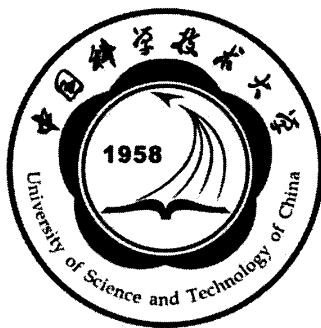


中国科学技术大学
硕士学位论文



高温熔盐的激光诱导击穿光谱方法
及刚性 BTA 分子自组装研究

作者姓名： 吴喜波
学科专业： 同步辐射及应用
导师姓名： 张国斌 研究员
完成时间： 二〇一五年五月五日

Y2925825

University of Science and Technology of China
A dissertation for Master's degree



**Studies on laser induced
breakdown spectroscopy for
molten salts and self-assembly
of rigid BTA molecules**

Author's Name: Xibo Wu
Speciality: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Prof. Guobin Zhang
Finished time: May 5th, 2015

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 吴嘉祥

签字日期: 2015年6月20

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 吴嘉祥

导师签名: 张阿斌

签字日期: 2015年6月20

签字日期: 2015.6.15

摘 要

高温熔盐与常温液体的性质显著不同，尤其是对金属材料表面很强的腐蚀作用。熔盐的高温、高腐蚀特性是未来先进反应堆-熔盐反应堆中必须面对的重大技术挑战之一。熔盐体系的原位定性、定量分析技术是解决上述问题的必要手段。

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 分析技术不需要特殊的样品准备手段，并具备原位实时、远距离探测的特点，使得该技术非常适合对高温熔盐体系的研究和分析。通过 LIBS 分析技术原位实时探测高温熔盐中特定金属离子的含量，将为高温熔盐对金属材料表面的腐蚀行为和机理提供直接的实验数据，从而为先进反应堆用金属材料的设计及防腐提供理论依据。

本论文主要工作如下：1) 阐述了高温熔盐研究现状以及激光诱导击穿光谱系统的研究进展，提出了将 LIBS 技术用于定量研究高温熔盐腐蚀过程的思想。2) 针对高温熔盐定量分析的技术要求，搭建了一套能提供无水无氧样品环境的 LIBS 系统，并对若干高温熔盐体系的 LIBS 光谱特性进行定量分析，完成了其中金属离子 (Mn 元素) 特征光谱 (峰位位于 482.41 nm、476.32 nm、403.21 nm) 强度与离子含量关系的定标。3) 研究发现，熔盐体系中金属离子定标曲线的确定系数与温度有关，常温下确定系数 R^2 为 0.98409；而在熔融状态下，该系数为 0.7709。4) 探讨了各种关键参数对高温熔盐的 LIBS 光谱的影响因素，包括手套箱内的气体压强、激光脉冲能量、高温熔盐体系的温度等等。5) 研究了几种 BTA 分子的自组装特性，发现它们能在水溶液中自组装形成六方排列柱状溶质液晶相，其柱状液晶相的内部结构是由 BTA 分子以三股螺旋堆叠方式形成的空心纳米圆柱；该纳米微管具有非常高的孔隙率。

关键词：高温熔盐，激光诱导激光光谱，定量分析，定标曲线，自组装

ABSTRACT

Molten salts have so much difference with room temperature liquids, especially they have strong corrosion on metal surface. The high temperature and strong corrosion of molten salts are huge challenges for future advanced reactor energy source. In-situ measurement and quantitative analysis on molten salts is the key to meet the above mentioned problems.

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) needs no special sample preparation, and has in time and remote detection abilities, which make it the most suitable method for studies on high temperature molten salts. Quantitative in situ analysis of contents of certain metals in molten salts by LIBS system can monitor the corrosion behavior and mechanism on metal surfaces in high temperature molten salts. Thus one can offer the new possibility for protection for metal surface from molten salts.

Main works of this thesis are as following: 1) Detailed reviews on study about high temperature molten salts and LIBS were given, and the idea of studies on molten salts by LIBS was suggested. 2) A modified LIBS system was established for in situ study on molten salts, which can offer the environment free of water and oxygen. The calibration of metal contents such as Mn at the peak positions of 482.41 nm, 476.32 nm and 403.21 nm were carried out. 3) Coefficient of determination R^2 were measured at different temperature. In room temperature, R^2 is 0.98409. While it is 0.7709 when the salts is molted. 4) Influence of key parameters on LIBS spectra of molten salts were studied, including the laser energy and power, the gas pressure in glove box, temperature of molten salts, etc. 5) self-assembly of rigid BTA molecules were also studied.

Key Words : Molten salts; Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Quantitative analysis; Calibration curves; self-assembly

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 高温熔盐研究现状	2
1.2.1 高温熔盐理论模拟研究	2
1.2.2 高温熔盐实验研究	5
1.3 高温熔盐对金属材料的腐蚀	11
1.4 LIBS 分析技术	14
1.4.1 LIBS 原理	14
1.4.2 LIBS 分析技术应用	15
1.5 论文选题及主要工作	22
参考文献	23
第 2 章 高温熔盐 LIBS 系统搭建	29
2.1 前言	29
2.2 适合高温熔盐研究的 LIBS 系统	29
2.3 LIBS 系统主要部件	33
2.3.1 石墨坩埚加热炉	33
2.3.2 手套箱及气体净化系统:	34
2.3.3 光谱仪	35
2.3.4 脉冲激光器	36
参考文献	38
第 3 章 LIBS 系统研究高温熔盐	39
3.1 前言	39
3.2 熔盐样品准备及光谱数据采集	39
3.3 高温熔盐 LIBS 信号影响因素	40
3.3.1 手套箱内气体压强对 LIBS 信号影响	40
3.3.2 激光脉冲能量对 LIBS 信号影响	44
3.3.3 熔盐温度对 LIBS 信号影响	45

3.4	LIBS 定量分析高温熔盐中金属离子	49
3.5	结论	51
	参考文献	52
第 4 章	刚性 BTA 分子自组装	54
4.1	前言:	54
4.2	样品处理与测试方法:	54
4.2.1	样品处理与方法	55
4.2.2	实验仪器及方法	55
4.3	刚性 BTA 分子自组装研究	55
4.3.1	BTA 分子液晶行为	55
4.3.2	BTA 分子螺旋堆叠 (WAXS/CD)	56
4.3.3	BTA 分子六方有序排列 (SAXS)	57
4.3.4	BTA 分子堆叠的螺旋纳米微管	59
4.3.5	螺旋纳米微管孔隙计算	61
4.3	结论	62
	参考文献	64
第 5 章	总结与展望	66
致 谢	67
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果	68

第1章 绪论

1.1 引言

熔盐堆是第四代先进核反应堆的六个候选核能系统之一，同时也是中国科学院战略性先导科技专项《未来先进核裂变能》的重要部分，具有核燃料可持续利用、热转化效率高、核废料少、固有安全性等多种优点，钍增值熔盐堆技术是解决未来核燃料短缺的重要途径。

