

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2024.03.004

# Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub>熔盐结构的 拉曼光谱和理论计算

张一帆<sup>1,2</sup>, 胡宪伟<sup>1,2</sup>, 于江玉<sup>1,2</sup>, 王兆文<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 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:** NaVO<sub>3</sub>在Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐体系中可原位催化电还原CO<sub>2</sub>制备高附加值碳材料,对Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub>体系熔盐结构进行研究有助于明晰电极过程机理和优化反应条件. 本文采用拉曼光谱学和量子化学计算(基于Gaussian和Molclus程序)相结合的方法探究了1 073 K下Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub>熔盐体系的离子结构. 结果表明,在该熔盐体系中,除了存在CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>以外,还存在由CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和VO<sub>3</sub><sup>-</sup>发生反应生成的VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,而不存在VO<sub>3</sub><sup>-</sup>;VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>所属C<sub>1</sub>空间点群,其中V—O键的对称伸缩振动模对应的拉曼特征峰位于802 cm<sup>-1</sup>处;随着体系中NaVO<sub>3</sub>质量分数由5%增加至15%,熔盐中VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的相对含量急剧增加,而CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的相对含量相应地减少.

**关键词:** NaVO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐; 拉曼光谱; 量子化学计算; VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

中图分类号: O 433.4; O 641 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)03-0331-06

## Raman Spectroscopy and Theoretical Calculation on Structure of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub> Molten Salts

ZHANG Yi-fan<sup>1,2</sup>, HU Xian-wei<sup>1,2</sup>, YU Jiang-yu<sup>1,2</sup>, WANG Zhao-wen<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. 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:** In the molten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub> can catalyze the in-situ electroreduction of CO<sub>2</sub> to prepare high value-added carbon-based products. Studying the molten salt structure of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub> system contributes to understand the electrode process mechanism and optimize the reaction conditions. The ionic structure of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub> molten salt system at 1 073 K was investigated by a combination of Raman spectroscopy and quantum chemistry calculation using Gaussian and Molclus programs. The results show that VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> generated by the reaction of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and VO<sub>3</sub><sup>-</sup> exists in the melts, apart from the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, but VO<sub>3</sub><sup>-</sup> doesn't exist. VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> belongs to C<sub>1</sub> point group symmetry, and the band located at 802 cm<sup>-1</sup> in the Raman spectrum is caused by the symmetrical stretching vibration of the V—O bond in VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. As the mass fraction of NaVO<sub>3</sub> in the system increases from 5% to 15%, the relative content of VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> increases dramatically, while that of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> decreases accordingly in the molten salts.

**Key words:** NaVO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> molten salt; Raman spectroscopy; quantum chemistry calculation; VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

熔融碳酸盐具有无毒、不易燃、腐蚀性弱、化学稳定性和热稳定性良好等特点<sup>[1-2]</sup>,这使得一些金属材料,如镍基合金能够在熔融碳酸盐中连续稳定工作,因此可以实现使用惰性阳极

收稿日期: 2022-10-26

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: 张一帆(1991-),男,山东日照人,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; 王兆文(1964-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

的绿色电解<sup>[3-4]</sup>;此外,熔融碳酸盐由于具有黏度较低、流动性好、比热容高和价格低廉等优点,在高温催化、储能传热等领域也具有广阔的应用前景<sup>[5-6]</sup>.

