将 ZrF₄和 LiF 按照所需求的比例混匀后,在真空干燥箱中于 523 K 保温 10 h 后,自然冷却至

室温,封存备用.

将封存的试样置于 φ6 mm×8 mm 铂坩锅中,然后置于熔盐 Raman 光谱测定热台^[24],加热至熔化.使用 Horiba Jobin Yvon 公司 LabRAM HR800 Raman 光谱仪测定熔盐的 Raman 光谱,使用 Kimon Koha 公司 He-Cd 激光器 325 nm 激光作为 Raman 光谱激发光,激光发射功率为 18 mW,利用 Olympus 公司 10×0.25 显微镜镜头汇聚激光并接收 Raman 散射光.检测过程中的参数设置为:狭缝宽度 300 μm、积分时间 30 s、积分次数 2 次、扫描 Raman 位移范围 200~800 cm⁻¹.为了便于观察比较,使用 NGS LabSpec 和 Origin 对所有光谱都进行去基线和归一化处理.

2 结果讨论与分析

2.1 量子化学计算

利用 Gaussian09 优化由 Molclus 得到的 [ZrF_n]⁴⁻ⁿ(5≤n≤8)团簇构象,在 Gaussian09 中初步判断点群,团簇构象和点群为:ZrF₅⁻-C_{4v}, ZrF₅⁻-D_{3h}, ZrF₆²⁻-O_h, ZrF₇³⁻-C_{2v}, ZrF₇³⁻-D_{3h}, ZrF₈⁴⁻-O_h, ZrF₈⁴⁻-D_{4d} 和 ZrF₈⁴⁻-D_{2d}.量子化学计算得到的 [ZrF_n]⁴⁻ⁿ最优结构如图 1 所示,计算的 [ZrF_n]⁴⁻ⁿ Raman 光谱如图 2 所示.

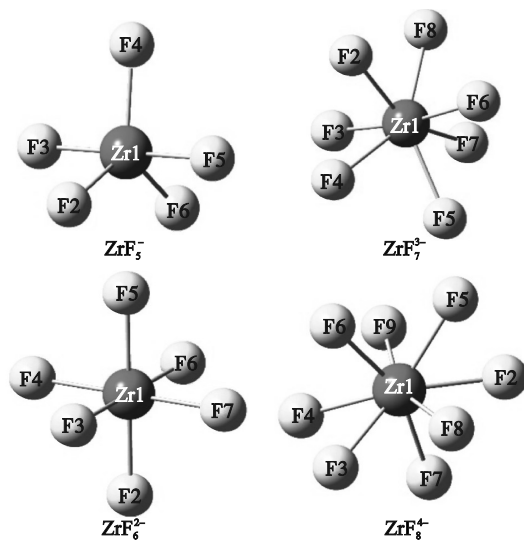


图 1 量子化学计算得到的 [ZrF_n]⁴⁻ⁿ 的最优结构
Fig.1 Optimal structures of [ZrF_n]⁴⁻ⁿ obtained by quantum chemical calculation

由图 1 可知,ZrF₅⁻优化结构中 F2, F4 和 F6 关于 Zr1 中心对称, F2-Zr1-F4, F2-Zr1-F6 和 F2-Zr1-F6 之间的键角相等,为 120°, F3 和 F5 垂直于 F2, F4, F6 和 Zr1 所在的平面; ZrF₆²⁻优化结构中 Zr1 周围的所有 F 等价,相邻两 F 与 Zr1 之间的键

角相等,为 90°;ZrF₇³⁻ 优化结构中 F3 和 F6, F4 和 F8 关于中心原子 Zr1 对称;ZrF₈⁴⁻ 优化结构中 Zr1 周围的所有 F 等价.

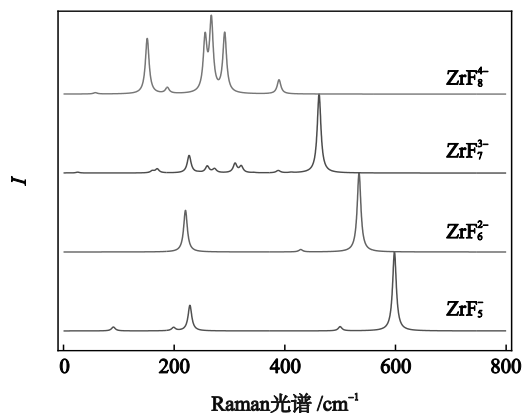


图2 量子化学计算的[ZrF_n]⁴⁻ⁿ Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of [ZrF_n]⁴⁻ⁿ obtained by quantum chemical calculation

图2所示的Raman光谱中,各 Zr-F 络合离子团 ν₁ 和 ν₂ 特征峰 Raman 位移值如表 1 所示.