众所周知，熔盐堆的主冷却剂是一种熔融态的氟化盐，高温熔融氟化盐具有极强的腐蚀性，对未来先进熔盐反应堆结构材料提出了近乎苛刻的要求。因而，研究高温熔盐中金属及合金等材料的腐蚀过程及机理是至关重要的。熔盐的高温、高腐蚀、与空气和水分强烈反应等特性，使得熔盐环境下的原位测量极为困难，从而给熔盐中物理、化学过程的研究带来巨大挑战。譬如，目前研究结构材料在熔盐中腐蚀情况，通常是采用将熔盐与材料共置与密闭容器中，在一定条件下经过一定时间的腐蚀后，取出被测材料进行失重测量，或进一步的X射线谱学分析等检测。这种方法对熔盐与材料的相互作用过程的检测是缺失的，而且，也缺失了对熔盐本身性质的测量，如熔盐中杂质离子的种类、浓度、化合价等，以及它们随时间的演变过程。为克服上述研究手段上的短缺，必须发展针对熔盐特殊环境的非接触测量方法。

激光诱导击穿光谱（LIBS）技术是一种高灵敏、非接触的光谱测量技术。通过适当的改造，可以发展成适应熔盐环境下的原位测量手段。通过改造 LIBS 光谱设备，发展高温熔盐中环境下的光谱测量原位装置和方法学，研制适应高温和液体等特殊环境的特殊样品装置，建立和发展相应的研究方法，同时结合原位电解（用于乏燃料干法后处理模拟研究）与原位光谱测量方法，将可实现熔盐环境下的原位光谱检测。

熔盐使得其中的结构材料被腐蚀的同时，熔盐成分也将发生相应的变化。譬如，由于腐蚀作用，结构材料中某些组分离子（如 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 等）将进入熔盐中。上述原位 LIBS 光谱技术的实现，将可以原位实时监测这些离子进入熔盐的过程，从而可以从另一个角度实时研究材料与熔盐的相互作用过程。

本章将详细介绍高温熔盐研究现状，根据目前的熔盐研究的困难提出了利用激光诱导击穿光谱 LIBS 系统来定量分析高温熔盐；同时详细介绍 LIBS 原理、方法及技术发展现状；基于上述提出了本论文的选题——激光烧蚀光谱研究高温熔盐体系金属离子含量。

1.2 高温熔盐研究现状

高温熔盐是未来先进熔盐反应堆的核心物质之一。由于其高温、高腐蚀、高放射性、易于与空气水分等发生强烈反应等特质，导致对高温熔盐研究方法受到很多限制，实验研究面临着巨大挑战。

1.2.1 高温熔盐理论模拟研究

高温熔盐由于其高温、极强腐蚀性、放射性、有毒物质，会导致直接对高温熔盐体系研究具有一定的困难性、危险性。基于这些因素，提出利用理论模拟方法，例如通过分子动力学模拟来描述和研究高温熔盐体系，获取模拟结果后，解释已有熔盐实验数据，并推测未知高温熔盐物理、化学特性。目前高温熔盐的分子动力学模拟其实是一种能处理熔盐体系中各离子之间相互作用力等信息的分析方法和手段。分子动力学模拟的结果虽然只能提供一种半经验数据，但是不失为一种非常有效、间接的研究手段。分子动力学模拟方法可以预测熔融体系较多的结构信息，例如焓、热容量、熔盐密度、熔盐离子扩散系数、电导、粘度、热导（传输或热动力学数据）。分子动力学模拟方法，它主要研究内容包括以下几点：1) 弥补目前高温熔盐数据空白；2) 解释熔盐数据库中已有数据；3) 获取高温熔盐数据后，将熔融体系数据关联，从而可以扩展熔盐研究数据库。以下就列举几种模拟研究高温熔盐体系的分子动力学模拟方法。

1) 分子动力学模拟 (Molecular Dynamics Simulations) [1-6]

该模拟方法研究对象是各种熔盐体系，并且在原子尺度上模拟，以及预测熔盐体系静态、动态性质的计算方法。该方法是将一定数量的熔盐离子，例如1000个离子，包含在一定体积的容器中，利用边界条件，数学方法计算该体系的各个熔盐离子相互作用的行为规律。

$$m^i \frac{d^2 r^i}{dt^2} = F^i \quad (1.1)$$

其中 r^i 与 m^i 分别代表某原子的位置与质量， F 代表的是整个模拟体系的作用力的总和。

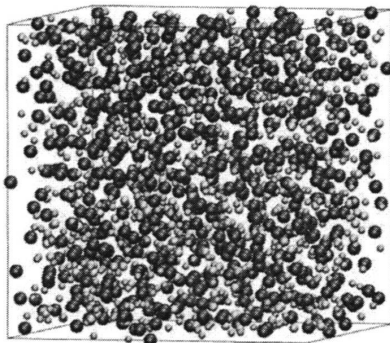


图 1.1 典型的模拟对象容器 (Li-KF 混合体系), 其中各个颜色小圆球代表的是各个熔盐离子, 浅色线条代表的是周期性边界条件。

2) 刚性离子模型 (The Rigid Ion Model) [7-8]

刚性离子模型是将高温熔盐体系中各离子看成是刚性的, 并且带有一定电子密度的小球。所以对于刚性离子模型中, 离子相互作用力势能是以下公式 1.2、1.3、1.4 公式中势能之和。首先第一个就是静电相互作用引起的势能:

$$V_{Coulombic} = \sum_{i < j} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad (1.2)$$

其中 q^i 是第 i 个原子所带电荷, 而 r^{ij} 是第 i 与 j 个原子、或离子之间的距离。

第二个是由于静电云排斥作用引起的势能:

$$V_{Repulsion} = \sum_{i < j} A^{ij} \exp(-\alpha^{ij} r^{ij}) \quad (1.3)$$

其中 A^{ij} 和 α^{ij} 是对每个离子对可调节的参数。

最后一个是电子震动后色散分布作用力引起的势能:

$$V_{dispersion} = -\sum_{i < j} (f_6^{ij}(r^{ij}) \frac{C_6^{ij}}{(r^{ij})^6}) + f_8^{ij}(r^{ij}) \frac{C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \quad (1.4)$$

其中 C_6 和 C_8 代表偶极矩色散系数, 另外 f_n ($n=6$ 或 8) 用于描述渗入相关函数, 可以利用 Tang-Toennies 函数得到, 即:

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - \exp(-b_n^{ij} r^{ij}) \sum_{k=0}^n \frac{(b_n^{ij} r^{ij})^k}{k!} \quad (1.5)$$

其中 b_n 代表的是阻尼效应距离。

3) 极化离子模型 (The Polarizable Ion Model) [9-15]

尽管刚性离子模型对于计算和分析简单类型的熔盐体系, 特别是对单一成分熔盐体系的研究比较成功; 而当增加熔盐体系的组成, 即混合体系, 并且研究对象假如是高温熔盐体系中的阳离子, 该方法就出现了一个不可回避的问题, 即没考虑到阴阳离子之间会产生一个极化作用, 最后导致模拟结果不是很准确;

