

高纯无水 InCl_3 反应热力学机理

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.06.006

刘建华 刘双义

王 勃 彭 瑛

湖南工业大学

冶金与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘 要: 通过直接氯化法, 制备高纯无水 InCl_3 , 得到实验最佳反应温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 。以热力学平衡计算为理论依据, 用吉布斯自由能函数和平衡分压对体系中的反应方向和限度进行数据分析, 确定不同温度下反应得到的理论产物, 并通过分子动力模拟计算, 进一步揭示体系中反应温度和反应机理的关系。理论计算结果表明, 在反应温度为 665 $^{\circ}\text{C}$ 以下时, In 与 Cl_2 反应生成 In_2Cl_6 后再分解为 InCl_3 和其他副产物, 在反应温度为 665 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 可直接得到主要产物 InCl_3 ; 而实验结果与理论计算存在的 65 $^{\circ}\text{C}$ 误差, 说明反应过程中平衡状态与非平衡状态间存在差异。

关键词: 高纯无水 InCl_3 ; 吉布斯函数; 平衡分压; 非平衡态

中图分类号: TQ133.5⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)06-0041-09

0 引言

高纯无水氯化铟 (InCl_3) 是合成有机铟系列化合物的重要原料^[1-3], 可用于制造激光器^[4]、光电探测器以及高功率器件^[5]等, 如利用高纯无水 InCl_3 制作的酞菁氯化铟^[6-7]是太阳能电池电极的重要原材料; 此外, 高纯无水 InCl_3 也是制造有机发光二极管^[8-10]的重要中间体, 因此高纯无水 InCl_3 具有很高的经济价值与应用前景。目前制备高纯无水 InCl_3 的方法主要包括火法和湿法^[11]。湿法中最常见的是有机萃取法^[12], 一般在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 进行有机萃取 InCl_3 ^[13], 此法具有生产周期短、污染小的优点, 但制备得到的产物含有大量杂质, 且含水较高, 需要进一步纯化^[14], 因此该法不适合工厂批量生产。火法中应用广泛的是直接氯化法, 该方法利用金属铟直接氯化制备得到 InCl_3 , 虽对设备有很高的要求, 但所得产物纯度高, 几乎不含杂质^[15-16]。为了避免 InCl_3 纯化及除水带来的困难, 本文采用火法直接氯

化制得高纯无水 InCl_3 。

目前, 对高纯无水 InCl_3 的研究主要集中在 InCl_3 催化合成及其应用等方面^[17-18], 而对其反应机理的理论研究较少。H. R. Watling 等^[19]用分子动力模拟 (molecular dynamic simulation) 的方法研究了碱金属铝酸盐溶液与沉淀的关系, 结果表明铝酸盐离子随时间的变化形成团簇, 而这些团簇通过钠离子来稳定。J. Deetz 等^[20]采用第一性原理分子动力学研究了包含 MgBF_4 或 MgBH_4 的四氢呋喃电解液中镁的沉积过程, 并通过计算平均力势得到了镁离子在阳极表面沉积的自由能变化。因此, 本研究采用金属铟直接氯化法制备得到高纯无水 InCl_3 , 通过吉布斯自由能和等温方程式^[21-22]分析了 In 与 Cl_2 反应方向和限度等问题。从理论上验证了实验结果的正确性, 并对实验中的反应机理进行估算, 从而反向解释实验的反应方向和限度。再采用分子动力模拟的方法^[23-24], 依据经典分子力场来模拟 In 与 Cl_2 反应体系的微观机理。结合分子动力模拟结果与理论分析结果, 共同分析实

收稿日期: 2018-09-15

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2015JJ5016), 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2016B645)

作者简介: 刘建华 (1959-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事有色冶金工程及冶金物理化学方面的研究, E-mail: 958837861@qq.com

验结果,进一步揭示体系中反应温度和反应机理的关系,以期今后的实验提供理论依据,获得更为准确的工艺参数。

1 实验

1.1 原料与设备

1) 原料

Cl_2 , 纯度为 99.70%, 株洲湘江氮肥厂; N_2 , 纯度为 99.99%, 株洲湘江氮肥厂; 浓硫酸, 纯度为 98.0%, 济南三恩化工有限公司; 原料 In, 株洲冶炼集团股份有限公司。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对所用原料 In 进行元素分析, 检测结果见表 1。

表 1 原料 In 元素分析

Table 1 Indium element analysis of raw materials %

元素	In	Cu	Pb	Zn
质量分数	99.996 2	0.000 4	0.000 5	0.000 5
元素	Cd	Fe	Tl	Sn
质量分数	0.000 4	0.000 5	0.000 3	0.000 4

2) 设备

卧式水冷凝反应器, 定制, 湘潭华丰仪器制造有限公司; 真空氯化炉, 定制, 湘潭华丰仪器制造有限公司; 真空泵, 2X-8 型, 上海卧泉泵业有限公司; 石英管, 规格为 120 mm × 1 200 mm, 贺利氏石英玻璃; 尾气吸收系统, 容积为 10 L, 株洲化工厂。

1.2 制备工艺

实验采用 In 与 Cl_2 直接反应得到高纯无水 InCl_3 , 反应温度为 450~750 $^{\circ}\text{C}$, 制备工艺流程如图 1 所示。