熔融碳酸盐体系具有高的CO<sub>2</sub>溶解度,可以视为一种良好的CO<sub>2</sub>吸收载体,在此基础上可以基于熔融碳酸盐体系将CO<sub>2</sub>电化学转化为具有高附加值的碳材料,不仅实现了温室气体CO<sub>2</sub>的清洁处理,而且可以制备氧气,因此通过熔融碳酸盐来实现CO<sub>2</sub>的固定和资源化利用具有重要的现实意义<sup>[7-10]</sup>.王宝辉等<sup>[11]</sup>通过电解熔融Li<sub>0.896</sub>Na<sub>0.625</sub>K<sub>0.479</sub>CO<sub>3</sub>混合碳酸盐将CO<sub>2</sub>转换为无定形碳,电流效率可达65.98%,并通过中间产物Li<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O吸收空气中的CO<sub>2</sub>使碳酸盐再生.Wang等<sup>[12]</sup>进一步通过调控碳酸盐的组成、电解温度和电流密度将CO<sub>2</sub>电化学转化为不同的高附加值碳产品.Chen等<sup>[13]</sup>基于熔融Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐体系,在可溶性NaVO<sub>3</sub>的催化作用下,实现了在固态电极上CO<sub>2</sub>的连续均匀原位催化,进一步通过槽电压和电解时间的调控,提高了产物的石墨化率.

另一方面,高温熔盐结构的探究对于研究材料在熔盐介质中的反应机理具有重要意义,并有助于优化电解工艺条件.目前,拉曼光谱法与理论模拟计算相结合的方式已成为探究熔盐结构的高效方法,得到了广泛应用<sup>[14-16]</sup>.侯怀宇等<sup>[17]</sup>测试了Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>体系的拉曼光谱,并分析了CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对称伸缩振动模随温度的变化以及碱金属离子对CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>振动的影响;Carper等<sup>[18]</sup>采用量子化学计算探究了不同碱金属阳离子的熔融碳酸盐体系下离子团簇的结构,发现NaO<sub>2</sub><sup>-</sup>和KO<sub>2</sub><sup>-</sup>在理论上可能以三角形、线形或弯曲的形式存在;LiO<sub>2</sub><sup>-</sup>和KO<sub>2</sub><sup>-</sup>在理论上可能以线形和三角形的形式存在.然而上述研究只是针对碳酸盐的结构进行了分析,并未涉及到Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub>混合熔盐体系结构的研究.

基于上述分析,本文采用拉曼光谱法与量子化学计算相结合的方式来研究Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaVO<sub>3</sub>熔盐体系的离子结构,为在熔融碳酸盐体系中NaVO<sub>3</sub>原位催化电还原CO<sub>2</sub>制备高附加值碳材料工艺条件的优化提供理论基础.

## 1 实 验

### 1.1 实验材料与试剂

实验中所采用的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(优级纯,99.8%,上

海阿拉丁生化科技有限公司),K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(优级纯,99.5%,上海阿拉丁生化科技有限公司),NaVO<sub>3</sub>(分析纯,99%,上海阿拉丁生化科技有限公司)均保存在105℃下的恒温干燥箱(101-2EB2,北京永光医疗仪器公司)中.

首先,将实验药品按所需的比例混合均匀;然后放置于高纯刚玉坩埚中,在高温电阻炉中于氩气气氛保护下加热到810℃,使样品在完全熔融的状态下保温30 min,随后冷却至室温;最后将预熔化的冷却样品放置于玛瑙研钵中研磨成细粉状态,以保证实验样品能混合均匀.

### 1.2 实验过程与实验装置

取上述混合均匀的样品0.1 g置于铂坩埚中,然后放置到自制的显微热台中,接通电源将样品加热到指定的温度后,对熔融样品进行拉曼光谱检测,实验装置如图1所示,主要包括拉曼光谱检测仪和显微热台,显微热台主要包括热台主体和底座两部分,二者都是由不锈钢制成,并且在炉腔内设有刚玉炉膛,其外部带有螺纹并用铂丝缠绕,可用于加热样品.