表 1 计算[ZrF_n]⁴⁻ⁿ光谱的 ν₁ 和 ν₂ 特征峰 Raman 位移值

Table 1 Calculated Raman shift values of ν₁ and ν₂ characteristic peaks in the Raman spectra of [ZrF_n]⁴⁻ⁿ cm⁻¹

结构	ν ₁ 特征峰 Raman 频移	ν ₂ 特征峰 Raman 频移
ZrF ₅	598	228
ZrF ₆ ²⁻	534	220
ZrF ₇ ³⁻	461	169
ZrF ₈ ⁴⁻	266	150

2.2 不同温度下 LiF-ZrF₄ 熔盐体系的 Raman 光谱

不同温度、不同组成下 LiF-ZrF₄ 熔盐体系的 Raman 光谱如图 3 所示.

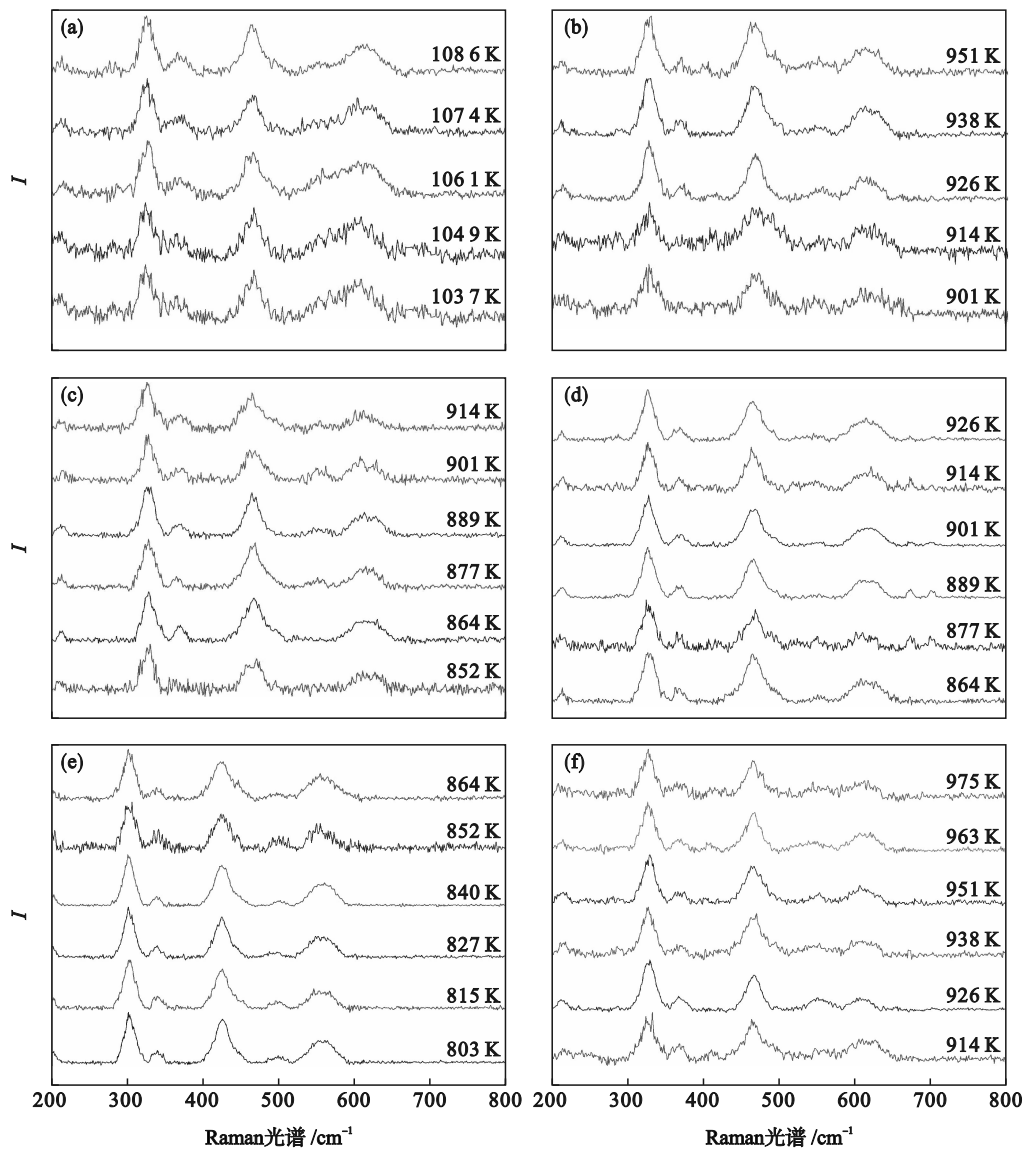


图3 LiF-ZrF₄熔盐体系在 803~1 086 K 的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of the LiF-ZrF₄ molten salt system at 803~1 086 K