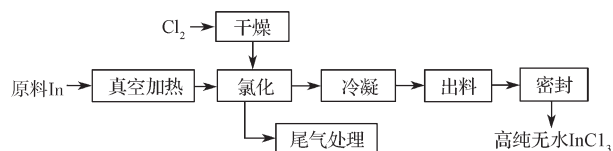


图 1 制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process flow chart

采用卧式水冷凝反应器进行实验。在反应器中加入原料 In, 密封抽真空后通入 N_2 , 加热后通入净化的 Cl_2 , 控制温度在 450~750 $^{\circ}\text{C}$, 使 Cl_2 与 In 直接发生反应, 得到无色雾状 InCl_3 气体。气态的 InCl_3 在冷凝管内直接凝结为白色固态的 InCl_3 。实验完成后取出产物进行真空包装, 热封后放入干燥皿中。反应

后的尾气需经过装有质量分数为 10%~20% 的 NaOH 溶液, 以洗去尾气中的 Cl_2 。

2 实验结果分析

2.1 反应温度对产物的影响

InCl_3 中 In 的理论质量分数为 51.88%, 目前企业生产标准要求 InCl_3 中 In 的质量分数不低于 50.80%。实验考察了不同反应温度对产物中 In 的质量分数的影响^[18-24], 在反应 3 h 后, 对产物 InCl_3 进行元素分析, 测定产物 InCl_3 中 In 的质量分数, 结果如图 2。

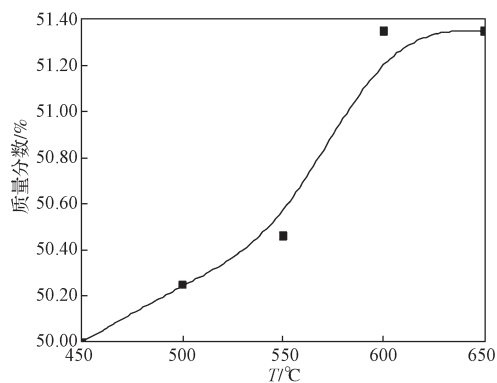


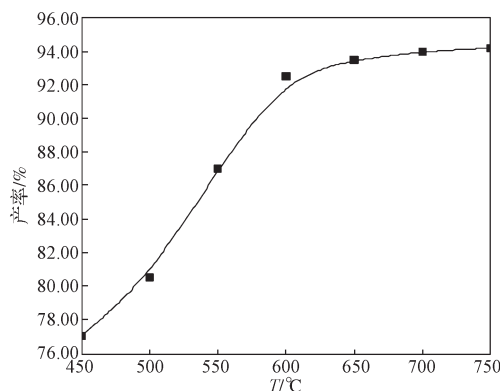
图 2 温度与产物中 In 的质量分数关系图

Fig. 2 Temperature and the mass fraction of In in the product

由图 2 可以看出, 当温度在 450~500 $^{\circ}\text{C}$ 时, In 的质量分数较低, 为 50.20%~50.40%, 这是因为所得产品含有带结晶水的氯化铟和铟的氧化物^[25-31]。随着温度的升高, 杂质逐渐减少, 当温度大于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, In 的质量分数达到 51.35%。由此说明反应温度会对产物的纯度产生影响, 反应温度越高 InCl_3 的纯度就越高, 但当温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, InCl_3 的纯度变化不大。

2.2 反应温度对产率的影响

实验还考察了不同反应温度对产率的影响, 对投入的原料 In 和产出的 InCl_3 进行称重, 计算出不同反应温度下 InCl_3 的产率, 结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 当反应温度低于 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, InCl_3 的产率低于 77.00%, 当反应温度高于 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, InCl_3 的产率迅速上升, 在反应温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, InCl_3 的产率达到 92.50%, 且随着温度上升到 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, 达到最高值 94.10%; 但当温度继续升高时, InCl_3 的产率变化不大。

图3 温度与 InCl_3 产率关系图Fig. 3 The yield diagram of temperature with InCl_3

结合图2和图3可知, 在600℃时, 反应3h后, InCl_3 纯度和产率都可达到标准要求, 则可选择600℃为最佳反应温度。

3 理论分析

采用直接氯化法来制备高纯无水 InCl_3 , 反应器内可能同时进行^[30]并达到平衡的反应如下:



表2 钢的氯化物不同温度下的标准生成摩尔吉布斯函数

Table 2 Generation of Gibbs free energy at different temperatures of indium chloride

kJ·mol⁻¹

T/K	$\Delta_f G_m^\ominus (\text{InCl, g, } T)$	$\Delta_f G_m^\ominus (\text{InCl}_2, \text{g, } T)$	$\Delta_f G_m^\ominus (\text{InCl}_3, \text{g, } T)$	$\Delta_f G_m^\ominus (\text{InCl}_6, \text{g, } T)$
298.15	-95.151	-231.348	-358.802	-808.338
300.00	-95.297	-231.406	-358.708	-807.664
400.00	-103.063	-234.408	-353.579	-782.482
500.00	-110.057	-236.672	-347.860	-756.326
600.00	-116.617	-238.531	-341.856	-729.928
700.00	-123.006	-240.242	-335.803	-703.709
800.00	-129.247	-241.825	-329.709	-677.645
900.00	-135.363	-243.299	-323.580	-651.718
1 000.00	-141.366	-244.675	-317.420	-625.913
1 100.00	-147.270	-245.962	-311.231	-600.219