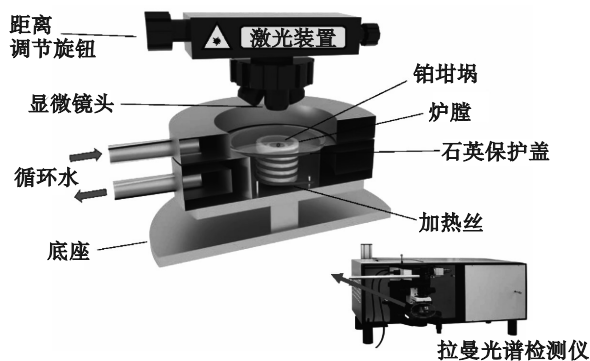


图1 拉曼光谱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Raman spectra experimental device

采用Horiba Jobin-Yvon公司的Labram HR 800型进行拉曼光谱检测,使用Kimon Koha He-Cd激光器发射325 nm的入射激光,发射功率为18 mW;入射光通过Olympus UV型物镜(10×0.25,工作距离为14.9 mm)聚焦到样品表面上;拉曼光谱检测过程中其他的参数为:狭缝宽度为300 μm,积分时间为30 s,积分次数为2.所有的拉曼光谱数据通过NGSlabspec软件进行去基线处理,同时为了方便比较实验数据,对所测得的拉曼光谱进行归一化处理.

### 1.3 量子化学计算

所有的量子化学计算都是采用Gaussian09程序完成的,采用GaussView5程序对分子结构进

行绘制. 钒酸根离子团簇的初始结构是通过 Molclus 程序<sup>[19]</sup>得到的: 首先通过 Molclus 自带的 genmer 产生一批团簇初始构型; 然后 Molclus 会调用 Gaussian 程序对每一帧结构进行优化, 几何优化采用的计算级别为 B3LYP/6-31+G\*<sup>[20]</sup>; 最终得到了合理的钒酸根构型.  $\text{CO}_3^{2-}$  的结构优化和振动分析是在 B3LYP/6-31+G\* 级别<sup>[21]</sup>下进行的, 这与前人对  $\text{CO}_3^{2-}$  的优化方法一致, 是一种普适且有效的  $\text{CO}_3^{2-}$  优化方法<sup>[18,21]</sup>; 由于钒属于第四周期元素, 钒酸根离子的结构优化和振动分析都是基于密度泛函理论进行的, 对于氧原子采用的是全电子基组 6-31+G\*, 对于钒原子采用的是 Stuttgart 赝势及其赝势基组<sup>[22]</sup>. 优化所得最优结构经振动频率分析, 无虚频证实为稳定构型. 通过 Multiwfn 程序<sup>[23]</sup>绘制理论计算的拉曼光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐的拉曼光谱与 $\text{CO}_3^{2-}$ 的理论拉曼光谱计算

图 2a 为  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐 (体系中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的物质的量比为 1.5) 空白样在 1 073 K

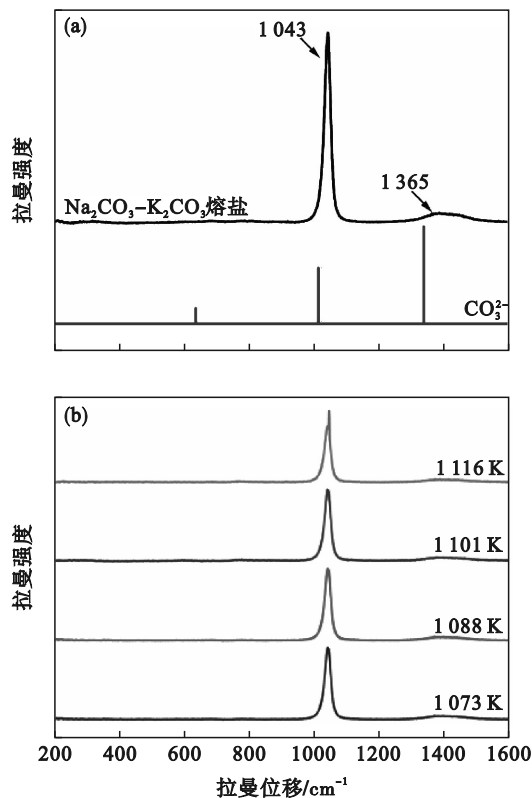


图2 碳酸盐体系拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of the carbonate system  
(a) 一温度为 1 073 K 时  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系的实验拉曼光谱和  $\text{CO}_3^{2-}$  的理论计算拉曼光谱;  
(b) 一不同温度下  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐的拉曼光谱.

