

用于熔盐结构研究的高温原位核磁共振 检测技术

吴慧妍^{1,2} 应苏俊恒^{1,2} 刘一阳¹ 黄海龙¹ 葛敏¹ 钱渊¹
付晓彬¹ 刘洪涛¹

1(中国科学院上海应用物理研究所 微观界面物理与探测重点实验室 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 熔盐具有优异的传热和储热性能,被广泛应用于核能和太阳能等领域。核磁共振技术(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)是研究熔盐微观结构的有力工具。由于商业化标准核磁样品池顶端设计有排气孔的存在,不适用于一些具有挥发性、毒性或放射性的熔盐体系的研究。针对该难点,以AlN、BN和Al₂O₃陶瓷材料为内管,ZrO₂陶瓷材料为外管,设计了一种新型密封性NMR样品池,以满足不同类型熔盐体系的测试要求。此外,利用KBr样品的⁷⁹Br化学位移与温度的关系,对新设计的多种样品池进行了温度标定。经测试,自主设计的样品池适用于熔盐体系的最高温度为700 °C,可满足大多数熔盐系统检测的要求。使用该样品池进行了高温熔盐NMR信号测试,验证了其适用于熔盐体系的可靠性。

关键词 高温核磁共振, 熔盐离子结构, 核磁样品池设计

中图分类号 O657.61

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030605

In-situ high-temperature NMR spectroscopy and its applications in molten salt ionic structure studies

WU Huiyan^{1,2} YINGSU Junheng^{1,2} LIU Yiyang¹ HUANG Hailong¹ GE Min¹ QIAN Yuan¹
FU Xiaobin¹ LIU Hongtao¹

1(Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Molten salt systems have been extensively applied in the generation of nuclear and solar energy owing to their excellent heat transfer and storage performance. Therefore, it is essential to explore their physical and chemical properties, which are largely determined by their composition and ionic structure. In this regard, high-temperature (HT) nuclear magnetic resonance (NMR) has been demonstrated as an effective solution for qualitative analysis. Due to the existence of vent holes on the top of the commercialized standard NMR sample cell, it is not suitable for the study of some volatile, toxic or radioactive molten salt systems. [Purpose] This study aims to implement ceramic NMR sample cells that are suitable for different molten salt systems. [Methods] Firstly, a novel

国家自然科学基金青年基金(No.22103094)、中国科学院上海应用物理研究所育新计划项目资助

第一作者: 吴慧妍, 女, 1997年出生, 2019年毕业于中国石油大学(华东), 现为博士研究生, 研究领域为熔盐的核磁共振研究

通信作者: 付晓彬, E-mail: fuxiaobin@sinap.ac.cn; 刘洪涛, E-mail: liuhongtao@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-12-01, 修回日期: 2023-02-09

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22103094), the Young Potential Program of Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences

First author: WU Huiyan, female, born in 1997, graduated from China University of Petroleum (East China) in 2019, doctoral student, focusing on the application of nuclear magnetic resonance technology in molten salt chemistry

Corresponding author: FU Xiaobin, E-mail: fuxiaobin@sinap.ac.cn; LIU Hongtao, E-mail: liuhongtao@sinap.ac.cn

Received date: 2022-12-01, revised date: 2023-02-09

sealed sample cell that meets the requirements of molten salt systems was designed and produced by using an inner tube comprising AlN, BN, and Al₂O₃ ceramic materials, and an outer tube composed of ZrO₂ ceramic materials. Then, with KBr as the standard sample, temperature calibration for this sample cell was conducted on the basis of ⁷⁹Br NMR method. Finally, LiCl-KCl two-component molten salt (59.2 mol% LiCl-40.8 mol% KCl, eutectic melting point 353 °C) was selected for HT-NMR experiment to verify the accuracy of temperature calibration, and check the performance of the HT-NMR method. **[Results]** Experimental results show that the sample cells are applicable in molten salt systems at a maximum temperature of 700 °C, which meets the detection requirements of most molten salt systems. Additionally, the measurement results of the ⁷⁹Br chemical shift of the KBr samples and captured HT ³⁵Cl NMR spectra of the LiCl-KCl molten salt verify the reliability of the sample cell. **[Conclusions]** Based on the results, the HT-NMR (High Temperature NMR) sample cells proposed in this study can be widely applied in various fields when the molten salt system requirements are met.