(a)—w(ZrF₄)=10%; (b)—w(ZrF₄)=20%; (c)—w(ZrF₄)=30%; (d)—w(ZrF₄)=40%; (e)—w(ZrF₄)=50%; (f)—w(ZrF₄)=60%.

观察图 3 发现,各 Raman 光谱在 215, 325, 370, 467, 549 和 605 cm^{-1} 处存在 6 个特征峰. 通过对比图 2 和文献 [13, 15, 17], 判断这 6 个特征峰的归属, 如表 2 所示.

表 2 803~1 086 K 下, LiF-ZrF₄ 熔盐体系 Raman 光谱特征峰归属
Table 2 Raman characteristic peak correspondences of the LiF-ZrF₄ molten salt system at 803~1086 K

实验特征峰频移	量子化学计算频移	特征峰归属	振动类型	参考文献
215	220	ZrF ₆ ²⁻	ν_1	[15], [17]
325	321	ZrF ₇ ³⁻	ν_1	[13], [17]
370	389	ZrF ₈ ⁴⁻	ν_1	—
467	461	ZrF ₇ ³⁻	ν_2	—
549	534	ZrF ₆ ²⁻	ν_2	—
605	597	ZrF ₅	ν_1	—

注: “—”表示未在文献中找到对应 Raman 的特征峰频移

2.3 LiF-ZrF₄ 熔盐体系的定量分析

通过式 (1)^[25] 计算 LiF-ZrF₄ 熔盐体系中 [ZrF_n]⁴⁻ⁿ 的摩尔分数, 计算结果如图 4 所示.

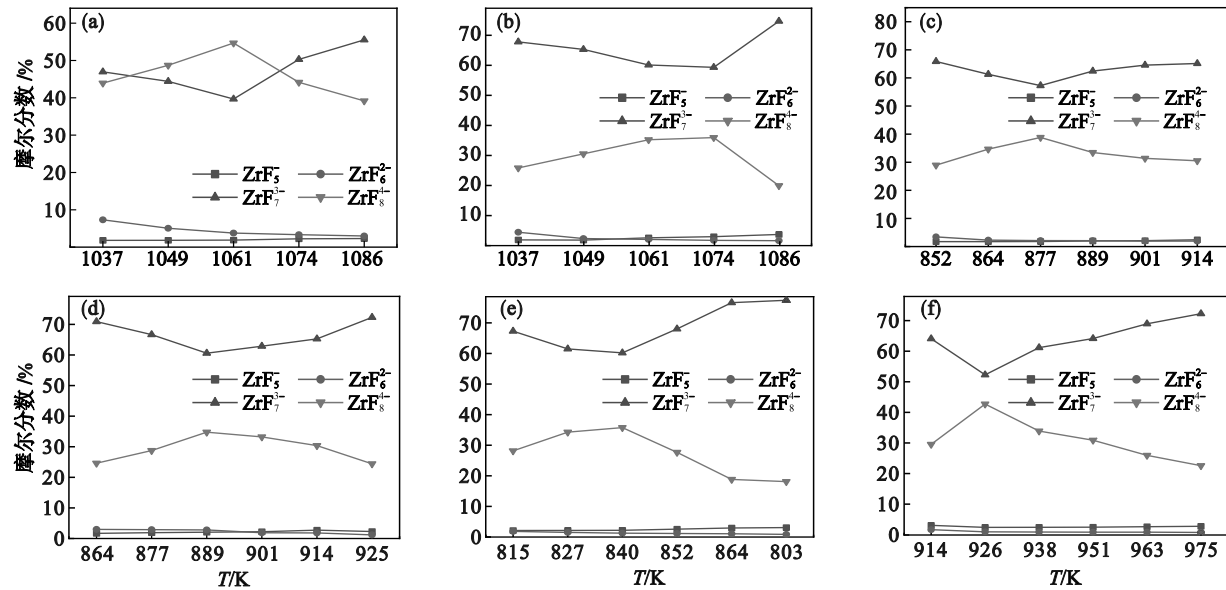
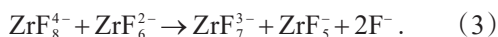
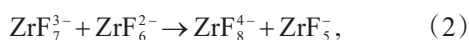