下的拉曼光谱, 可以看出在拉曼位移 1 043 和 1 365  $\text{cm}^{-1}$  处存在两个拉曼特征峰, 其中拉曼位移 1 043  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰最为明显, 是由  $\text{CO}_3^{2-}$  的对称伸缩振动所引起的<sup>[24]</sup>; 在拉曼位移约 1 365  $\text{cm}^{-1}$  处弱的宽峰是由  $\text{CO}_3^{2-}$  非对称伸缩振动引起的. 具有  $D_{3h}$  点群结构的  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[25]</sup> 的理论计算拉曼光谱如图 2a 所示. 从图 2a 可以看出, 在  $\text{CO}_3^{2-}$  的理论计算拉曼光谱中, 在拉曼位移 1 013 和 1 337  $\text{cm}^{-1}$  处存在两个明显的强谱带, 而且在理论计算误差允许范围内,  $\text{CO}_3^{2-}$  的理论计算拉曼光谱中的谱带位置与  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系的实验光谱十分吻合, 这也证实了理论计算的合理性. 不同温度下  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系的实验拉曼光谱如图 2b 所示, 可以看出, 在 1 073~1 116 K 温度范围内, 温度对熔融  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  体系的拉曼光谱几乎没有影响.

### 2.2 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$ 熔盐体系的拉曼光谱与钒酸根离子的理论拉曼光谱计算

1 073 K 下, 不同  $\text{NaVO}_3$  质量分数的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系 (体系中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的物质的量比为 1.5) 的拉曼光谱如图 3 所示. 可以看出, 在没有添加  $\text{NaVO}_3$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐中, 拉曼位移在 1 043 和 1 337  $\text{cm}^{-1}$  处存在  $\text{CO}_3^{2-}$  的拉曼特征峰. 当向  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐中加入  $\text{NaVO}_3$  后, 在拉曼位移 802  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个新的拉曼特征峰, 而且随着体系中  $\text{NaVO}_3$  含量的增加, 该拉曼特征峰的强度逐渐增强, 同时  $\text{CO}_3^{2-}$  在拉曼位移 1 043  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰强度随之减弱, 位于 1 337  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰消失. 进一步,  $\text{NaVO}_3$  在 1 073 K 下的拉曼光谱和  $\text{VO}_3$  的理论计

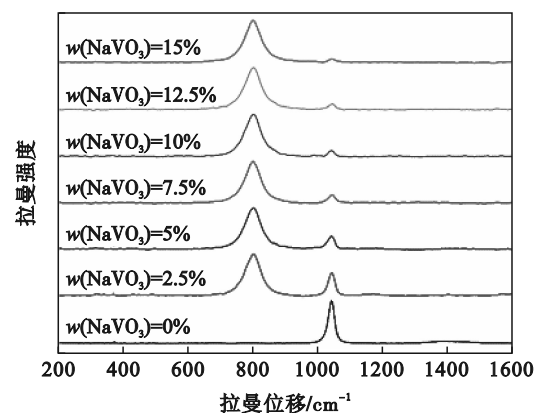


图3 在 1 073 K 温度下, 不同钒酸钠质量分数的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的拉曼光谱  
Fig. 3 Raman spectra of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  molten system with different  $\text{NaVO}_3$  contents at 1 073 K

算拉曼光谱如图 4 所示,从  $\text{NaVO}_3$  的实验光谱可以看出,在拉曼位移  $364, 495$  和  $931 \text{ cm}^{-1}$  处存在拉曼特征峰,其中拉曼位移在  $931 \text{ cm}^{-1}$  处的峰最强,为  $\text{VO}_3^-$  拉曼光谱的主带,同时模拟计算的  $\text{VO}_3^-$  的理论拉曼光谱与熔融  $\text{NaVO}_3$  的实验拉曼光谱重合度很高.通过上述分析,认为位于拉曼位移  $802 \text{ cm}^{-1}$  处新产生的拉曼谱带并不是由  $\text{VO}_3^-$  的振动引起的,所以认为  $\text{NaVO}_3$  加入到  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系后出现了新的络合离子.