Key words HT-NMR, Ionic structure of molten salts, NMR sample cells

熔融盐具有高传热、高蓄热能力以及较强的溶解能力,在熔盐反应堆(Molten Salt Reactor, MSR)、聚光太阳能热发电(Concentrated Solar Power, CSP)及熔盐电化学冶金等多个领域均受到广泛关注^[1-5]。熔盐堆作为第四代核能技术主推的6种堆型之一,具有高能量密度、本征安全性、防核扩散和适合小型模块化设计等优点^[6]。在MSR系统应用中,高温液态熔盐通常作为核燃料载体及冷却剂。与使用其他冷却剂的核反应堆相比,熔盐具有更高的比热容、更宽的工作温度范围和更好的中子特性^[7-8]。2011年,中国科学院启动钍基熔盐堆核能系统(Thorium MSR, TMSR),该项目是中国科学院先导科技专项之一,旨在研发第四代裂变反应堆核能系统,推动并指导熔盐反应堆的研究,实现熔盐堆的多元利用^[9-10]。熔盐的微观结构和动力学性质直接影响其黏度、导热性和溶解性等宏观性质,对其展开系统性的研究有助于深入理解熔盐体系的物理和化学性质,为熔盐的实际应用提供理论指导。

谱学方法是物质结构与性质研究的有力工具,常用的谱学方法主要包括核磁共振波谱(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、紫外可见吸收光谱(Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy, UV-Vis)、红外光谱(Infrared Spectroscopy, IR)、拉曼(Raman)、X射线吸收精细结构谱(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)等。受限于熔盐的高使用温度、强腐蚀性等特性,商业化标准仪器无法满足其测试要求,因此,高温原位谱学装置的研发也受到了更多关注。近年来,适用于熔盐体系的高温原位谱学装置的研制也取得了一系列进展。例如,刘舒婷等^[11]在PerkinElmer标准红外光谱仪的基础上增加了左右两开式加热炉和自主设计的组装式倒“T”形样品池,样品池主体为Hastelloy C/N镍基合金,而窗片为单晶SiC和金刚石,兼具良好透光性和耐腐蚀性。该高温原位红外光谱仪可实现在25~600 °C范

围内的熔盐红外光谱测量,并成功获得了高温FLiBe熔盐的红外吸收光谱。Liu^[12]将样品池支架置于光学井式加热炉中,完成了高温紫外-可见吸收光谱仪的研制,该光谱仪保证了加热过程中良好的密封性,最高测试温度可达800 °C。此外,利用上述紫外光谱仪成功获得了HTS(KNO₃-NaNO₂-NaNO₃)熔盐的紫外吸收光谱,并结合计算和其他测试方法研究了不同因素对熔盐太阳辐射体积吸收的影响^[13]。

核磁共振技术具有强信号分辨率,且能选择性地观察特征元素,实验过程中不会对样品结构造成破坏,因此,在化学、材料和生物医学等多领域均有广泛应用^[14-16]。核磁共振技术研究可覆盖多种不同类型及不同状态熔盐体系,在确定熔盐的微观配位结构信息、离子动力学行为及离子在相变过程中的演化过程等方面具有显著优势。常用的核磁共振方法主要包括常规固态魔角旋转核磁共振技术(Solid State-Magic Angle Spinning NMR, SS MAS-NMR)及适用于液态高温熔盐的高温原位核磁共振技术(High Temperature NMR, HT-NMR)。随着核磁共振技术的发展,其针对熔盐的微观结构研究也取得了初步进展。蓝荣山等^[17]利用固体魔角核磁共振技术对不同组分含量的ZrF₄-FLiNaK混合熔盐完成了系列¹⁹F、²³Na和⁷Li NMR实验,揭示了熔体中玻璃态网络结构的形成过程和其中碱金属阳离子的作用。Schellkes^[18]对NbCl₅和碱金属氯化物混合熔体进行了多组⁹³Nb HT-NMR实验,最高实验温度为650 °C,实现了熔体中存在的单体-二聚体快速化学交换行为的原位监测。Hudry^[19]结合原位HT-NMR ³⁵Cl和¹³⁹La和³¹P SS MAS-NMR技术,研究了LaCl₃和NH₄H₂PO₄在熔融LiCl-KCl共晶盐中LaPO₄形成的机理。HT-NMR在熔盐体系研究中应用的技术难点主要包括高温核磁探头及密封性良好的样品池设计,其在中国起步稍晚。

本工作报道了一种新设计的高温核磁共振样品

池,该样品池可结合激光加热技术实现在魔角旋转条件下对样品的高温加热。同时,针对液态高温熔盐的挥发特性,我们选用高纯度的陶瓷材料(氮化硼、氧化铝、氧化铝)研制了新型的密封性熔盐核磁共振样品池内管,并对不同材质内管的使用温度进行了外标法温度验证。自制高温样品池最高工作温度可达 700 °C,可满足多种熔盐体系的原位测试要求。在实验温度范围内,样品池谱峰具有良好对称性,且样品池纵向温度梯度小,保证了实验结果的准确性。本文提出了一种研究熔盐体系微观结构的可行方法,在熔盐能源工业的研究中具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氯化锂(LiCl)、氯化钾(KCl)、溴化钾(KBr)标准样品采购于 Sigma-Aldrich,纯度为 99.9%。样品置于真空干燥箱中 40 °C 保存 1 周,除水后进行 NMR 测试。