由表2可得各个反应达到平衡态时的吉布斯函数变化值, 即标准摩尔反应吉布斯函数。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (\text{B}), \quad (10)$$

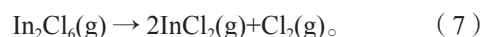
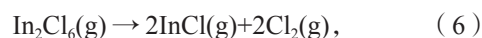
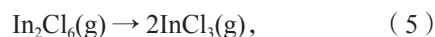
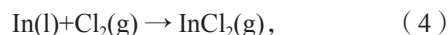
式中: ν_B 为化学计量数; B 为反应物和生成物。

式(1)~(4)可由表2的数据拟合为式(11)

~(14):

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -754.56 + 0.120T, \quad (11)$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -885.89 + 0.260T, \quad (12)$$



K. Jun^[31]认为在 Cl_2 过量的情况下, 会发生如下反应:



系统中物种数为6, 元素数为2, 则系统的独立反应数 $R=4$ ^[20]。把式(1)~(4)作为独立反应式, 其他反应式可由此4个化学方程式线性组合得到。

3.1 反应中 $\Delta_f G_m^\ominus$ 与温度函数关系

在反应物和生成物均不发生相变的温度范围内, 通过线性回归拟合, 上式各物质的标准生成摩尔吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 与温度的关系可近似用直线表示^[7]。查相关物化数据手册可以得出上式各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ^[32], 结果如下表2所示。

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -154.36 - 0.128T, \quad (13)$$

$$\Delta_r G_{m,4}^\ominus = -227.19 - 0.017T. \quad (14)$$

由上式(5)可拟合 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的变化曲线图, 如图4所示。

结合图4则可得出以下结果:

1) 在300~1 200 K 温度区间, $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 、 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 、 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus$ 、 $\Delta_r G_{m,4}^\ominus$ 均小于0, 即式(1)~(4)反应可向右进行, 产物可包含 InCl_3 、 In_2Cl_6 、 InCl 、 InCl_2 , 在不同温度下, 不同产物的含量也不同。

2) 在 300~1 200 K 温度区间, $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 均小于 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{m,4}^\ominus$, 说明反应体系内主要发生的化学反应按式 (1) 和式 (2) 进行, 即产物主要为 In_2Cl_6 和 InCl_3 。

3) 图中曲线 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 与 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 的交汇点为 938 K (665 °C), 当 $T < 938$ K 时, $\Delta_r G_{m,1}^\ominus > \Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 说明此时系统内发生的反应是按式 (2) 进行的, 即生成的主要产物是 In_2Cl_6 ; 当 $T > 938$ K 时, $\Delta_r G_{m,1}^\ominus < \Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 说明此时系统内发生的反应是按式 (1) 进行的, 即生成的主要产物可能是 InCl_3 。

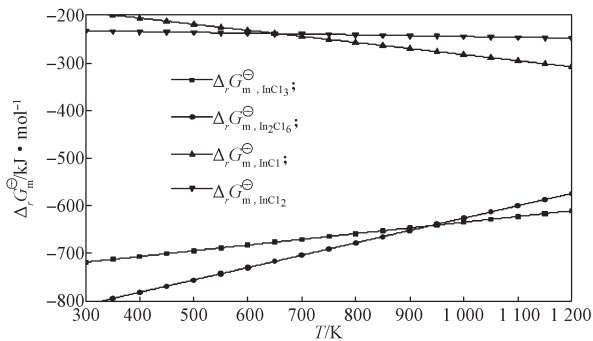


图 4 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的关系图

Fig. 4 Relation curve of $\Delta_r G_m^\ominus$ with T

综上所述, 虽然这 4 个独立反应式的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都小

于 0, 但为得到高品质和高产率的 InCl_3 , 反应需在 938 K (665 °C) 以上进行。这与本实验得出的最佳温度 (600 °C) 相近, 这也从理论上证明本实验结果符合热力学原理。但是仅仅以吉布斯函数的大小来证明反应的机理缺少直观的论证依据, 因此从各式平衡分压来分析占主导反应的路径。

3.2 反应中分压 P_i 与 T 关系

由上述式 (1) ~ (4) 可得标准平衡常数 K_i^\ominus 与平衡分压 P_i 的函数关系式^[33], 即:

$$K_1^\ominus = \left(\frac{P_{\text{InCl}_3}}{P^\ominus} \right)^2 / \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\ominus} \right)^3, \quad (15)$$

$$K_2^\ominus = \frac{P_{\text{In}_2\text{Cl}_6}}{P^\ominus} / \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\ominus} \right)^3, \quad (16)$$

$$K_3^\ominus = \left(\frac{P_{\text{InCl}}}{P^\ominus} \right)^2 / \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\ominus}, \quad (17)$$

$$K_4^\ominus = \frac{P_{\text{InCl}_2}}{P^\ominus} / \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\ominus}, \quad (18)$$