因此必须要提出其它的分析模型；例如可以使用极化离子模型，就可以解决该问题。那么对于极化离子模型，极化作用势为：

$$V_{Polarization} = \sum_{i(j)} (g_D^{ij}(r^{ij})q^i\mu_\alpha^j - g_D^{ji}(r^{ij})q^j\mu_\alpha^i)T_\alpha^{(1)} - \mu_\alpha^i\mu_\beta^jT_{\alpha\beta}^{(2)} + \sum_i \frac{1}{2\alpha^i}|\mu^i|^2 \quad (1.6)$$

其中 α^i 代表标量离子 i 的极化度， μ^i 代表诱导偶极势，该诱导偶极势为：

$$\mu^i = \alpha^i E^i \quad (1.7)$$

其中 E^i 是离子 i 的电场强度，另外要考虑到短程渗入效应，同样是引入 Tang-Toennies 函数：

$$g_D^{ij}(r^{ij}) = 1 - c_D^{ij} \exp(-b_D^{ij}r^{ij}) \sum_{k=0}^4 \frac{(b_D^{ij}r^{ij})^k}{k!} \quad (1.8)$$

该模型方法引入了极化作用，就被成功的应用在 BeF_2 熔盐体系，即可见图 1.2 中，解决了刚性离子模型中忽视的极化作用。

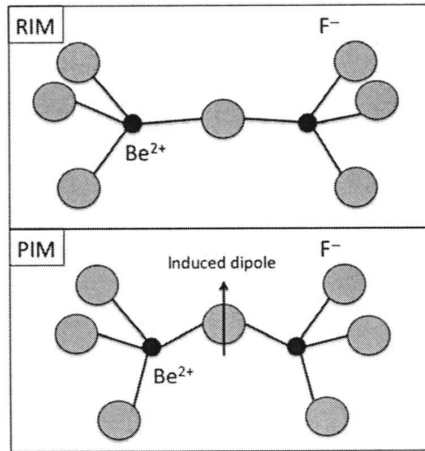


图 1.2 在刚性离子模型中，中心的 F 原子位于两个 Be 原子中，起到屏蔽两个 Be 原子之间静电排斥作用，而在极化离子模型中就认为中间的 F 原子并不是位于两个 Be 原子连接线的二等分点上，而是偏移一定的位置，来形成诱导偶极势，从而来屏蔽两 Be 原子之间的静电排斥作用。

4) 相互作用力势能参数模型 (Interaction Potential Parameterization) [16]

其实在极化离子模型中，已经用到了这个模型的思想，利用作用力匹配方法 (Force-Matching) 将势能参数化，对分子动力学模拟中的凝聚态相离子构型进行力场简化，即将一定数量的熔盐离子放入周期边界条件下，然后采用平面波密度函数方法中的电子结构选项以及能量最优化计算得到基态电子结构。因此，该电子结构计算是建立在凝聚态相离子构型上，阴离子的电子结构容易受

到配对阳离子局域化势能的影响。得到该电子结构后，利用 Kohn-Sham 轨道方程约化 Wannier 计算公式，就可以计算得到相互作用力偶极势能。图 1.3，简单说明了具体的相互作用力拟合过程。

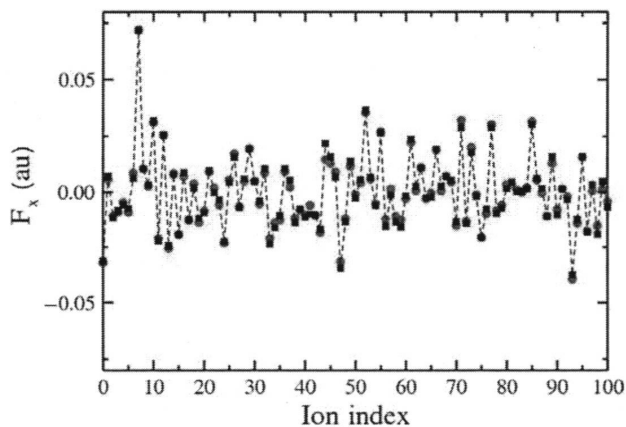


图 1.3 给出了对 100 离子，利用 *ab initio* 模拟计算得到相互作用力势，图中黑色方框代表从极化离子模型得到数值，而红色圆圈代表的是利用 *ab initio* 计算得到的结果。

总之，理论模拟已经发展成一个理解熔融体系的物理与化学特性等方面的有效手段。利用以上这些分子动力学模型计算得到的高温熔盐体系的数据结果，不仅可以丰富高温熔盐体系数据库，而且还可以解释已有的实验数据，例如利用拉曼光谱、EXAFS, NMR 方法获得的数据。通过分子动力学模拟得到的结果，不仅能给人们提供一张简单的熔盐数据图像，还可以给高温熔盐短程相互作用结构（First Solvation Shell），以及长程相互作用结构（网络结构）随时间演化过程，提供了一种能够监测离子键的生成与断裂可能性，从而与实验数据相互印证。

1.2.2 高温熔盐实验研究

由于熔盐的高温、高腐蚀、放射性给熔盐研究带来了巨大的困难性挑战性，所以必须要小心翼翼的提出相应的实验方法和技术；目前的实验方法与技术主要集中在以下几种，利用非接触式的拉曼光谱、脉冲式中子衍射光谱、以及原位光谱，例如核磁共振 NMR、X 射线吸收技术、激光诱导击穿光谱技术 LIBS 等等。

高温熔盐化学在处理放射性废物过程中作用非常凸显，它不仅能执行核不扩散条约、发展先进核反应堆、核燃料材料等方面发挥作用，还能用于在线研究高温铀系熔盐体系等放射性物质的物理和化学结构。目前各发达国家竞相发展高温化学处理技术，特别是俄国的原子核反应堆研究所（RIAR），与美国的

阿贡国家实验室 (ANL) 在利用高温熔盐技术处理放射性废物方面走在了世界的前列。俄国的 RIAR 主要集中发展 NaCl-KCl 体系的合金熔融氟盐, 而美国的 ANL 主要发展 LiCl-KCl 高温熔盐。除了这两个研究机构外, 日本、欧洲等几个发达国家也在积极发展该技术、积累了丰富了实验经验^[17-22]。对于高温熔盐技术处理核燃料与放射性废物中的氧化物时候, 人们将核燃料废物溶解在一定的熔盐体系中, 之后利用熔盐电解方法电解沉淀 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 离子, 最终获取想要的产物 UO_2 、 PuO_2 等物质。众所周知, 在利用 U、Pu 等放射燃料进行链式反应后, 会产生一定的镧系等稀土元素。通过研究这些稀土化合物如 LaCl_3 、 YCl_3 与 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 等共存的高温熔盐体系结构与性质, 从而了解和研究该 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 离子电解沉淀过程。