1.2 NMR 测试

^{79}Br 和 ^{35}Cl 固体和高温核磁共振实验均在 Bruker AVANCE NEO 400 WB 仪上完成, ^{79}Br 和 ^{35}Cl 的共振频率分别为 100.28 MHz 和 39.22 MHz。所有的 ^{79}Br 和 ^{35}Cl 核磁共振实验都使用 7.0 mm 的双共振魔角旋转(Magic Angle Spinning, MAS)激光加热探头。使用 LIMO150-F400 激光系统加热核磁共振探头中的样品,最大的额定功率为 150 W,操作电流为 67.0 A,激光的波长为 983.85 nm。在 ^{79}Br 和 ^{35}Cl 核磁共振实验中使用了单脉冲激发(Single-pulse, SP)脉冲序列。在 MAS 实验中,魔角旋转速率为 3 kHz。 ^{79}Br 和 ^{35}Cl 的循环等待时间分别设定为 0.5 s、1 s。分别使用 KBr($\delta = 0$ ppm)和 LiCl 水溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta = 0$ ppm)作为 ^{79}Br 和 ^{35}Cl 的化学位移定标物。

2 结果和讨论

高温原位核磁共振波谱仪由超导磁体、高温原位核磁共振探头以及高功率激光加热系统组成。高温原位探头采用双通道设计,包括 H/F 通道和 X 通道,H/F 通道的共振频率范围为 370~405 MHz,适用于观察 ^1H 和 ^{19}F 自旋。X 通道的共振频率范围为 155~38 MHz,基本可覆盖无机熔盐中常见不同元素的自旋核(如 ^7Li 、 ^9Be 、 ^{19}F 、 ^{23}Na 、 ^{27}Al 、 ^{35}Cl 和 ^{79}Br)的观察。与标准探头相比,该探头配备了一个光纤传输系统,以高功率激光作为加热源,激光加热系统如图

1 所示。高功率激光可通过光纤和反射镜系统聚焦在 NMR 样品池的底部来加热样品。激光加热过程是一种区域加热方法,对探头的局部结构,特别是射频线圈有轻微影响。该探头也可像标准固态核磁共振探头一样配备 MAS 系统,并通过使用轴承和驱动气体来实现样品转子的高速旋转。当加热到 427 °C 时, MAS 速率范围为 1.8~3.0 kHz,对提高固态盐样品信号的分辨率具有重要意义。通过在加热过程中应用 MAS 方法, Liu 等^[20]已成功探索了 FLiNaK 熔体固化过程中 Na-K 离子掺杂晶体相的形成,验证了该 HT-NMR 方法在熔盐体系微观结构研究中的巨大潜力。

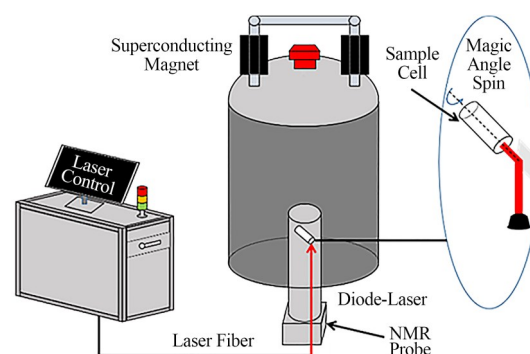


图1 高温核磁共振激光加热系统示意图
Fig.1 Illustration of the laser heating method used in HT-NMR spectroscopy

标准 HT-NMR 商业化样品池由内管和外管组成。内管采用具有高导热性的 AlN 陶瓷材质,可最大程度提高激光加热效率,而外管为 ZrO_2 材质,可提高在实验过程中的隔热性。使用时将待测样品均匀填入内管中,再将内管置于外管中进行高温核磁共振实验。但该样品池在应用于熔盐体系的检测过程中存在一定缺陷,原因在于其内管顶部存在一排气孔,熔盐在加热过程中易从排气孔中逸出对探头和射频线圈造成腐蚀,且部分熔盐(BeF_2 、 UF_4)具有毒性,实验过程的安全性无法保障。利用标准商业化样品池的外管,本课题组设计了可隔绝水氧的密封性内管,其设计图如图 2 所示。内管由管主体及帽子组成,帽子内径设置与主体部分外径相同,样品池内管的整体高度设计与外管的内高度匹配良好。此外,在帽子内部设置一层大小匹配的柔性石墨垫片,可以有效地增强整个体系的密闭性。

考虑到熔盐的高熔点以及对材料的强腐蚀性,因此,我们选用兼具良好导热和热稳定性和耐腐蚀性的不同陶瓷作为内管制作材料并分别制作了 AlN、BN、 Al_2O_3 的高温核磁样品池内管,不同材质内管实物对比图如图 3 所示。在完成高温核磁实验