式中, P^\ominus 为标准大气压。

根据 NIST-JANAF^[33-36] 热力学数据可得 K_i^\ominus , 如表 3 所示。

表 3 铟的氯化物不同温度下平衡常数 K_i^\ominus

Table 3 Indium chloride equilibrium constant at different temperatures

T/K	$\ln K_1^\ominus (\text{InCl}_3, \text{g}, T)$	$\ln K_2^\ominus (\text{In}_2\text{Cl}_6, \text{g}, T)$	$\ln K_3^\ominus (\text{InCl}, \text{g}, T)$	$\ln K_4^\ominus (\text{InCl}_2, \text{g}, T)$
298.15	62.861	141.617	16.670	40.531
300.00	62.457	140.662	16.593	40.291
400.00	46.173	102.182	13.459	30.610
500.00	36.341	79.013	11.498	24.725
600.00	29.761	63.546	10.152	20.766
700.00	25.058	52.511	9.179	17.927
800.00	21.528	44.246	8.439	15.790
900.00	18.780	37.825	7.856	14.121
1 000.00	16.580	32.694	7.384	12.780
1 100.00	14.779	28.502	6.993	11.680

由表 3 可拟合平衡常数 K_i^\ominus 与温度 T 的函数关系式^[37-39], 即:

$$\ln K_1^\ominus (\text{InCl}_3, \text{g}, T) = \frac{45\,301.67}{T} - 7.06, \quad (19)$$

$$\ln K_2^\ominus (\text{In}_2\text{Cl}_6, \text{g}, T) = \frac{106\,437.63}{T} - 30.27, \quad (20)$$

$$\ln K_3^\ominus (\text{InCl}, \text{g}, T) = \frac{9\,123.50}{T} + 7.96, \quad (21)$$

$$\ln K_4^\ominus (\text{InCl}_2, \text{g}, T) = \frac{27\,184.89}{T} + 2.33. \quad (22)$$

反应体系内的总压可表示为

$$\sum P_i = P_{\text{InCl}_3} + P_{\text{In}_2\text{Cl}_6} + P_{\text{InCl}} + P_{\text{InCl}_2} + P_{\text{Cl}_2}. \quad (23)$$

假设当反应体系达到平衡^[40]时, $\sum P_i$ 为 P^\ominus , $P_{\text{Cl}_2} \gg P_{\text{InCl}_3} + P_{\text{In}_2\text{Cl}_6} + P_{\text{InCl}} + P_{\text{InCl}_2}$, 则 $\sum P_i \approx P_{\text{Cl}_2}$, 从而得到平衡分压 P_i 与温度 T 的函数关系式, 即:

$$P_{\text{InCl}_3} = \left(0.156e^{\frac{-3630.32}{T}} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

$$P_{\text{In}_2\text{Cl}_6} = 0.175e^{\frac{-1065.542}{T}}, \quad (25)$$

$$P_{\text{InCl}} = 0.062e^{\frac{-1218.64}{T}}, \quad (26)$$

$$P_{\text{InCl}_2} = 0.012e^{\frac{-268.13}{T}}. \quad (27)$$

由此可得出平衡分压 P_i 与温度 T 的关系曲线图, 如图 5 所示。

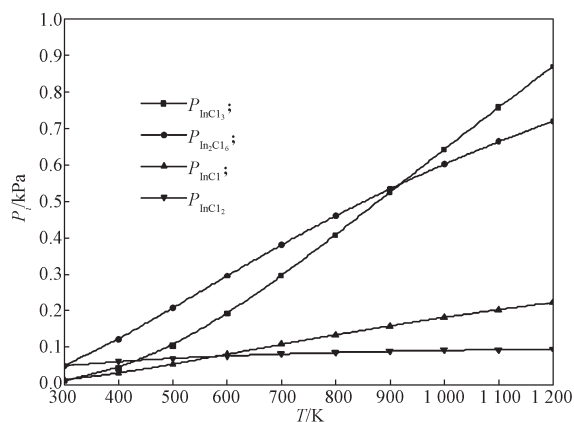


图 5 分压与温度的关系图

Fig. 5 Equilibrium partial pressures of gaseous species over In metal as a function of temperature

由图 5 可知, 曲线 $P_{\text{In}_2\text{Cl}_6}$ 与 P_{InCl_3} 的交汇点为 938 K, 当温度 $T < 938$ K 时, $P_{\text{In}_2\text{Cl}_6} > P_{\text{InCl}_3}$, 说明此时体系内进行的主要反应是式 (2), 得到的主要产物为 In_2Cl_6 ; 当温度 $T > 938$ K 时, $P_{\text{In}_2\text{Cl}_6} < P_{\text{InCl}_3}$, 说明此时体系内进行的主要反应是式 (1), 得到的主要产物为 InCl_3 。

3.3 分子动力模拟 In 与 Cl_2 反应体系

3.3.1 反应体系建模

按照实际实验体系内 In 与 Cl_2 的物质的量比为 2:3 建模, 初始建模的构型如图 6 所示。考虑到初始建模系统能量不均一, 所以要对初始的建模系统进行能量最小化, 能量最小化后如图 7 所示。使用 VMD 和 Material Studio 软件进行建模, 采用通用的 COMPASS 力场模拟力场, 初始构型的盒子边界为 18.5 Å, 整个体系的密度为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 模拟的温度