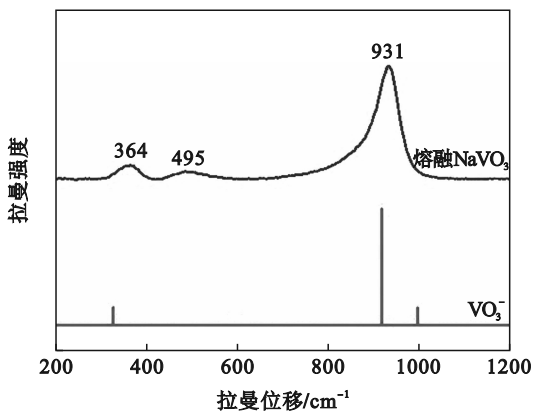


图 4 温度为  $1\ 073 \text{ K}$  时熔融  $\text{NaVO}_3$  的实验拉曼光谱和  $\text{VO}_3^-$  的理论计算拉曼光谱

Fig. 4 Experimental Raman spectrum of molten  $\text{NaVO}_3$  at  $1\ 073 \text{ K}$  and the theoretically calculated Raman spectrum of  $\text{VO}_3^-$

Chen 等<sup>[13]</sup>认为在  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系中  $\text{NaVO}_3$  会与  $\text{CO}_3^{2-}$  发生反应形成新的钒氧络合离子,可能发生的反应如下:



通过 Factsage 软件可以进一步计算出反应 (1) 和反应 (2) 的标准吉布斯自由能  $\Delta G^\ominus$ . 经计算发现,反应 (1) 和反应 (2) 在  $1\ 073 \text{ K}$  下的  $\Delta G^\ominus$  分别为  $-18.49$  和  $-28.89 \text{ kJ/mol}$ , 说明在热力学上 2 个反应均可正向进行,所以认为在  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系中  $\text{VO}_3^-$  可能以  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  络合离子的形式存在. 为了进一步确认  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐中钒氧络合离子的结构,通过 Molclus 程序得到了  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  络合离子合理的初始构型,并通过 Gaussian 09 程序进一步优化得到其结构,如图 5 所示. 优化后的  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  络合离子分别属于  $\text{C}_1$  和  $\text{D}_3$  点群,其中  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  中 2 个钒原子通过桥氧键 ( $\text{V-O-V}$ ) 相连接.

进一步对上述 2 个钒氧络合离子团簇进行了振动分析,并计算了它们的理论拉曼光谱,如

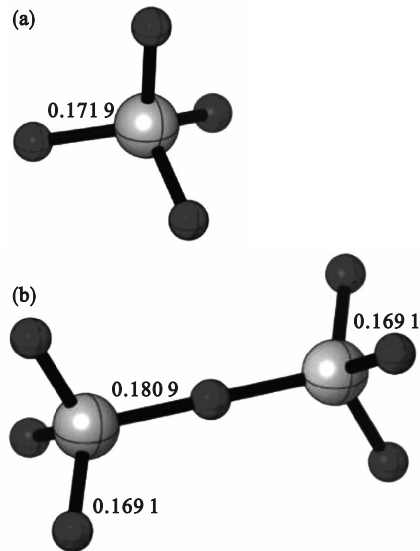


图 5 在 B3LYP 计算级别下含钒络合离子的优化结构  
Fig. 5 Optimized geometries of vanadium containing ions at the B3LYP level of theory

(a)  $\text{VO}_4^{3-}$ ; (b)  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ .

注:浅色代表钒原子,深色代表氧原子,键长单位为 nm.