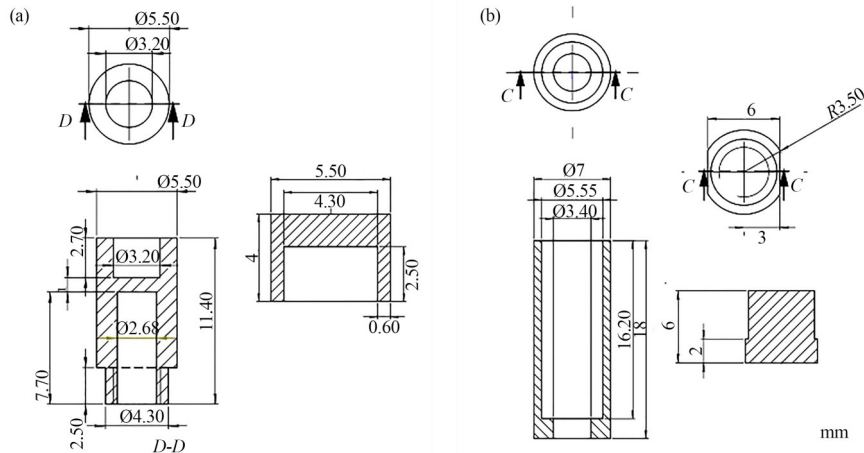


图2 自制高温样品池内管设计图

Fig.2 Design drawing of the inner tube of the proposed high-temperature sample cell

后,不同材质的样品池均可以实现回收利用。

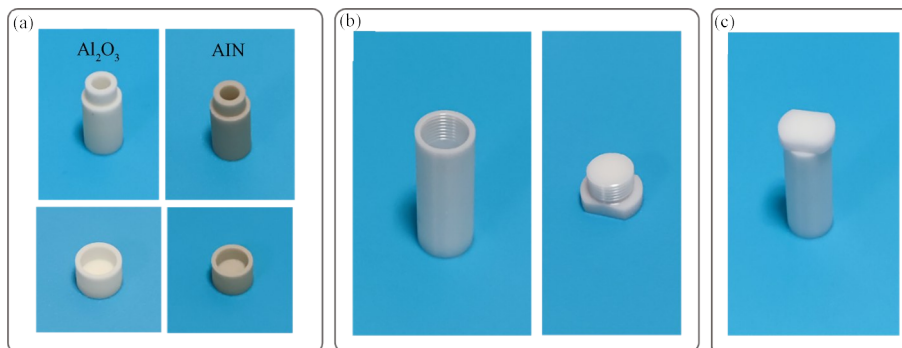
使用外标法分别对商业化标准样品池及自制高温陶瓷样品池进行高温 NMR 实验温度标定。受激光加热方法限制,整个探头中只有样品池的一小部分处于超高温状态,热电偶不能直接检测样品温度,因此使用外标法测量加热温度,并选择溴化钾 (KBr) 作为温度标定的标准样品。在 NMR 中, KBr 的 ^{79}Br 核磁共振化学位移会随着温度变化而线性变化: 温度每升高 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^{79}Br 信号移动 0.025 ppm ^[21], 因此 KBr 是一种常见的温度校准标准样品。KBr 样品的温度可通过测量 ^{79}Br 的化学位移并与测试温度下的化学位移相比较来测试。在加热过程中,使用激光加热功率调节样品温度,通过测量功率-化学位移曲线,便可根据激光功率确定样品的加热温度,并校准样品的检测温度。

2.1 商业化标准样品池温度标定

将高纯度 KBr 标准样品均匀装入商业化标准样品池进行单脉冲 ^{79}Br NMR 实验, MAS 速率设置为 3 kHz 以提高分辨率。在温度校准实验中,激光功率范围为 $5\text{--}80\text{ W}$, 初始试验温度(无激光温度)为 $22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在不同电流下,记录波谱峰的化学位移,可

得到激光功率值下样品与初始温度之间的温差。并在此基础上,绘制了此样品池的当前温度外标准曲线。

图 4(a) 为在不同的加热激光功率下, KBr 样品使用商业化标准样品池的 ^{79}Br 谱。当激光功率为 0 W 时,将 ^{79}Br 谱峰的化学位移定为 0 ppm 。而随着激光加热功率的不断增加,可以看出,谱峰逐渐向高场移动。随着温度的增加,信号强度明显下降,这可能是高温导致射频线圈的灵敏度下降造成的。在测量的激光功率范围内,化学位移随激光功率增加而线性下降,而化学位移与样品温度呈线性关系,因此激光功率和样品温度之间也存在线性关系。激光功率小于 70 W 时(样品温度在 $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下),谱峰基本对称,无明显的拖尾现象,表明样品的温度梯度很小,在上述温度下加热均匀。而激光功率达到 70 W 以上时谱峰有一定的变形,谱峰对称性下降。KBr 的熔点为 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在这个范围内光谱峰对称性的下降主要是由样品的固液混合状态引起的。上述结果证实,利用激光加热系统可以将样品的最高温度控制在近 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且温度梯度很小,这对于检测高温下熔盐的核磁共振信号具有重要意义。