稳定在 938 K, 采用 NVT 系综, 整个模拟时间保持在 1 000 ps。

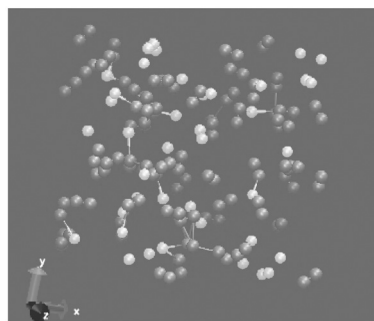


图 6 初始构型无序排列图

Fig. 6 Initial configuration disordered arrangement

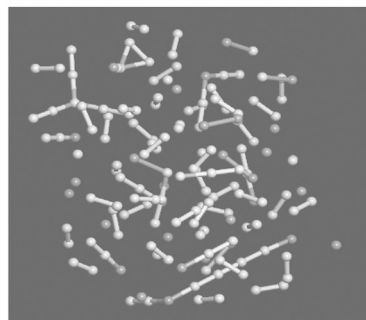


图 7 进行能量最小化后的体系分子排列图

Fig. 7 System molecular arrangement diagram after energy minimization

图 6 中浅灰色原子为 In 原子, 深灰色原子为 Cl 原子。图 7 中深灰色原子为 In 原子, 浅灰色原子为 Cl 原子。能量最小化后, 由于体系中分子间的作用力, Cl_2 分子偶有断裂, 因此以不同颜色区分能量最小化前后构型中的 Cl_2 分子。

3.3.2 模型结果分析

对反应体系整体能量进行拟合, 结果如图 8 所示。

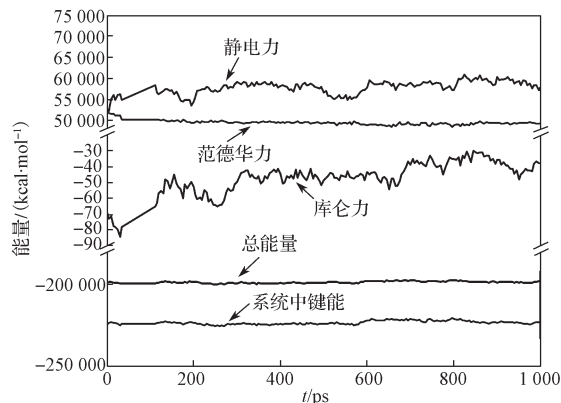


图 8 体系能量随模拟时间变化图

Fig. 8 System energy versus simulation time

由图 8 可知,从整体能量趋势来看,整体能量从 56 ps 后趋于稳定,并且总能量最低且远远小于 0,说明体系内 In 与 Cl_2 间有剧烈的键的断裂和结合,与实验中反应剧烈的现象相符。

此外,对最后模拟结果进行径向分布函数 $g(r)$ 分析^[41],其函数表达式如下:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} = \frac{V(r)}{N} = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \delta r} \quad (28)$$

式中: ρ 为密度; n 为摩尔数; V 为体积; N 为离子数。

径向分布函数是指给定某个中心原子(或分子),在距离其 r 处找到另一原子(或分子)的概率。概率越大,说明这两种原子(或分子)组成离子对的概率越高,越容易结合形成离子对。径向分布函数计算示意图如图 9 所示。