图 4 不同温度、不同组成的 LiF-ZrF₄ 熔盐体系中 ZrF_{4+n}ⁿ⁻ 的摩尔分数 (n=1, 2, 3, 4)

Fig. 4 Molar fraction of ZrF_{4+n}ⁿ⁻ in LiF-ZrF₄ molten salt system at different temperatures and with different compositions (n=1, 2, 3, 4)

(a)—w(ZrF₄)=10%; (b)—w(ZrF₄)=20%; (c)—w(ZrF₄)=30%; (d)—w(ZrF₄)=40%; (e)—w(ZrF₄)=50%; (f)—w(ZrF₄)=60%.



在图 4 中, 由于不同组分熔盐具有不同的结晶温度, 因此选取了不同的温度测试区间, 但是图中同样有相同的测试温度, 因此可以考察 ZrF₄

$$x_i = \frac{S_i/s_i}{\sum_i^n (S_i/s_i)} \times 100\%. \quad (1)$$

其中: x_i 为 LiF-ZrF₄ 熔盐体系中振动阴离子团 i 对应 ν_1 特征峰的摩尔分数; S_i 为 i 对应实验 Raman 光谱 ν_1 特征峰归一化后的面积; s_i 为量子化学计算与实验对应 ν_1 特征峰的 Raman 活性.

由图 4 知, LiF-ZrF₄ 熔盐体系在 803~1 086 K 时, 体系中的 Zr-F 络合离子团以 ZrF₇³⁻ 和 ZrF₈⁴⁻ 为主, 二者摩尔分数之和高达 90%~94%, ZrF₅ 和 ZrF₆²⁻ 含量较少, 二者摩尔分数均低于 5%. 同一 ZrF₄ 浓度下, 随着温度升高, ZrF₇³⁻ 的摩尔分数先减小 7.14%~11.97% 后增大 7.87%~20.26%, ZrF₈⁴⁻ 的摩尔分数先增大 7.64%~13.35% 后减小 8.31%~20.42%, ZrF₆²⁻ 的摩尔分数减小 0.90%~4.31%, ZrF₅ 的摩尔分数增大 0.50%~1.82%. 因为随着温度升高, 熔盐升温初始阶段, 熔盐中发生了 ZrF₇³⁻ 和 ZrF₆²⁻ 的反应, 生成了 ZrF₈⁴⁻ 和 ZrF₅, 计算反应的 ΔG 为 -9.71×10^2 kJ/mol, 表明反应可以自发进行; 随着温度继续升高, 熔盐中发生了 ZrF₈⁴⁻ 和 ZrF₆²⁻ 的反应, 生成了 ZrF₇³⁻ 和 ZrF₅ 和 F⁻, 计算反应的 ΔG 为 -5.23×10^5 kJ/mol, 表明反应可以自发进行. 分别如式 (2) 和式 (3) 所示.

质量分数对络合阴离子结构的影响. 同一温度下, ZrF₄ 质量分数低于三种的不具有可比性, 故只考虑 ZrF₄ 在测试温度为 914 K 的情况, 如图 5 所示.

在 914 K 时, 随着 ZrF₄ 质量分数从 0.2% 增加

到0.6%,由图5知,ZrF₈⁴⁻的摩尔分数由30.54%减小到30.03%,ZrF₇³⁻的摩尔分数由65.28%减小到65.02%,ZrF₆²⁻的摩尔分数由2.34%减小到1.75%,

ZrF₅的摩尔分数由1.83%增大到3.20%,这是因为熔盐中Zr与F比例增加,导致Zr的平均F配位减少.