图3 Al_2O_3 和 AlN 内管(a)、 ZrO_2 外管(b)和组装好的样品池(c)的实物照片Fig.3 Photos of the complete inner Al_2O_3 and AlN tubes (a), outer ZrO_2 tubes (b), and assembled sample container (c)

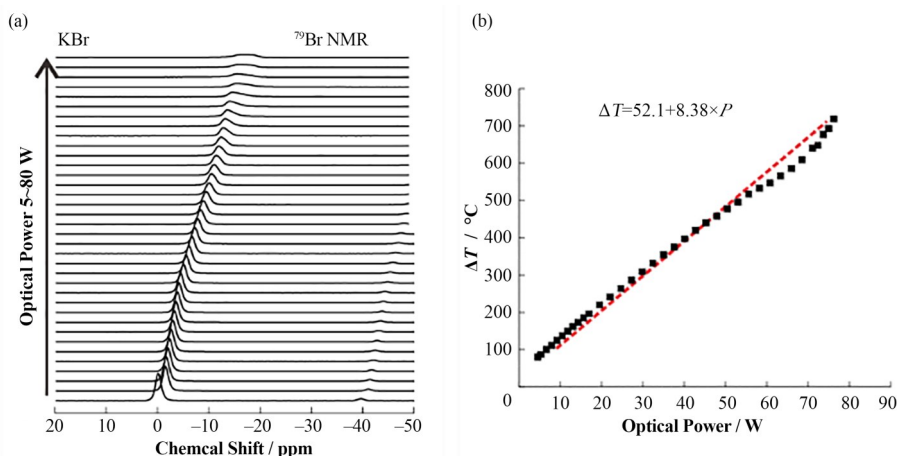


图4 (a) 不同激光功率下KBr的 ^{79}Br NMR谱, (b) 激光功率与温度拟合曲线
Fig.4 (a) ^{79}Br NMR spectra of the KBr at different laser power, (b) Fitting curve of laser power and temperature

^{79}Br 核磁共振谱的化学位移可转换为样品的温度,以推断样品温度与光功率之间的关系。功率-温度曲线如图4(b)所示。温度与激光功率之间的关系可以通过对曲线进行线性拟合得到,可表示为:

$$\Delta T = 52.1 + 8.38 \times P \quad (1)$$

式中: ΔT 为样品与环境温度之间的温差; P 代表激光功率值。通过上述模拟,可确定不同激光功率值下对应的样品温度。使用商业化标准样品池,最高检测温度可达700 $^\circ\text{C}$ 左右,并且可在加热过程中应用MAS,显示出其固有优势。

2.2 自制高温样品池温度标定

使用相同外标法对自制HT-NMR样品池进行温度标定。由于自制样品池无法进行魔角旋转,因此对自制样品池的温度标定均在静态条件下进行测试。首先对由 ZrO_2 外管和AlN内管组成的样品池进行校准,为了消除系统误差,对该组合进行了三次平行实验。图5为三次实验的激光功率温度曲线和平均曲线。三次核磁共振实验结果几乎相同,数据可以很好地拟合。由于陶瓷AlN内管的加工精度不同,三次测量之间存在轻微差异。此外,最大温差可不超过10 $^\circ\text{C}$,证明自制样品池具有良好的重现性。图5(d)为平均激光功率温度曲线。通过数据拟合可得出样品温度与光功率值之间的关系(图5(d)),样品加热温度上限接近740 $^\circ\text{C}$,激光功率为60 W。受以上温度限制,AlN内管可适用于一些低熔点共晶盐(LiCl-KCl、FLiNaK和FLiBe等)的高温核磁共振实验。

AlN内管在对含铝及含氮样品进行测试时会有很强的背景信号干扰,且其中的铝元素可与某些熔盐产生相互作用。因此还分别制作了适用于 ^{15}N 检测的 Al_2O_3 和适用于 ^{27}Al 检测的BN陶瓷材料内管,并对上述两内管也进行了温度校准,其结果曲线如

图6所示。BN内管的样品池在近44 W的激光功率下的检测温度为337.7 $^\circ\text{C}$,而 Al_2O_3 内管样品池在约50 W的功率下检测温度约为331.8 $^\circ\text{C}$,证明不同的样品池材质会显著影响实验样品温度。

AlN的导热系数($175.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)显著高于BN($33.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)和 Al_2O_3 ($31.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),因此,不同内管陶瓷材料的导热系数对探头中加热激光的传热有重要影响。在同一激光功率条件下测试了不同内管的样品温度以验证不同陶瓷导热系数与样品温度之间的关系:激光功率为40 W时,AlN、BN和 Al_2O_3 内管的样品温度分别为538.2 $^\circ\text{C}$ 、315.2 $^\circ\text{C}$ 和258.8 $^\circ\text{C}$ 。导热系数与样品温度之间的关系可表示为:

$$T = 230.1 + 1.76 \times \lambda \quad (2)$$

式中: T 表示检测到的实验温度; λ 表示导热系数。

以上证明自制的三种陶瓷内管均可满足熔盐体系的高温核磁共振研究。对于AlN内管,其最高检测温度较高,适用于高熔点样品。而BN和 Al_2O_3 内管的最高检测温度相对较低,但也可作为样品池的一种实用可靠的内管。