虽然在常温下不同计量的固体成分, 可以通过常规技术就可以实现分析和研究, 例如利用 ICP 发射光谱、X 射线衍射或其他的技术。但是对于高温熔融体系, 由于高温、高腐蚀、放射性, 导致对熔盐体系表征过程及其困难; 不能简单的就将熔融盐与其他的成分混合淬灭成玻璃态, 来获取高温下熔盐的组成与结构信息; 因为形成玻璃态物质后, 就不再是高温熔融态, 也就不能获取高温熔盐的实时结构信息。特别是高温氟盐, 具有极其强的腐蚀性, 导致无法开展相关的光谱实验, 监测和分析它们的组成和结构就显得无能为力。例如氟盐熔点较高, 例如常见的 LiF-BeF₂ 体系的熔点就达到 350° C, 而 LaF₃ 的熔点却高达 1500° C^[38-41]。所以熔盐这些特点也对陈放高温熔盐的容器材料也是一种挑战。要开展如此的实验, 容器材料必须要满足以下几点: 1) 抵抗如此高的熔盐温度; 2) 抵抗高温熔盐下对容器材料的强腐蚀作用; 3) 容器材料不能干扰探测信号。总之要探测高温熔盐的组分、组成、结构、演化过程信息, 必须要克服这些困难, 因此后面必须要提出合适的光谱分析手段和方法。

利用原位光谱法来研究高温熔盐结构与演化信息是目前的一个研究趋势。而用来研究熔融盐体系的原位光谱主要集中在: 原位的拉曼光谱(Raman)、脉冲中子衍射、原位核磁共振 (NMR)、近边 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 等等。虽然这几种方法都有自己的优缺点, 都不能完全的解决高温熔融盐体系的所有问题, 但是这些方法可以提供熔盐局域结构的一种直观信息, 丰富熔盐研究数据库, 对于了解熔盐相关物化性质具有一定的指导性。对于常见的光谱数据或图像给出的是熔盐体系构型的总和或平均信息, 或者说只能简单给出某个离子的相对位置, 或是 ns 尺度下, 各个离子间短程相互作用关系, 并不能给出熔盐结构下长程相互作用关系。而原位光谱数据和信息, 不仅可以给出这些局域化结构信息, 还可以提供离子配位数、半径分布函数、离子配合物的构型演化过程。并且结合分子动力学模型来描述高温熔融体系的宏观尺度信息, 热动力学

数据，并与实验数据比较、关联，丰富和拓展熔盐体系的数据库信息。下面将简单介绍下几种高温熔盐原位光谱技术。

1) 拉曼光谱技术^[23-34, 42-43]：

因为拉曼光谱的时间分辨率为 10^{-12} s，与激发后的熔盐离子退激的时间一致，这对利用拉曼光谱来探测熔盐体系的动力学参数、平衡、演化过程就非常的重要。能够进行探测和分析高温熔盐体系的拉曼光谱技术日渐成熟，目前研究的主要对象是高温熔融氯离子，同样也可以是高温熔融的氟离子；目前拉曼光谱是唯一能通过实验观察到熔融离子局域化有序度现象的技术。它的主要实验系统是采用可以抵抗高温熔融氟盐腐蚀的无窗口石墨容器，然后进行紫外—可见光照射；将氟盐混合物放入已经通入 N_2 气保护的石墨容器中，然后将整个石墨熔盐容器放入充满氩气保护的石英管内，再将石英管整体放入加热炉内，进行整体加热；该拉曼光谱系统就是通过这样的实验系统和装置来进行高温熔融氟盐的原位拉曼光谱实验。再获取拉曼光谱数据后，对该光谱能带峰进行归属分析判断熔融体系的组分和组成，并且通过对拉曼光谱的能带峰的强度来探究熔融体系的熔盐离子组成分布、散射系数、离子特征等信息。

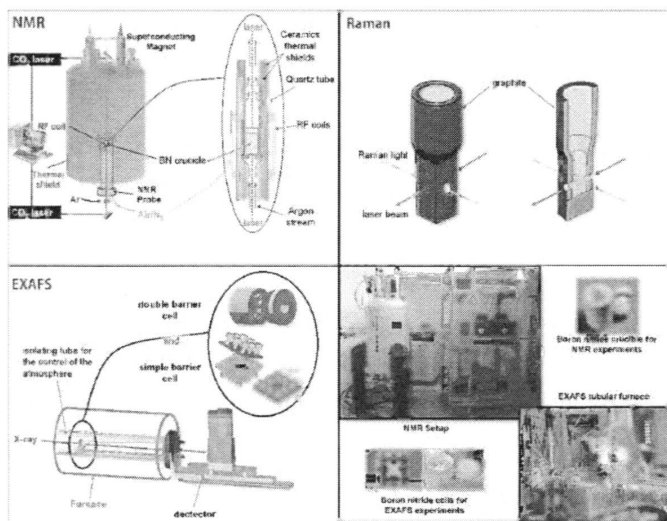


图 1.4 原位核磁共振 NMR、原位拉曼(Raman)光谱, 近边 X 射线吸收精细结构(EXAFS)原位光谱研究高温熔盐体系。

在进行原位拉曼光谱分析前，获取纯净的、均匀的熔盐样品主要经过以下过程：首先将碱土金属盐 $NaCl$ 作为溶剂，掺入 $LnCl_3$ 等稀土金属氯化物作为参杂溶质形成混合熔盐体系，之后进行高温熔盐实验过程。实验获取样品过程中^[23]：首先将化学试剂的 $LnCl_3$ 可以根据反应方程式 $Ln_2O_3 + 6NH_4Cl = 2LnCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ ，通过 Ln_2O_3 与 NH_4Cl 在 $650^\circ C$ 混合加热制得。那么该反应过

程是从氯化实验开始,得到初产物 LnCl_3 ,之后在 1300 K 或者 1273 K 温度下减压蒸馏 8h,除去杂质如氧化物、氧氯化物,再沉积;然后在水冷石英表面,经过回流, LnCl_3 等纯净物质就会蒸发至密封透明圆柱熔融石英管中,其中管子内直径为 4 mm,外直径为 6 mm,长度为 1300 mm,该熔融石英管,可以防止纯的样品吸湿,从而获得得到 LnCl_3 产物。通过相似的方法,在干燥的 N_2 保护下,可以制得纯的碱土氯化物。例如准确称量 CsCl 和 NaCl 各个组分后,混合各组分,并且在充满 N_2 保护的手套箱中,经过 473 K 的温度下干燥 2 h,之后再快速淬冷,得到非常均匀的混合样品体系,再将混合物引入以上透明圆形形熔融石英容器中,之后再蒸馏、密封、回流得到想要的样品成分。拉曼实验其实测量的是熔融状态下的重金属离子在熔盐溶剂中的性质和行为。利用特殊设计的激光脉冲拉曼光谱仪(改造前型号: NR-1800, JASCO, JAPON),与一个采用三倍单色器的 Ar^+ 离子激光器连用,其中激光器波长为 514.5 nm,输出功率为 200 mw。所有的拉曼光谱数据都采集三次,并获取与入射光平行和垂直的散射光分量即 I_{VV} , I_{HV} ,然后将获得的数据,平滑化、归一化,扣除背底。