图 6 所示. 为了方便比较,图 6 中也包括了  $w(\text{NaVO}_3)$  为 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的实验拉曼光谱. 进而可以通过模拟计算和实验光谱的特征峰拉曼位移的比较,确定拉曼谱带的归属<sup>[26-27]</sup>. 从图 6 可以看出,  $\text{VO}_4^{3-}$  的理论计算拉曼光谱中的谱带位置与  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的实验拉曼光谱十分吻合,其光谱的主带位于  $799 \text{ cm}^{-1}$  处,是由  $\text{V-O}$  键的对称伸缩振动产生的;除此之外,在  $\text{VO}_4^{3-}$  的计算拉曼光谱

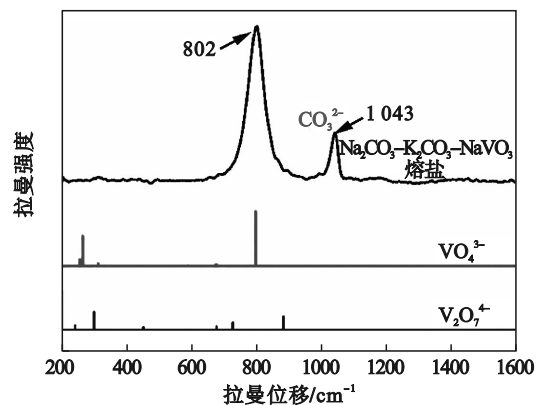


图 6 温度为  $1\ 073 \text{ K}$  时  $w(\text{NaVO}_3)$  为 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的实验拉曼光谱以及  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  的理论计算拉曼光谱

Fig. 6 Experimental Raman spectrum of  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  with  $w(\text{NaVO}_3)=5\%$  molten system at  $1\ 073 \text{ K}$  and the theoretically calculated Raman spectra of  $\text{VO}_4^{3-}$  and  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$

中,在拉曼位移约  $270\text{ cm}^{-1}$  处还存在一个较弱的拉曼峰,属于  $\text{V-O}$  键的剪切振动.而  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  的计算拉曼光谱主要集中在低频区,其拉曼位移约  $729$  和  $885\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰位于  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系实验拉曼光谱中主带的边缘位置,且其强度相对于  $\text{VO}_4^{3-}$  光谱中的主峰强度很弱.综合上述分析,认为在  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  熔盐体系中钒离子主要以  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团簇的形式存在.图7为不同温度下  $\text{NaVO}_3$  质量分数为5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的拉曼光谱,可以看到,随着温度的升高,拉曼位移  $802\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰逐渐红移,表明温度升高使  $\text{VO}_4^{3-}$  络合离子内部体积膨胀,进而使中心原子  $\text{V}$  与配体原子  $\text{O}$  之间的相互作用减弱.

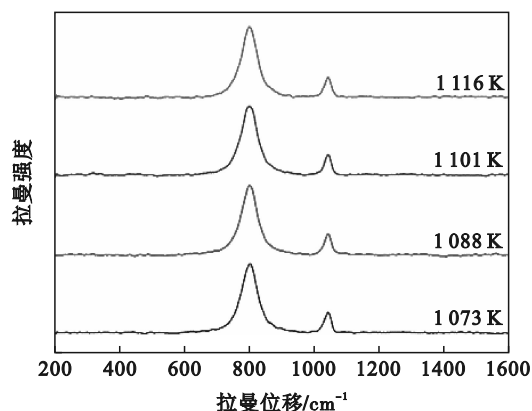


图7 不同温度下  $\text{NaVO}_3$  质量分数为5%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  with  $w(\text{NaVO}_3)=5\%$  at different temperatures

此外,进一步对图3中  $\text{VO}_4^{3-}$  特征峰面积与  $\text{CO}_3^{2-}$  特征峰面积比值进行比较,并对其进行了拟合处理,如图8所示.从图8可以看出,随着