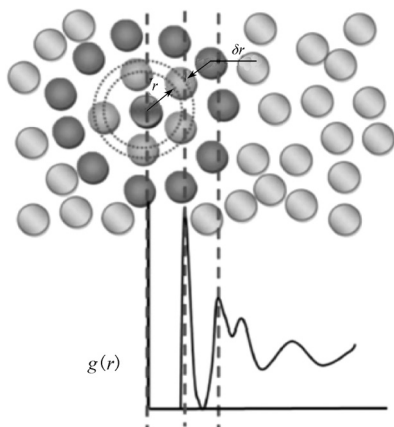


图 9 径向分布函数计算示意图

Fig. 9 Radial distribution function

基于此,图 10 显示了 In 与 Cl 的径向分布函数,图 11 显示了 In 与 Cl 的配位数关系。

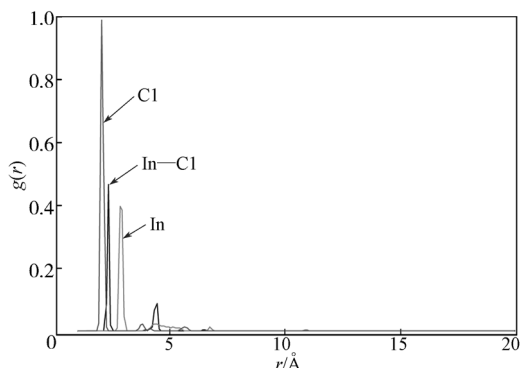


图 10 In 与 Cl 的径向分布关系函数

Fig.10 Radial distribution relationship function between In and Cl

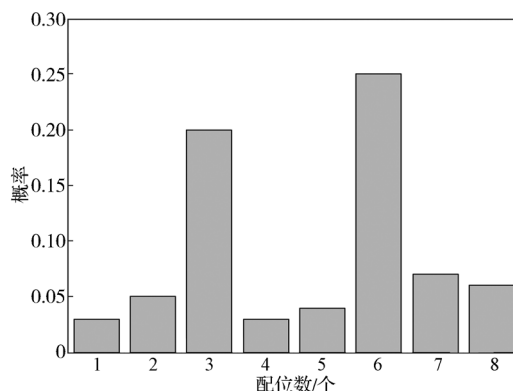


图 11 In 与 Cl 的配位关系

Fig. 11 Coordination relationship between In and Cl

由图 10 可知, In—Cl 的最高峰在 2 Å 和 6 Å 附近,说明 In—Cl 在这两处最易结合为离子对,则在此温度下体系会生成 In 原子与 Cl 原子结合的分子。而从图 11 中又可以分析得到, In 更易与 3 或 6 配位的 Cl 结合,因此,在温度 938 K 时 1 个 In 原子与 3 个 Cl 原子结合形成 InCl_3 。考虑到系统本身只有 20 个 In 原子,所以可能会有多个 Cl 共享一个 In 原子,从而解释了存在 1 个 In 原子与 6 个 Cl 原子结合的情况。综上所述,分子模拟结果表明,在温度 938 K 时, In 原子会与 3 配位的 Cl 原子结合形成 InCl_3 ,说明在此温度下体系的主要产物是 InCl_3 。

4 讨论

由上述热力学计算可知,反应生成 InCl_3 的温度在 938 K (665 °C) 以上,而实验中得出的反应温度在 600 °C 以上,之间存在 65 °C 的偏差。根据热力学数据手册, $\Delta_r G_m^\ominus$ 值是平衡热力学函数,而反应过程中吉布斯函数变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$ 才是非平衡状态下的判断依据^[30, 40, 42-43],即 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 时,反应自发进行。判断公式如下:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p \quad (29)$$

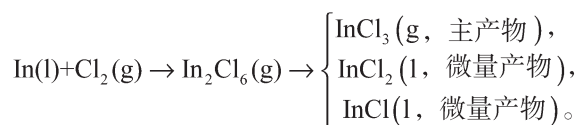
式中: J_p 为系统中的压力商, $J_p = \prod_B \left(\frac{P_B}{P^\ominus} \right)^{\nu_B}$, B 为反应式中的气体物质 (InCl_3 、 In_2Cl_6 、 InCl_2 、 InCl 、 Cl_2)。

因为实际反应中,生成的气态产物会逐渐凝结成固态,在凝结的过程中, P_B 值会不断地变化,直至气态产物完全凝结成固态。系统内各产物的分压 P_B 不等于 P^\ominus 时, J_p 不为 1,则 $RT \ln J_p$ 不为 0,所以

$\Delta_r G_m^\ominus$ 就不恒等于 $\Delta_r G_m^\ominus$, 以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值作为近似判断依据会存在误差。

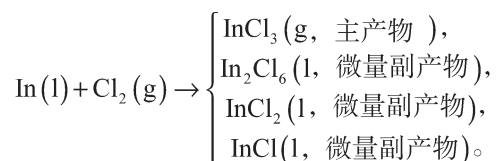
因此从实验结果和理论分析可以得出制备 InCl_3 的反应机理。

1) 温度为 938 K (665 °C) 以下时, 反应机理如下:



In 与 Cl_2 反应中, 首先生成气态的 In_2Cl_6 , 随后 In_2Cl_6 立即分解成气态 InCl_3 和液态副产物并冷凝在出料口处, 所以此时 InCl_3 的纯度和产率都较低。

2) 在温度为 938 K (665 °C) 以上时, 反应机理如下:



In 与 Cl_2 反应直接生成气态 InCl_3 及液态的副产物, 生成的 InCl_3 迅速凝结在出料口处, 所以此时 InCl_3 的纯度和产率都较高。

5 结论

综合实验结果和理论分析, 可得以下结论:

1) 当反应温度小于 450 °C 时, In 与 Cl_2 反应得到的 InCl_3 产率小于 77.00%, 且产纯度较低, 产物中 In 的质量分数小于 50.20%; 当反应温度大于并等于 600 °C 时, InCl_3 的产率可高达 94.10%, 且 In 的质量分数为 51.35%, 达到了工业生产的质量要求。

2) 运用吉布斯自由能和系统分压进行的热力学的计算以及分子动力学模拟分析, 在反应温度为 938 K (665 °C) 以下时, In 与 Cl_2 反应首先生成 In_2Cl_6 , 随后立即分解得到 InCl_3 ; 在反应温度为 938 K (665 °C) 以上时, In 与 Cl_2 反应直接生成 InCl_3 。

3) 理论分析与实验结果存在 65 °C 的偏差, 通过分析可知其原因在于反应过程中非平衡状态与平衡状态之间的差别。运用吉布斯函数和系统分压关系可以很好分析系统内反应机理。

参考文献:

- [1] JIN J, WANG Y J, ZHU C J, et al. Preparation and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ as Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. Materials Letters, 2017, 187: 53–55.
- [2] TORIBI N, RAHNAMANIC A, AMROLLAHI H, et al. Performance Enhancement of Perovskite Solar Cell By Controlling Deposition Temperature of Copper Phthalocyanine as a Dopant-Free Hole Transporting Layer[J]. Organic Electronics, 2017, 48: 211–216.
- [3] DAO Q D, FUJII A, TSUJI R, et al. Efficiency Enhancement in Perovskite Solar Cell Utilizing Solution-Processable Phthalocyanine Hole Transport Layer with Thermal Annealing[J]. Organic Electronics, 2017, 43: 156–161.
- [4] CHANG Q. Measurement of Nonlinear Properties for Pei Tetra Sulfonated Indium Phthalocyanine Compounds Self-Assembly Film Using Improved Tophat Z-Scan Technique[J]. Materials Science Forum, 2017, 895: 37–41.
- [5] LEE P H, SEOMOON D, KIM S, et al. Efficient Addition of Allylsilanes to α , β -Enones Using Catalytic Indium and Trimethylsilyl Chloride[J]. Synthesis, 2003(14): 2189–2193.
- [6] JUAN S, HUA Z H, QI S, et al. Indium Trichloride Catalyzed Indium-Mediated Allylation of Dihydropyrans and Dihydrofurans in Water[J]. Cheminform, 2004, 35(33): 829–830.
- [7] DAS B, BANERJEE J, RAVINDRANATH N, et al. Convenient and Efficient Stereoselective Synthesis of (2Z)-2-(chloromethyl)alk-2-enoates Using Iron(III) or Indium(III) Chloride[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(11): 2425–2426.
- [8] LI W Z, FAN J D, MAI Y H, et al. Aquointermediate Assisted Highly Orientated Perovskite Thin Films Toward Thermally Stable and Efficient Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(2): 1433–1442.
- [9] SMITH L M, RUSHWORTH S A, RAVETZ M S, et al. Low Oxygen Content Trimethylaluminum and Trimethylindium for MoVpe of Light Emitting Devices[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 221(1/2/3/4): 86–90.
- [10] ROBERTS J S, DAVID J P R, SMITH L, et al. The Influence of Trimethylindium Impurities on the Performance of InAlGaAs Single Quantum Well Lasers[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 195(1/2/3/4): 668–675.
- [11] NISHIYAMA K, KUGIMIYA T, OKUNO H, et al. Low Driving Voltage Indium-Tin Oxide/Al–Ni–Cu–La Anode Electrodes for Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes[J]. Japanese Journal of Applied

- Physics, 2017, 56(3): 035802.
- [12] 周智华, 莫红兵, 曾冬铭. 高纯无水三氯化铟的制备[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 470-473.
- ZHOU Zhihua, MO Hongbing, ZENG Dongming. Preparation of High Purity Anhydrous Indium Trichloride [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 470-473.
- [13] 关鲁雄, 柏一慧, 刘立华, 等. 有机溶剂法制备高纯无水三氯化铟的研究[C]// 全国精细化学品化学学术讨论会论文集, 长沙: 中南工业大学, 1999: 65-67.
- GUAN Luxiong, BO Yihui, LIU Lihua, et al. Study on Preparation of High Purity Anhydrous Indium Trichloride by Organic Solvent Method[C]// National Symposium on Fine Chemical Chemistry, Changsha: Central South University of Technology, 1999: 65-67.
- [14] 刘德信. 近代无机化合物合成[M]. 南京: 南京大学出版社, 1990: 177.
- LIU Dexin. Synthesis of Modern Inorganic Compounds[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1990: 177.
- [15] WON J H, KOIKE M, HAN J W, et al. Growth Method of Indium Gallium Nitride: US2007/0105259A1[P]. 2005-11-07.
- [16] BUSEV A I. The Analytical Chemistry of Indium[J]. YOE J H, Translated. Microchemical Journal, 1963, 7(4): 517-518.
- [17] 吴为亚, 洪娟, 张强. 三氯化铟催化合成2,4-二羟基二苯甲酮的研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2015, 17(2): 106-108.
- WU WEIYA, HONG JUAN, ZHANG QIANG. The Study on Indium Trichloride as a Catalyst to Synthesize 2,4-Dihydroxy Benzophenone [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015, 17(2): 106-108.
- [18] 刘佳, 赵印敏, 唐亮, 等. 三氯化铟对人正常肺上皮细胞增殖的影响及其机制研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2015, 33(8): 569-572.
- LIU JIA, ZHAO YINMIN, TANG LIANG, et al. Effects of Indium Chloride on Proliferation of Human Lung Epithelial Cells and Its Mechanism[J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 2015, 33(8): 569-572.
- [19] WATLING H R, FLEMING S D, BRONSWIJK W V, et al. Ionic Structure in Caustic Aluminate Solutions and the Precipitation of Gibbsite[J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1998, 571(23): 3911-3917.
- [20] DEETZ J, 孙淮. 分子动力学方法模拟镁离子在镁电池阳极的沉积行为[C]// 中国化学会第30届学术年会摘要集. 大连: 中国化学会, 2016: 63.
- DEETZ J, SUN Huai. Modeling the Deposition of Mg Ions to the Mg Battery Anode Using Molecular Dynamics[C]// Abstract of the 30th Annual Academic Meeting of the Chinese Chemical Society. Dalian: Chinese Chemical Society, 2016: 63.
- [21] 翟玉春. 非平衡态冶金热力学[C]// 中国稀土学报冶金过程物理化学专辑. 重庆: 中国金属学会, 2000: 26-40.
- ZHAI Yuchun. Non-Equilibrium Thermodynamics in Metallurgy[C]// National Conference on Metallurgical Physics and Chemistry. 2001: 26-40.
- [22] 王淑兰. 物理化学[M]. 4版. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 71-93.
- WANG Shulan. Physical Chemistry[M]. 4th ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 71-93.
- [23] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 12-20.
- CHEN Zhenglong, XU Weiren, TANG Lida. Theory and Practice of Molecular Simulation[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 12-20.
- [24] 徐敬. 用分子模拟方法研究羟基乙叉二膦酸(HEDP)在方解石表面的吸附行为[J]. 物理学报, 2006, 55(3): 1107-1112.
- XU JING. Molecular Dynamics Modelling of Adsorption of HEDP on Calcite Surface [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(3): 1107-1112.
- [25] KOBAYASHI Y, TAKAHASHI N, MAEDA T, et al. Fabrication of Ito Particles Using a Combination of a Homogeneous Precipitation Method and a Seeding Technique and Their Electrical Conductivity[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2015, 3(3): 266-270.
- [26] CHAVAN H, SERVASE D, DONGARE S, et al. Indium Chloride (InCl_3) Catalysed Domino Protocol for the Regioselective Synthesis of Highly Functionalized Pyranopyrazoles Under Mild Conditions[J]. Iranian Chemical Communication, 2017, 5(1): 105-114.
- [27] TIAN Y M, TIAN L M, HE X, et al. Indium(III) Chloride-Catalyzed Isocyanide Insertion Reaction to Construct Complex Spirooxindole[J]. Org Lett, 2015, 17(19): 4874-4877.
- [28] OTA R, SEKI S, SAWADA Y, et al. Indium-Tin-Oxide Films Prepared by Dip Coating Using an Ethanol Solution of Indium Chloride and Tin Chloride[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169: 521-524.
- [29] KLOO L, TAYLOR M J. Spectroscopic Characterisation of Indium(III) Chloride and Mixed Ligand Complexes[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2002, 58: 953-957.