根据之前的实验过程的描述,扣除实验背底、并归一化,可以根据下面公式,测得拉曼散射强度:

$$I_{normal} = \{I(\omega) - I_{min}\} / \{I_{max} - I_{min}\} \quad (1.9)$$

其中 $I(\omega)$ 是拉曼位移 ω 处的测量拉曼光谱强度,而 I_{min} 是 $I(\omega)$ 的最小散射强度,而 I_{max} 是峰位 20 cm^{-1} 处测量的拉曼散射强度,同时减弱拉曼散射强度 $R(\omega)$ 可以从拉曼散射的 $I(\omega)$ 算出,根据公式:

$$R(\omega) = I(\omega) \omega (\omega_0 - \omega)^{-4} [n(\omega) + 1]^{-1} \quad (1.10)$$

其中 ω 就是拉曼位移, ω_0 是激光激发频率,而 $n(\omega) + 1$ 是波尔茨曼热分布常数,定义为 $n(\omega) + 1 = [\exp(h\omega c/kT)]^{-1} + 1$,其中 h 是普朗克常数, c 的光速, k 是波尔茨曼常数。而在对称振动模式下,拉曼光谱去极化比率 ρ 小于 0.75 时,才会出现各项异性散射分量。因为拉曼散射垂直分量 I_{VV} 同时包含各相同性与各相异性拉曼散射极化拉伸成分,而拉曼散射平行分量 I_{HV} ,就仅仅包含各相同性极化拉伸成分。所以各相异性拉曼散射极化元素分量可以通过以下扣除方法得到:

$$I_{iso}(\omega) = I_{VV}(\omega) - (4/3) * I_{HV}(\omega) \quad (1.11)$$

研究高温熔融盐体系时,拉曼光谱会发生很明显的能带展宽,因此会导致各个能带峰位重叠,从而不能有效的分辨各个能带峰。同样,能带峰的强度也

容易受到高温熔融体系的温度的影响，因此如果不能有效的控制熔盐体系加热温度，就不能准确的探测和分析高温熔融体系，所有这些都是摆在利用原位拉曼光谱研究高温熔融体系面前无法回避的问题。但是对于熔融体系中碱土金属离子，特别是对于配位离子分布可以通过拉曼光谱展宽来探究，例如拉曼光谱特征峰展宽大小会随着阳离子尺寸的减小而增加。主要是因为当阳离子尺寸减少时候，阳离子与阴离子静电作用增强，最后导致能级振动不断增加。

2) 脉冲中子衍射实验[26, 35-37]:

同样，脉冲中子散射实验是将纯化的、均匀粉末盐样品引入透明的、内直径为 8 mm、外直径为 8.6 mm、高度为 65 mm 的熔融石英管中后，并把该石英管放入充满 N₂ 保护气的手套箱中，并且采用在减压情况下，同时改变熔盐温度，高温盐的组元成分等可变因素。同时脉冲散射实验是利用可以进行高通量密度测试的光谱仪，高速收集数据，并在较宽动能交换区间 (5-500 nm⁻¹)，计算得到结构因子 S(Q)；其中该改装得到的光谱仪安装在筑波中子科学实验室高能加速器脉冲中子源中；该中子散射实验在七个计数区间：7°、13°、20°、30°、50°、90°、150°，利用飞行时间方法，然后测量中子散射强度。并且测量散射强度后，扣除样品管吸收、多重散射的背底、归一化后，就可以得到结构因子 S(Q) 数据。

一般脉冲中子散射实验用于测量和研究的二元熔盐体系有 2CsCl-NaCl 和 3CsCl-NaCl，其中前者在熔盐体系的研究较为常见，一般作为其他金属离子的溶解的溶剂；脉冲中子衍射实验获取高温熔盐体系结构和性质，主要有以下一个过程：结构因子 S(Q) 在一个探测区间内可以从公式 (1.12) 推出，而干扰函数 Q·i(Q) 可以从公式 (1.13) 得到；而总配对分布函数也称为相干函数，G(r) 可以通过利用 Q·i(Q) 的傅里叶变换得到。总之结构因子 S(Q)，干扰函数 Q·i(Q)，径向分布函数 D(r)，相关函数 G(r)，主要通过以下这几个公式得到：

$$S(Q) = \frac{I_s \cdot N_v}{I_v \cdot N_s} \frac{b_{v_i}^2 + \Delta_{v_i}(\lambda)}{b_{s_c}^2} - \frac{1}{b_{s_c}^2} \{ \Delta_{s_c}(\lambda) + \Delta_{s_i}(\lambda) \} - \frac{b_{s_i}^2}{b_{s_c}^2} \quad (1.12)$$

$$Q \cdot i(Q) = Q(S(Q) - 1) \quad (1.13)$$

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{Q_{\max}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1.14)$$

$$G(r) = 1 + (2\pi^2 r \rho_0)^{-1} \int_0^{Q_{\max}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1.15)$$

其中，I_s 是样品的实际散射强度，I_v 是 Vanadium 金属容器的散射强度，N_s 和 N_v 是熔盐样品和 Vanadium 金属的散射原子的数量，b_{s_c} 与 b_{s_i} 是样品连续和不连续的散射振幅，b_{v_i} 是 Vanadium 金属不连续的散射振幅，Δ_{s_c} 是样品的多重

连续散射, ΔS_i 和 ΔV_i 是样品与 Vanadium 的多重不连续散射, 而 ρ_0 是单位体积内无量纲数量, Q_{max} 是 Q 在测量的时候最大值。

3) 核磁共振技术^[41]:

核磁共振 NMR 技术被认为是研究高温熔融体系的一种非常有效的手段和工具, 特别擅长探究和分析特征核素、阳离子、阴离子局域化结构信息, 同时不受熔融体系无序度影响。目前利用原位核磁共振技术主要可以探究高温熔融体系中的不同离子间平均配位数、紧邻离子特征情况。同时发现熔融体系的核磁共振谱图会随着熔融体系键和构型的变化而变化, 出现不同的特征峰形, 例如单一特征峰、窄带特征峰、Lorentzian 形状峰形。因此可以只用观察某些特征核素的特征峰形即可判断和分析熔融体系中离子局域化结构。

那么该产生的原位核磁共振技术主要采用如下的实验系统装置: 是可以将熔盐样品放入一个封闭的氮化硼 BN 坩埚内, 之后将整个氮化硼石墨坩埚放入已经充满有 Ar 气保护的手套箱内; 然后通过 CO₂ 激光器对熔盐体系样品进行辐射加热, 该系统设计的温度为 1500° C; 最初熔融体系研究对象是 AlCl₃, 然后慢慢发展到 LaCl₃-碱土氟盐体系。那么核磁共振 NMR 技术通过一定的改进, 发展了 PFG NMR 技术, 该技术主要可以获取常温下盐溶液离子的自扩散系数经过不断发展到, 可以测量高温熔盐体系中的熔融离子的自扩散系数的 HT PFG NMR 技术。所有的这些技术改进都是为了不断满足, 并且能更深入的研究高温熔盐体系的结构, 特别是高温熔融体系中的特征离子的传输性质。