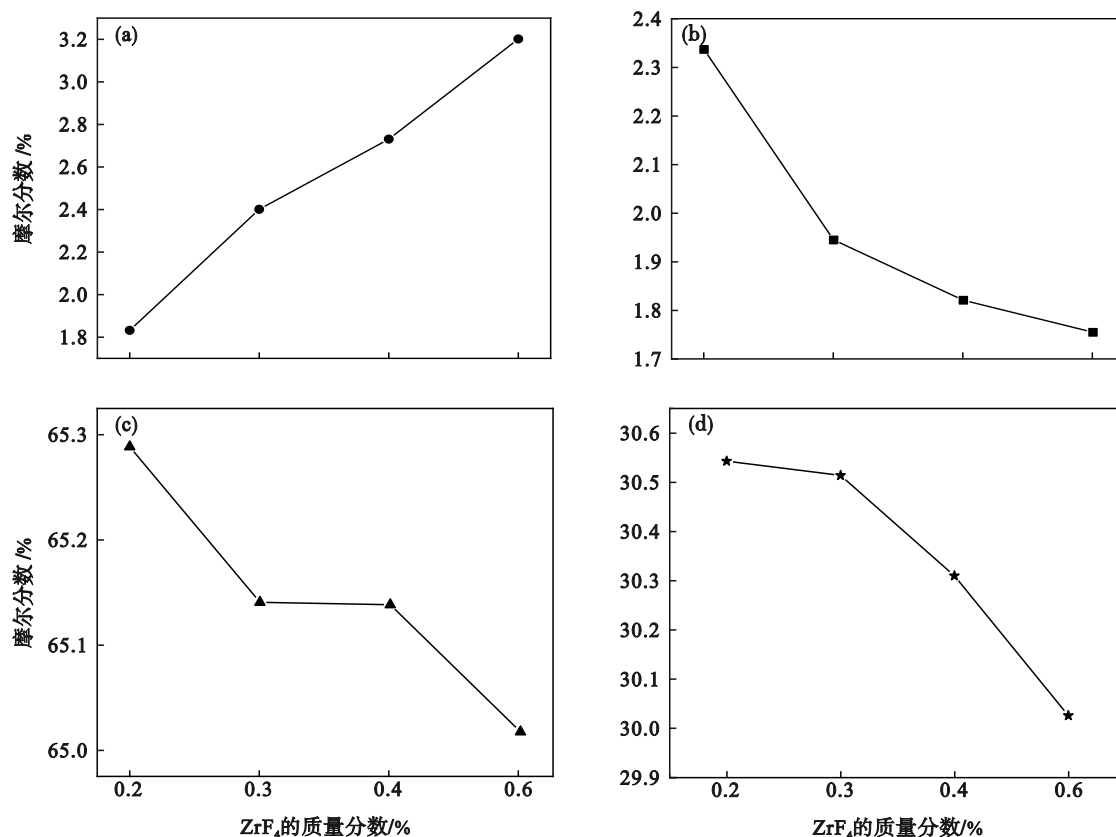


图5 914 K下ZrF₄质量分数与ZrF_{4+n}ⁿ⁻摩尔分数的关系

Fig. 5 Relationship between mass fraction of ZrF₄ and molar fraction of ZrF_{4+n}ⁿ⁻ at 914 K

(a)—ZrF₅; (b)—ZrF₆²⁻; (c)—ZrF₇³⁻; (d)—ZrF₈⁴⁻.

3 结 论

1) LiF-ZrF₄熔盐体系中含有ZrF₅, ZrF₆²⁻, ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻四种络合离子团,其中以ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻为主,二者摩尔分数之和高达90%~94%,ZrF₅和ZrF₆²⁻含量较少.

2) 随着温度升高,初始阶段,熔盐中发生ZrF₇³⁻与ZrF₆²⁻生成ZrF₈⁴⁻和ZrF₅的反应;随着温度继续升高,熔盐中发生ZrF₈⁴⁻与ZrF₆²⁻生成ZrF₇³⁻,ZrF₅和F⁻的反应.

3) 随着ZrF₄质量分数的增加,ZrF₅的含量增加,ZrF₆²⁻,ZrF₇³⁻和ZrF₈⁴⁻的含量减少.

参考文献:

- [1] Briant R C, Weinberg A M. Molten fluoride as power reactor fuels [J]. *Nuclear Science and Engineering*, 1957, 6 (2): 797-803.
- [2] Luo Y, Dai J, Dou Q, et al. Influence of free F⁻ anions on evaporation behavior of molten salts containing ZrF₄ [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 561: 153550.
- [3] Smith A L. Structure-property relationship in actinide containing molten salts - a review: understanding and modelling the chemistry of nuclear fuel salts [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 360: 119426.
- [4] 刘舒婷. 吸收光谱法研究三元硝酸/亚硝酸熔盐的吸光率和分解机理[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2017. (Liu Shu-ting. Investigation on the absorptivity and decomposition mechanism of ternary Nitrates/Nitrites salt by absorption [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017.)
- [5] 邵建勇. 二芳酸戊二醇酯¹H核磁共振计算与丙烯溴化机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007. (Shao Jian-yong. Calculation of ¹H NMR of pentanediol aromatic diester and the mechanism research of propene bromination [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.)
- [6] Lee P A, Citrin P H, Eisenberger P, et al. Extended X-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1981, 53 (4): 769-803.
- [7] 于江玉, 胡宪伟, 刘成员, 等. MF-ZrF₄ (M=Li, Na, K)体系离子结构的Raman光谱研究[J]. *材料与冶金学报*, 2021, 20(4): 310-314. (Yu Jing-yu, Hu Xian-wei, Liu Cheng-yuan, et al. Ionic structure characterization of MF-ZrF₄ (M=Li, Na, K)