- [30] KLEIDON A, LORENZ R D. Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy[M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005: 34–50.
- [31] JUN K, YUUKI N, HISASHI M, et al. Thermodynamic Analysis of Various Types of Hydride Vapor Phase Epitaxy System for High-Speed Growth of InN[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(45): 1457–1460.
- [32] HABASHI F. Principles of Extractive Metallurgy[M]. London: Routledge, 2017: 60–70.
- [33] BARIN I, PLATZKI G. Thermochemical Data of Pure Substances[M]. 3rd ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2008: 289–300.
- [34] 李洪桂. 冶金原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 125–188.
- LI Honggui. Metallurgical Principle[M]. Beijing: Science Press, 2005: 125–188.
- [35] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册 [M]. 程乃良, 牛四通, 徐桂英, 等, 译. 上海: 科学出版社, 2003: 923–985.
- BAREN I. Pure Matter Thermochemical Data of Pure Substances[M]. CHENG Nailiang, NIU Sitong, XU Guiying, et al, Translated. Shanghai: Science Press. 2003: 923–985.
- [36] CHASE M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables[M]. Heidelberg: Springer Verlag, 1998: 823–900.
- [37] KUMAGAI Y, YAMANE T, MIYAJI T, et al. Hydride Vapor Phase Epitaxy of AlN: Thermodynamic Analysis of Aluminum Source and Its Application to Growth[J]. Physica Status Solidi, 2003, 1(7): 2498.
- [38] HANAOKA K, MURAKAMI H, KUMAGAI Y, et al. Thermodynamic Analysis on HVPE Growth of InGaN Ternary Alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 318(1): 441–445.
- [39] LEBON G, JOU D, CASAS-VÁZQUEZ J. Understanding Non-Equilibrium Thermodynamics[M]. Heidelberg: Springer, 2007: 445–457.
- [40] WILLIS G C, BURNS D B, BALL D B. Non-Equilibrium Thermodynamics[J]. Journal of Chemical Education, 1976, 53(3): 202.
- [41] 刘雪, 骆定法. 径向分布函数 $D(r)$ 的概念及讨论 [J]. 聊城师院学报 (自然科学版), 2002, 15(1): 48–49, 85.
- LIU Xue, LUO Dingfa. The Concept and Discussion of Radial Distribution Function[J]. Journal of Liaocheng Teachers University(Natural Science Edition), 2002, 15(1): 48–49, 85.
- [42] MARTYUSHEV L M, CELEZNEFF V. Nonequilibrium Thermodynamics and Scale Invariance[J]. Entropy, 2017, 19(3): 126–127.
- [43] AL-NIMR M A. Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems[J]. Energy, 2010, 35(5): 2348–2349.

Based on Thermodynamic Analysis About High-Purity Anhydrous Indium(III) Chloride

LIU Jianhua, LIU Shuangyi, WANG Bo, PENG Ying

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: High purity anhydrous InCl_3 was prepared by direct chlorination method, and the optimum reaction temperature was 600°C . The trend and degree of reaction in the system were clarified by Gibbs function and equilibrium partial pressure based on equilibrium thermodynamics. Meanwhile, thermodynamics calculation further showed the main products generated at different temperatures. The analysis result indicated that the major species of indium chloride was In_2Cl_6 which could immediately decompose to InCl_3 and other by-products with the temperature of system below 665°C and being InCl_3 with the temperature above 665°C , and experimental result showed an approximately 65°C deviation between experimental and computational result, indicating the difference between equilibrium status and non-equilibrium status during the reaction process.

Keywords: high purity anhydrous InCl_3 ; Gibbs function; equilibrium partial pressure; non-equilibrium thermodynamics