4) X 射线散射与近边 X 射线吸收精细结构光谱技术^[44-48]:

由于高温熔盐的高腐蚀特性, 导致一般的 X 射线吸收光谱研究的对象主要集中在氟盐或者硼盐体系, 只有很少的文献研究高温熔融氟盐。首先人们设想的是, 对于高腐蚀的熔盐氟盐体系不能简单的使用石英容器来陈放; 目前采用的是通过将氟盐样品与氮化硼固体粉末混合, 得到一个氟盐完全渗入氮化硼的均匀体系; 当然必须要考虑一个合适的成分配比, 氟盐含量既不能太高, 否则样品就会从氮化硼体系中流出, 同时也氟盐含量也不能太低, 否则氮化硼体系就会影响最后测得的熔融样品的局域化结构。因为熔融样品体系对于水蒸汽、氧气非常的敏感, 所以必须要严格控制它们的含量, 同时熔融盐体系, 具有一定的挥发性, 这些问题都会导致熔盐体系的组成会发生一定的变化。所以目前的解决办法是通过将熔融氟盐样品固定在两个氮化硼薄板之间, 并通过不锈钢螺钉固定, 从而保护熔融盐样品不挥发, 即可以保证熔融体系结构的稳定性、完整性。所以在进行 X 射线散射测试的时候, 必须要扣除由于熔盐与氮化硼压片的厚度引起的吸收系数的背底。虽然该 X 射线测试过程装置比较复杂, 但这也是目前唯一可行的系统和方法, 当进行这样的测试时候, 可以具体计算容器

尺寸、X 射线强度、来调整射线尺寸与强度等关系等参数，来降低实验带来的误差。

总之，用于分析高温熔融盐体系的实验技术还在不断发展完善之中，先进的原位、定量分析技术的研发，将对高温熔盐研究起到积极的推动作用。

1.3 高温熔盐对金属材料的腐蚀

在高温熔盐特性研究中，高温熔盐对金属及合金材料腐蚀过程的研究是极其重要的，因为这关系到未来先进熔盐反应堆的结构安全。因此，高温熔盐中金属及合金等结构材料的腐蚀作用及其机理受到格外的关注。

美国能源局（DOE）与美国核能管理委员会（NRC），爱德华国家实验室（INL）合作发展第四代核反应堆，主持下一代核能工厂项目（NGNP），即主要支持发展一种高温气冷反应堆（VHTR），该反应堆项目不仅能提供丰富，清洁，安全能源，还可以产生 H_2 ，电能、或更高质量的热能动力。而熔盐早就被运用在各个工业生产过程中：作为热能交换、太阳能热储存、燃料电池、材料加工与处理媒介。因此就为熔盐作为核反应堆中热交换介质提供了可能，例如就成功运用于飞行器实验反应堆（ARE）与熔盐实验反应堆（MSRE）中。自从上世纪 50 年代开始，人们对于熔盐探究，例如结构、性能、行为、与结构材料兼容性研究，就从未间断，做了很多深入而细致的研究，尤其以美国橡树岭国家实验室（ORNL）为例，就在 MSRE 与熔盐增殖反应堆项目中做出了很多出色的工作。从那时候起，几种不同组成，组分的熔盐被相继研究和发展，例如： $LiF-BeF_2$ 即 FLiBe， $LiF-NaF-KF$ 即 FLiNaK，与 $KCl-MgCl_2$ 研究主要集中在日本，美国发达国家中，尤其是美国的 Wisconsin 大学在聚变反应堆与高温气冷反应堆的支持下，对 $LiF-NaF-KF$ 与 $KCl-MgCl_2$ 研究做出了非常多的工作。

作为新一代核反应堆，为了更有效的提高电能转换效率，必须细致而耐心的挑选合适的熔盐作为热能交换介质，在选择合适的主冷却介质时候，必须满足以下几个基本条件。1) 对于主冷却剂，必须保证在温度高于 $800^\circ C$ 时候，具有较高的化学稳定性；2) 对于主冷却剂，必须保证在辐射环境中，熔盐介质具有较高的抗辐射能力；3) 熔盐具有低熔点，高沸点；4) 大的热能导电性；5) 较低蒸汽压，在反应堆运行温度下，熔盐产生的蒸汽压力要远小于一个 atm；6) 熔盐与高温结构材料必须具有非常好的兼容性。7) 在低蒸汽压下熔盐具有较高密度。

在选择高温熔盐时候，另外一个参数也至关重要，就是平均热熔，即单位体积的高温熔盐储存的热量，而这个值越大，传输相同能量下，所需要的熔盐

量就越小，那么久可以有效的减少高温蒸气泵的设计尺寸。而这些参数中高温熔盐的熔点最为重要，熔盐熔点越低，反应堆在高温运行下，熔盐热稳定性越好。那么降低熔盐熔点的一个有效而重要的方法就是增加熔盐组成成分，形成熔盐体系的共熔体。例如对于 FLiNaK 盐，单个熔盐组分 LiF, NaF, KF 的熔点是 830° C、880° C、912° C，而组成的共熔体的熔点就降至 454° C。而高温熔盐的物理性质与液态相物质水相似，熔盐也具有较高的平均热熔 ρ_{CP} ，与较低蒸汽压，另外熔盐也具有很好的热导能力，熔盐热导电主要在 0.4-1 W $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而水在常温下热导电视 0.6 W $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

在选择高温熔盐材料作为主回路冷却剂，不仅要考虑热能-物理性质，还得兼顾和考虑在安装、调试、运行时候的工程与技术的问题。目前在选择主回路冷却剂上面，人们主要的目光主要集中在氟盐，如 FLiBe, FLiNaK，而不选择 Cl 盐主要是考虑到其较高的热中子俘获截面。但是由于 Cl 盐具有与 F 盐相似的化学、分子结构、经济因素，因此高温熔融 Cl 盐被广泛运用于工业中如作为：热交换介质、或者是热处理过程介质、高温电镀化学中电镀液。而在高温熔盐对结构材料腐蚀情况研究较少，FLiNaK, NaNO₃-KNO₃, LiNO₃-NaNO₃-KNO₃，尤其是 Cl 盐，如 KCl-MgCl₂。而对于高温熔盐研究 Wisconsin-Madison 大学近五年来做了很多的工作 1) 小规模熔盐生产及净化方法的实验研究；2) 不同合金及材料在静态下熔盐中的长时间（100-1000 hr）腐蚀速率实验研究；3) 材料在流动熔盐中的长时间（1500 hr）腐蚀速率实验研究；4) 测量及半经验预测熔盐的热物性；5) 实验研究与水及碳氢化合物的反应速率；6) 针对不同熔盐，开发理论模型，反映其热传导性质及理解其工作特点。