2.3 高温熔盐样品NMR测试

为检验自制样品池是否可以满足对熔盐样品的核磁共振信号检测需求,使用 ZrO_2 外管和自制AlN外管组合,同时选用LiCl-KCl二组分熔盐(59.2 mol% LiCl-40.8 mol% KCl,共晶熔点353 $^\circ\text{C}$)来验证温度校准的准确性,并检查该HT-NMR方法的性能。

图7为LiCl-KCl样品在25~469 $^\circ\text{C}$ 范围内的变温 ^{35}Cl HT-NMR谱图。当温度处于25~362 $^\circ\text{C}$ 范围内时,谱图存在LiCl和KCl的两个独立 ^{35}Cl 化学位移峰,且两峰随着温度升高而变窄并产生一定程度的偏移。上述偏移是固体盐晶格的热膨胀和离子运

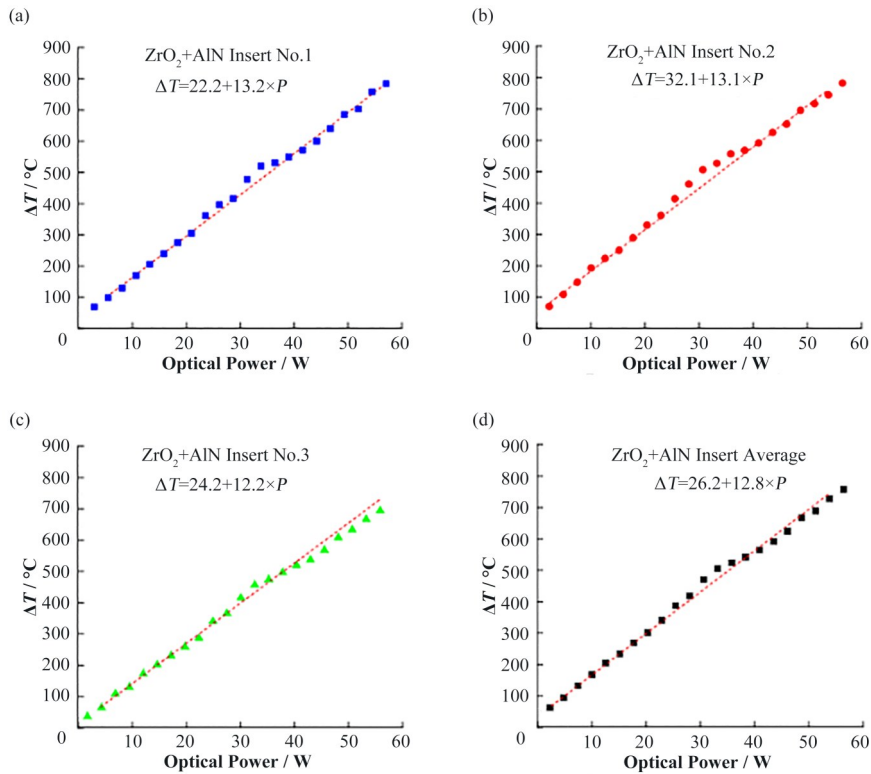


图5 ZrO₂外管与AlN内管组成的样品池的三次实验的激光功率温度拟合曲线和平均曲线
 Fig.5 Temperature fitting curve and average curve of laser power in three experiments using sample container composed of an outer ZrO₂ tube and inner AlN tube

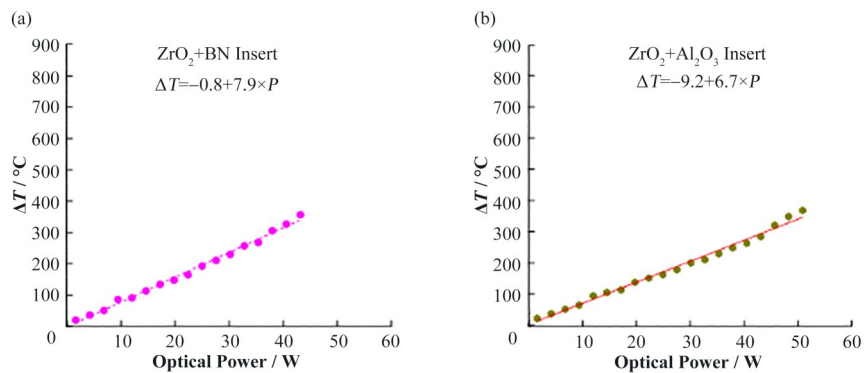


图6 ZrO₂外管与BN (a)、Al₂O₃ (b)内管组成样品池的激光功率温度曲线
 Fig.6 Temperature fitting curve and average curve of laser power using sample container composed of an outer ZrO₂ tube and inner BN tube (a) and Al₂O₃ (b) tube