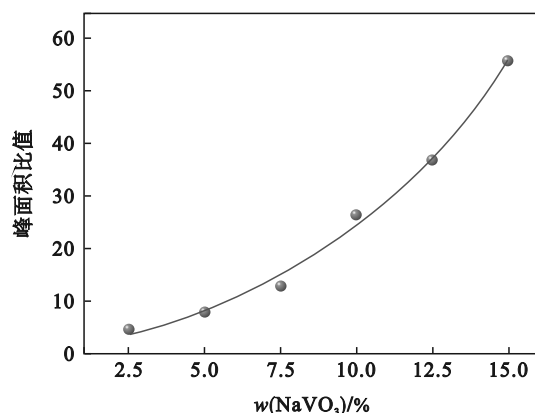


图8 图3所示拉曼光谱中  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  峰面积比值与熔盐中偏钒酸钠含量的关系以及相应的拟合曲线

Fig. 8 Area ratio of the band between  $\text{VO}_4^{3-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  versus  $\text{NaVO}_3$  content in Fig. 3 and the corresponding fitting curve

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系中  $\text{NaVO}_3$  含量的增加,  $\text{VO}_4^{3-}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  特征峰面积比值呈指数形式增加,说明在该熔盐体系中,随着  $\text{NaVO}_3$  含量的增加,  $\text{VO}_4^{3-}$  的含量也增加;而且  $\text{NaVO}_3$  含量越高,  $\text{VO}_3^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的反应越剧烈.

### 3 结 论

1) 在  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系中  $\text{VO}_3^-$  会与  $\text{CO}_3^{2-}$  发生反应形成  $\text{C}_1$  空间点群结构的  $\text{VO}_4^{3-}$  络合离子,且  $\text{VO}_4^{3-}$  中  $\text{V-O}$  键的对称伸缩振动峰位于拉曼位移  $802\text{ cm}^{-1}$  处;

2) 随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NaVO}_3$  熔盐体系中  $\text{NaVO}_3$  含量的增加,熔盐中  $\text{VO}_4^{3-}$  的相对含量增加;而且  $\text{NaVO}_3$  含量越高,  $\text{VO}_3^-$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{VO}_4^{3-}$  的速度越快.

#### 参考文献:

- [1] Ren N, Wu Y T, Wang T, et al. Experimental study on optimized composition of mixed carbonate for phase change thermal storage in solar thermal power plant [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104: 1201-1208.
- [2] Luo J, Deng C, Tariq N H, et al. Corrosion behavior of SS316L in ternary  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  eutectic mixture salt for concentrated solar power plants [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 217: 110679.
- [3] Yin H Y, Tang D Y, Zhu H, et al. Production of iron and oxygen in molten  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  by electrochemically splitting  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  using a cost affordable inert anode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (12): 1521-1524.
- [4] 肖巍,朱华,尹华意,等.熔盐电化学低碳冶金新技术研究 [J]. *电化学*, 2012, 18(3): 193-200.  
(Xiao Wei, Zhu Hua, Yin Hua-yi, et al. Novel molten-salt electrolysis processes towards low-carbon metallurgy [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(3): 193-200.)
- [5] Jin G, Iwaki H, Arai N, et al. Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts [J]. *Energy*, 2005, 30(7): 1192-1203.
- [6] Li B R, Tan H, Liu Y, et al. Experimental investigations on the thermal stability of  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  eutectic salt/ceramic composites for high temperature energy storage [J]. *Renewable Energy*, 2020, 146: 2556-2565.
- [7] 邓博文,尹华意,汪的华.  $\text{CO}_2$  高效资源化利用的高温熔盐电化学技术研究 [J]. *电化学*, 2020, 26(5): 628-638.  
(Deng Bo-wen, Yin Hua-yi, Wang Di-hua. Highly efficient  $\text{CO}_2$  utilization via molten salt  $\text{CO}_2$  capture and electrochemical transformation technology [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020, 26(5): 628-638.)
- [8] Chen Y F, Wang M Y, Zhang J T, et al. Green and sustainable molten salt electrochemistry for the conversion of secondary carbon pollutants to advanced carbon materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(25): 14119-14146.
- [9] 邓博文,宋宇桥,毛旭辉,等.高温熔盐中  $\text{CO}_2$  的捕集与电化学资源化转化 [J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2016, 62(1): 1-8.  
(Deng Bo-wen, Song Yu-qiao, Mao Xu-hui, et al. Capture