熔盐是离子液体，是能够导电的介质，其中发生氧化-还原反应是必然的结果；从而导致高温熔盐对结构材料产生很强的腐蚀，尤其是氧化还原腐蚀。其中氧化还原（腐蚀）过程可以有若干形式：1) 本征腐蚀（表面均匀腐蚀），主要发生在硝酸盐及亚硝酸盐中，不是在氟盐或氯盐中；2) 来自熔盐中氧化性污染物、残余的金属氧化物或易还原离子尤其是一些多价态金属离子腐蚀。熔盐中的杂质决定了熔盐的氧化-还原特性，加大阳极反应速率，或改变其基本的性质。3) 熔盐体系中温度梯度带来的溶解度差异形成的金属离子浓度电池，驱动腐蚀的发生；4) 阳极腐蚀——具有不同电动势的合金材料与熔盐接触，使得阳极材料发生氧化。

在高温熔盐状态下，熔盐与结构材料作用后，对熔盐的腐蚀过程主要集中在以下几个：1) 表面均匀腐蚀；2) 点腐蚀；3) 晶界腐蚀；4) 电化学腐蚀（阳极腐蚀）。通常氟盐对金属材料的腐蚀有来自三方面的驱动力：杂质、温度梯度、活性梯度。最常见的杂质是熔盐与水或氧气接触时其主要成分的氧化物和氢氧

化物, 以及少量金属杂质。从腐蚀的角度看, 水和氧化物是最严重的污染物, 碱金属氟化物遇水生成 HF 气体, 攻击合金。另外金属氟化物的 Gibbs 自由能越小, 越有可能被腐蚀。

对于熔盐研究, 由于其独特的高温物理、化学性质, 运用在核反应堆冷却剂之前必须要深入了解。1) 材料腐蚀性试验 (静态及动态), 评价长期腐蚀速率, 研究腐蚀机理; 2) 测试用容器材料在腐蚀过程中扮演着重要角色, 必须用被测材料制作测试容器; 3) 控制熔盐的氧化还原化学势来减轻材料腐蚀, 譬如在 FLiNaK 中添加 Zr, 在 FLiBe 中添加 Be; 4) 必须开展包含熔盐堆中多种材料在一起的腐蚀试验, 研究它们的协同效应对各单一材料的腐蚀速率的影响; 5) 测定各种熔盐体系中几种重要过渡金属的温度相关的饱和溶解度。建立起腐蚀程度与饱和溶解度之间的关联; 6) 管道焊接区域的性质研究。研究熔盐对焊接区域的影响, 确定是否有额外的腐蚀问题, 或是在焊料与基材之间是否存在电化学腐蚀; 7) 表面镀膜可以大大减轻腐蚀速率, 尤其是 Ni、C、Mo 等。需要在不同情况下研究这些膜层, 研发确保膜层稳定的方法; 8) Ni 电镀在氟基熔盐堆中很有希望, 其微结构的研究有待进一步深入, 以改进其功效。需开展长管道内壁镀 Ni 试验; 9) 由于运行时合金元素的溶入, 熔盐的阳离子化学 (铁、铬等) 会持续变化, 有必要开发基于电化学原理的在线腐蚀商品化检测系统; 10) 流动增强腐蚀效应的研究, 包括材料损失、腐蚀、以及在高温区的溶解和在低温区的析出; 11) 研发热解石墨或 SiC 镀层的 Si/C 复合材料; 12) 研究腐蚀速率与合金中 Cr 和 C 含量的关系, 找到最佳的 Cr、C 含量 (Sweet Spot), 消除阳极腐蚀及溶解率差异效应;

熔盐由于其拥有较好的热物理化学性质, 能极大提高核反应堆的传热效率, 而高温熔盐的高温、强腐蚀的特性, 因此对于核反应堆的结构材料的选择就显得非常的重要; 所以必须要深入研究高温熔盐材料与结构材料相互作用、腐蚀性质、条件、以及腐蚀机理、腐蚀动力学等, 这些都是摆在能否实现熔融盐作为先进反应堆冷却剂面前, 必须要研究的内容。目前能够与熔盐体系兼容的结构材料集中有 C/C 复合材料、镍基合金材料、SiC 复合材料、陶瓷材料, 而经过实验和研究发现 Hastelloy-N、Hastelloy-X、MONICR、HN80M-VI 就具有满足高温反应堆结低熔点、低蒸汽压、且抗腐蚀的要求等等, 这些探索和研究较快促进结构材料在新一代核反应堆中运用和发展。

对于新一代高温熔盐反应堆中, 结构材料会与高温熔盐冷却剂、慢化剂、核燃料材料、放射性废物材料的相互作用^[49], 产生很多我们难以预料的腐蚀灾难。该结构材料很可能在受到腐蚀和辐射的条件下表面产生劣化、裂纹、或孔洞, 从而导致回路管道、容器破裂和穿孔。同样也会导致容器阀门、管道、仪

器堵塞，造成反应堆核燃料和熔盐冷却剂泄漏，最终引起核事故灾难。鉴于可能会出现类似事故，必须做出一定细致而深入的研究，做到未雨绸缪，及时监测核反应堆中熔盐以及核燃料各组分、组成、及其变化过程。因而，研究熔盐与结构材料相互作用，或腐蚀情况，对于高温熔盐反应堆合金材料腐蚀的前瞻性预测及相关研究至关重要。

熔盐体系在与结构材料的作用过程中，熔盐在腐蚀结构材料的同时，它的成分也会发生相应的变化，例如结构材料中离子将会进入熔盐体系中。对这些过程的实时原位定量分析，将有助于阐明熔盐中的腐蚀机理，为熔盐反应堆结构材料设计提供理论指导。因此需尽快建立一套适合高温熔盐环境的原位实时测量装置，实时测量高温熔盐中金属离子的光谱数据，研究熔盐与结构材料的相互作用过程，揭秘高温熔盐的腐蚀机理，以及物理和化学作用过程。LIBS 技术有望解决这一实际需求。