动速度的加快而导致的。样品在380 °C时产生一尖锐共熔信号,表明此时固体LiCl-KCl熔盐在此时已达到熔点开始熔融,表现为固液两相共存。而当继续升温至415 °C时,LiCl和KCl的³⁵Cl峰消失,仅存其共熔信号,即此时熔盐已完全转变为液相。因此,本工作外标温度校准方法的不确定度在27 °C内,且该HT-NMR方法可用于在相对准确的温度下测试熔盐样品。

3 结语

本文介绍了一种基于激光加热方法的HT-NMR

技术,并设计开发了适用于熔盐体系的不同陶瓷材质样品池内管,自主设计的样品池可实现密封条件下熔盐样品的高温核磁共振实验,同时确保实验的安全性。与普通的商业化标准样品池相比,由新设计设计的BN、Al₂O₃和AlN陶瓷内管和标准ZrO₂外管组合的高温核磁样品池表现出更好的密封性,可有效地减少实验过程中熔盐样品与空气中的水和氧的接触,适用于挥发性熔盐体系的高温NMR测试。采用KBr外标法对激光加热温度进行了温度标定,绘制了不同样品池温度随激光电流的变化曲线,验证了新设计的样品池在熔盐系统实验中的可靠性。结果

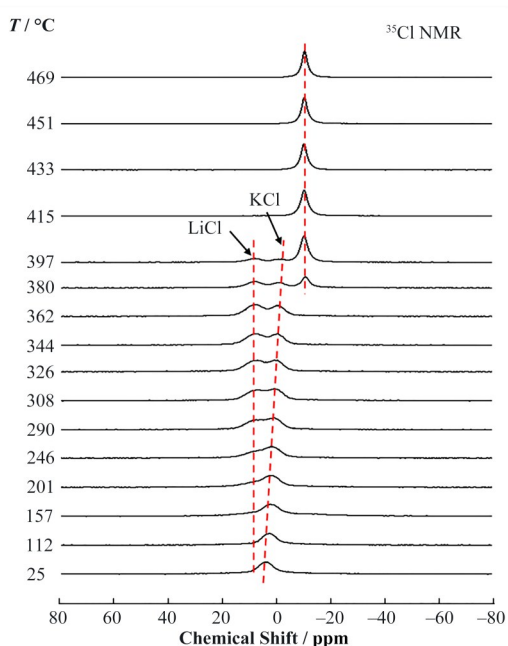


图7 25~469 °C温度范围内LiCl-KCl熔盐的³⁵Cl HT-NMR谱

Fig.7 ³⁵Cl HT-NMR spectra of the LiCl-KCl molten salt in the temperature range of 25 °C to 469 °C

表明, BN和Al₂O₃样品池的加热温度可达330 °C以上, AlN样品池的温度可达700 °C左右, 可满足多种熔盐体系的高温原位测试。测试样品谱峰的对称性在样品池的温度范围内较高, 样品池纵向的温度梯度较小。可以预期, 新设计的HT-NMR样品池可满足多种熔盐体系的适用条件, 此外也将在其他高温材料的研究中具有广泛应用。

作者贡献声明 吴慧妍: 实验方法设计, 实验采集, 文章初稿; 应苏俊恒: 实验数据处理; 刘一阳: 样品池设计及图纸制作; 黄海龙: 实验方法验证; 葛敏: 论文审阅, 经费支持; 钱渊: 实验整体设计, 经费支持; 付晓彬: 论文整体设计, 文章修改及审阅, 经费支持; 刘洪涛: 论文整体设计, 文章审阅。