- and electrochemical conversion of  $\text{CO}_2$  in high-temperature molten salts [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2016, 62(1):1-8.
- [10] 李世杰,王明涌,宋维力,等.熔盐电化学石墨化研究进展及展望[J].工程科学学报,2022,44(4):546-560.  
(Li Shi - jie, Wang Ming - yong, Song Wei - li, et al. Electrochemical graphitization in the molten salts: progress and prospects[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4):546-560.)
- [11] 王宝辉,洪美花,吴红军,等.熔盐电解还原二氧化碳制碳技术[J].化工进展,2013,32(9):2120-2125.  
(Wang Bao-hui, Hong Mei-hua, Wu Hong-jun, et al. Study on carbon generation from carbon dioxide by molten salt electrolysis [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(9):2120-2125.)
- [12] Wang P, Wang M Z, Lu J Q. Electrochemical conversion of  $\text{CO}_2$  into value-added carbon with desirable structures via molten carbonates electrolysis [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(46):28535-28541.
- [13] Chen Y F, Wang M Y, Lu S L, et al. Electrochemical graphitization conversion of  $\text{CO}_2$  through soluble  $\text{NaVO}_3$  homogeneous catalyst in carbonate molten salt [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331:135461.
- [14] 王晨阳,孙理鑫,牛永生,等.FLiNaK-ZrF<sub>4</sub>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<sub>4</sub> system [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2016, 28(1):51-55.)
- [15] Liu X Y, Wang B Z, Fu H Y, et al. Raman spectroscopic and theoretical studies on the structure of Ta (V) fluoro and oxofluoro complexes in molten FLiNaK [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337:116409.
- [16] 刘晓伟,尤静林,王媛媛,等.Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系熔盐结构的计算模拟与高温拉曼光谱[J].中国有色金属学报,2014,24(1):286-292.  
(Liu Xiao - wei, You Jing - lin, Wang Yuan - yuan, et al. Calculation simulation and high temperature Raman spectroscopic on structure of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten salt system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1):286-292.)
- [17] 侯怀宇,尤静林,吴永全,等.碱金属碳酸盐的拉曼光谱研究[J].光散射学报,2001,13(3):162-166.  
(Hou Huai-yu, You Jing-lin, Wu Yong-quan, et al. Raman spectroscopic study of alkali carbonates [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2001, 13(3):162-166.)
- [18] Carper W R, Wahlbeck P G, Griffiths T R. DFT models of molecular species in carbonate molten salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(18):5559-5567.
- [19] Lu T. Molclus program, version 1.9.9.7 [EB/OL]. (2021-11-23) [2022-03-16]. <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>.
- [20] Clark T, Chandrasekhar J, Spitznagel G W, et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III: the 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1983, 4(3):294-301.
- [21] Lei X L, Haines K, Huang K, et al. DFT study of oxygen dissociation in molten carbonate [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(33):8806-8812.
- [22] Dolg M, Wedig U, Stoll H, et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 86(2):866-872.
- [23] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5):580-592.
- [24] Windisch C F, Cox J L, Greenwell E N. A Raman spectroscopic study of the interaction of cesium ions with oxyanions in carbonate melts [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1997, 53(12):1981-1993.
- [25] Okazaki S, Matsumoto M, Okada I. Study of rotational and vibrational relaxation of the  $\text{CO}_3^{2-}$  ion in molten alkali carbonates by Raman spectroscopy [J]. *Molecular Physics*, 1993, 79(3):611-621.
- [26] Heimer N E, Del Sesto R E, Meng Z Z, et al. Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 124(1/2/3):84-95.
- [27] Wang C Y, Chen X T, Wei R, et al. Raman spectroscopic and theoretical study of scandium fluoride and oxyfluoride anions in molten FLiNaK [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(30):6671-6678.