- systems by Raman spectra analysis [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2021, 20(4): 310–314.)
- [8] Lyon L A, Keating C D, Fox A P, et al. Raman spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(12): 341–362.
- [9] Shen M, Peng H, Ge M, et al. Chemical interactions between zirconium and free oxide in molten fluorides [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(51): 40708–40713.
- [10] 蒋国昌, 尤静林, 余丙鲲, 等. 高温 Raman 光谱测试技术进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(2): 206–209. (Jiang Guo-chang, Yu Jing-lin, Yu Bing-kun, et al. Developments of high temperature Raman spectroscopic techniques [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, 20(2): 206–209.)
- [11] 彭曼舒, 冯伟伟, 曹骥, 等. 拉曼光谱技术在核燃料分析中的应用研究进展 [J]. *光散射学报*, 2022, 34(1): 85–94. (Peng Men-shu, Feng Wei-wei, Cao Qi, et al. Research progress and application of Raman spectroscopy on the analysis of nuclear fuel [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2022, 34(1): 85–94.)
- [12] Toth L M, Quist A S, Boyd G E. Raman spectra of zirconium (IV) fluoride complex ions in fluoride melts and polycrystalline solids [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(11): 1384–1388.
- [13] Sun L, Niu Y, Hu C, et al. Influence of molten salt composition on the fluorination of UF_4 [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 218: 99–104.
- [14] Dugat P, El-Ghozzi M, Metin J, et al. Crystal structures of Li_4ZrF_8 and $\text{Li}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ and reinvestigation of the LiF-ZrF_4 phase diagram [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 120(1): 187–196.
- [15] Kavun V Y, Merkulov E B, Logoveev N A, et al. Ionic mobility in glasses in the $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-MF}$ systems ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$) as probed by ^7Li , ^{19}F , and ^{23}Na NMR [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 53(3): 418–424.
- [16] Tang S, Hu X, Yu J, et al. Dissolution reaction of TiO_2 in molten 6.58 NaF-AlF_3 : a Raman spectroscopy and computational simulation study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120431.
- [17] 王晨阳, 孙理鑫, 牛永生, 等. FLiNaK-ZrF_4 体系的 Raman 光谱及量子化学计算研究 [J]. *光散射学报*, 2016, 28(1): 51–55. (Wang Chen-yang, Sun Li-xin, Niu Yong-sheng, et al. Raman spectroscopic and quantum chemistry calculation study on FLiNaK-ZrF_4 system [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2016, 28(1): 51–55.)
- [18] Voit A V, Voit E I, Sergienko V I. Ab Initio study of the structure and vibrational spectra of ZrF_{4-n} systems [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1999, 40(6): 838–842.
- [19] Lu T. Molclus program, Version 1.9.9.9 [EB/OL]. (2022–05–06) [2023–01–15]. <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>.
- [20] Yu H S, He X, Truhlar D G. MN15-L: a new local exchange-correlation functional for Kohn-Sham density functional theory with broad accuracy for atoms, molecules, and solids [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, 12(3): 1280–1293.
- [21] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [22] Alecu I M, Zheng J J, Zhao Y, et al. Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2010, 6(9): 2872–2887.
- [23] Lu T, Chen Q. Shermo: a general code for calculating molecular thermochemistry properties [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, 1200: 113249.
- [24] 胡宪伟, 李博, 张璇, 等. KF-KBF_4 熔盐结构的 Raman 光谱表征 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(10): 2120–2126. (Hu Xian-wei, Li Bo, Zhang Xuan, et al. Structure of molten KF-KBF_4 : Raman spectra characterization [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(10): 2120–2126.)
- [25] Ma N, You J, Lu L M, et al. Quantitative analysis on the microstructure of molten binary KF-AlF_3 system by in situ Raman spectroscopy assisted with first principles method [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 51(1): 187–192.