参考文献

- Ignatiev V V, Feynberg O S, Zagnitko A V, *et al.* Molten-salt reactors: new possibilities, problems and solutions[J]. Atomic Energy, 2012, **112**(3): 157 - 165. DOI: [10.1007/s10512-012-9537-2](https://doi.org/10.1007/s10512-012-9537-2).
- LeBlanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, **240**(6): 1644 - 1656. DOI: [10.1016/j.nucengdes.2009.12.033](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033).
- Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants[J]. Energy, 2004, **29**(5 - 6): 883 - 893. DOI: [10.1016/s0360-5442\(03\)00193-2](https://doi.org/10.1016/s0360-5442(03)00193-2).
- Lowering D G. Molten salt technology[M]. New York: Plenum Press, 1982.
- Jackowski J, Suchora-Kozakiewicz M. Assessment of usability of molten salt mixtures in metallurgy of aluminum alloys and recycling of composite materials based on the matrix of Al alloys[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2015, **60**(3): 1731 - 1736. DOI: [10.1515/amm-2015-0298](https://doi.org/10.1515/amm-2015-0298).
- Wang Y, Tian J, Wang S W, *et al.* Experimental study on the penetration characteristics of leaking molten salt in the thermal insulation layer of aluminum silicate fiber[J]. Nuclear Science and Techniques, 2021, **32**(9): 92. DOI: [10.1007/s41365-021-00935-6](https://doi.org/10.1007/s41365-021-00935-6).
- Williams D F, Toth L M, Clarno K T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR) [R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2006. DOI: [10.2172/885975](https://doi.org/10.2172/885975).
- Geng J X, Yang Y, Fu H Y, *et al.* Process optimization of a closed-chamber distillation system for the recovery of FLiNaK molten salt[J]. Nuclear Science and Techniques, 2021, **32**(1): 3. DOI: [10.1007/s41365-020-00843-1](https://doi.org/10.1007/s41365-020-00843-1).
- 蔡翔舟, 戴志敏, 徐洪杰. 钍基熔盐堆核能系统[J]. 物理, 2016, **45**(9): 578 - 590. DOI: [10.7693/wl20160904](https://doi.org/10.7693/wl20160904).
CAI Xiangzhou, DAI Zhimin, XU Hongjie. Thorium molten salt reactor nuclear energy system[J]. Physics, 2016, **45**(9): 578 - 590. DOI: [10.7693/wl20160904](https://doi.org/10.7693/wl20160904).
- 江绵恒, 徐洪杰, 戴志敏. 未来先进核裂变能: TMSR核能系统[J]. 中国科学院院刊, 2012, **27**(3): 366 - 374. DOI: [10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016).
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program - TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2012, **27**(3): 366 - 374. DOI: [10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016).
- 刘舒婷, 苏涛, 张鹏, 等. 高温原位氟化熔盐红外吸收光谱装置研制[J]. 核技术, 2017, **40**(7): 070604. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070604](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070604).
LIU Shuting, SU Tao, ZHANG Peng, *et al.* Development of high-temperature in situ infrared absorption instrument used for molten fluoride salts[J]. Nuclear Techniques, 2017, **40**(7): 070604. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070604](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070604).
- Liu H T, Liu Y Y, Su T. An instrument established for the high temperature measurement of ultraviolet-visible absorption spectra of molten fluoride salt behaving as

- coolant in the molten salt reactor[C]//Proceedings of 2018 26th International Conference on Nuclear Engineering. London, England. 2018. DOI: [10.1115/ICONE26-82013](https://doi.org/10.1115/ICONE26-82013).
- 13 Liu Y Y. Insight into effects of molten $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ volumetric absorption of solar radiation from different factors by absorption spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **301**: 110604. DOI: [10.1016/j.molliq.2019.03.063](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.063).
- 14 裘祖文, 裴奉奎. 核磁共振波谱[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
QIU Zuwen, PEI Fengkui. Nuclear magnetic resonance spectrum[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- 15 Keeler J. Understanding NMR spectroscopy[M]. 2nd Ed. John Wiley and Sons, 2022.
- 16 高汉宾, 张振芳. 核磁共振原理与实验方法[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2008.
GAO Hanbin, ZHANG Zhenfang. Nuclear magnetic resonance[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2008.
- 17 蓝荣山, 刘一阳, 付晓彬, 等. 利用固体魔角旋转核磁共振研究 $\text{ZrF}_4\text{-FLiNaK}$ 的玻璃相变结构[J]. *核技术*, 2021, **44**(7): 070501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.070501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.070501).
LAN Rongshan, LIU Yiyang, FU Xiaobin, *et al.* Probing the glass transition structure of $\text{ZrF}_4\text{-FLiNaK}$ by solid-state MAS NMR[J]. *Nuclear Techniques*, 2021, **44**(7): 070501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.070501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.070501).
- 18 Schellkes E, Hong X, Holz M, *et al.* High temperature ^{93}Nb NMR and Raman spectroscopic investigation of the structure and dynamics of solid and liquid $\text{NbCl}_5\text{-alkali chloride}$ solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**(24): 5536 - 5543. DOI: [10.1039/B309570N](https://doi.org/10.1039/B309570N).
- 19 Hudry D, Rakhmatullin A, Bessada C, *et al.* Reactivity of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ toward LaCl_3 in LiCl-KCl melt flux. Step by step formation of monazite-like LaPO_4 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(15): 7141 - 7150. DOI: [10.1021/ic9003142](https://doi.org/10.1021/ic9003142).
- 20 Liu Y Y, Lan R S, Dong C W, *et al.* High-temperature magic-angle spin nuclear magnetic resonance reveals sodium ion-doped crystal-phase formation in FLiNaK eutectic salt solidification[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(8): 4704 - 4709. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c10608](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10608).
- 21 Thurber K R, Tycko R. Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of ^{79}Br in KBr powder[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2009, **196**(1): 84 - 87. DOI: [10.1016/j.jmr.2008.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.09.019).