1.4 LIBS 分析技术

1.4.1 LIBS 原理

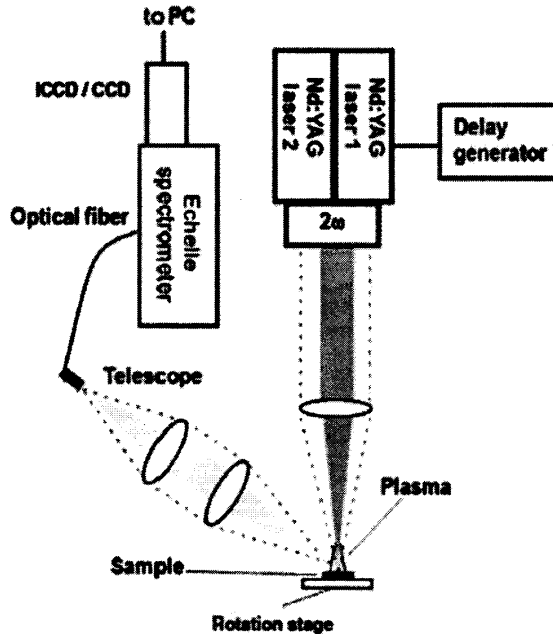


图 1.5 激光诱导击穿光谱 LIBS 系统。

LIBS 技术全称为激光诱导击穿光谱 (Laser-Induced Breakdown

Spectroscopy), 由高功率激光器产生高能脉冲聚焦作用在样品上, 诱导产生等离子体, 然后通过光谱仪与探测器来探测和分析其中特征离子、原子等粒子的光谱, 从而间接定性和定量分析样品的组分和含量, 原理如图 1.5 所示。LIBS 技术是一种快速、原位、实时测量技术, 不需样品的预处理, 特别适合分析多元素、痕量元素, 因此广受青睐。LIBS 技术的优越性, 使得 LIBS 技术能分析各种形态的样品, 有固体、液体、气体^[50], 也适合高温熔盐体系的研究。

Brech 和 Lee Cross 在 1962 年提出了一个叫做“Micro-emission Spectroscopy”的技术^[51], 但直到 Robert Rosan 和他的同事, 利用这个技术, 成功分析了生物组织中的微量元素 Mn、Fe、Be、Cu、Zn、Ca 的含量, 并发表在 Science 上面, 引起了人们广泛关注。到 1964 年, 很多的工作围绕激光与样品的作用过程和机理展开, 如通过 H 的等离子体光谱计算等离子体的温度和电子密度, 研究激光脉冲宽度和气体种类, 气压对样品的烧蚀阈值的影响, 以及多普勒展宽, 如 Ready 利用高速摄像机研究了在石墨上形成的激光等离子体。由于该技术不断的完善和发展, 从 1965 年开始就发展出了商用的装置: LMA、LOMO、CISE、JEOL 等等。1981 年 LIBS 这个缩写由美国拉斯阿拉莫斯国家实验室的 Loree and Radziemski 提出, 由于激光器、光谱仪、探测器的不断发展, LIBS 技术水平也不断提高, 已成为远程、可手持、能在危险环境中定性和定量分析的工具和手段, 其应用范围也越来越广, 如搭载在好奇号上的 ChemCam 装置^[52], 以及能对核材料中的同位素 ^{235}U 、 ^{238}U 进行分析^[53]。LIBS 技术还能与其他的结合, 如 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)、拉曼光谱 (Raman Spectrometry)、ETA-AAS (Electrothermal Atomization-Atomic Absorption Spectrometry)、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), 进一步拓宽了 LIBS 技术的应用范围^[54]。激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术经过五十年的发展已经成为了一项成熟的检测手段^[55]。

1.4.2 LIBS 分析技术应用

LIBS 技术在元素分析中的应用主要有, 表面监测, 深度剖析, 光谱成像, 文物分析, 工业分析, 环境监测, 生物医学和药物分析, 安全和法医分析, 太空探索, 核材料分析, 以下将一一作出介绍。

1) 表面监测, 深度剖析, 光谱成像^[56-58]

过去数十年, LIBS 技术不断发展, 已成为了一种能对材料表面特征分析的工具, 应用包括有点分析、线扫描分析、深度剖析、区域分析、物质组成的成像。相比较其他的表面分析技术, LIBS 技术拥有制样的灵活性、优秀的深度剖析的分辨率、和非常高的表面分析灵敏度的特点。目前应用主要的包括: 洞穴

堆积物中的元素空间分布分析、涂层的深度剖析、植物组织中有害重金属元素和微量元素累计情况的分析。

洞穴堆积物（如石笋、钟乳石、流石）可以记录着地球古气候信息，因为它们以化学和同位素含量信息保存着地球随时间演化的环境信息。而这些洞穴堆积物的层状材料结构，与地球的降水量，植被随季节变化紧密相光，因为这些材料的组成和元素的分布对气候和环境条件非常的敏感。因此我们可以通过研究洞穴堆积物的组成和元素的分布来了解古气候，LIBS 技术被用在了洞穴堆积物的元素分析，特别是二维元素成像分析就获得了成功。而 LIBS 技术也可以与其他的技術相结合，获得了其它的应用，如双脉脉 LIBS 技术（DP-LIBS）、光发射 LIBS 技术（OC-LIBS）、飞秒脉冲 LIBS 技术（fs-LIBS），激光烧蚀电感耦合等离子体质谱技术（LA-ICP-MS）。例如飞秒脉冲 LIBS 技术就被用在对包裹在基质为 Si 的（100）面上，厚度为 213 nm 的 Ti 的薄层物的深度剖析，发现平均烧蚀速度（AAR）为 15 nm 每脉冲，并且深度剖析的理论模拟结果与实验结论非常吻合。而 Kaiser 就将 LIBS 技术和激光烧蚀电感耦合等离子体质谱技术结合，运用在向日葵叶子中的 Pb、Mg、Cu 等金属元素的累积情况，以及这些元素的分布成像，结果发现分辨率能达到 $200 \mu\text{m}^2$ 。实验结果还与原子吸收光谱技术（AAS）和薄层色谱法（TLC）比较，发现 LIBS 技术在快速分析较大区域如（ $\text{cm} \times \text{cm}$ ）的样品时候能获得很高的分辨率。

2) 文物分析^[59, 60]

不需要额外的样品制备，对样品表面的无损伤，快速分析响应，深度分析，原位和实时分析的能力，都使得 LIBS 成为了文物分析中重要的技术和手段。LIBS 技术能让我们更好的辨识，保护文物、艺术品、以及重要物质，让文物工作者们更能了解和研究我们的历史，特别是对于不能移动的文物，包括雕塑、古石、陶瓷、金属制品、木制品、油画等等。

目前在这方面的工作很多都集中在了如何构筑一个可移动的系统，例如建立一个可手持移动的 LIBS 系统，来原位、在线的分析博物馆、艺术画廊、洞穴、考古发掘中的重要文物。因此不用移动文物就能对文物进行检测和分析，这不仅节约了文物分析时间，而且还能减少对文物和艺术品的不必要的损伤。例如 Caneve 就使用 LIBS 技术来分析来自庞培时期考古地的一幅罗马壁画的碎片，对几个不同组成的连续壁画涂层做了一个 LIBS 的深度剖析。而 Staicu 更进一步监测使用选择性的激光脉冲来对壁画层的诱导烧蚀，来分析涂层的组成，这些 LIBS 光谱结果与剖面测量结果比较吻合。

3) 工业分析^[61-64]

LIBS 技术应用在炼钢工业中取得了非常不错效果，包括对加热后，熔融

状态金属，例如对钢样品表面组成的监测，在线测量金属包裹物厚度和其组成情况，也包括对金属的筛选和分类。由于 LIBS 技术的稳定性、可靠性，使得它成为制钢工业中重要的工具。

目前炼钢的很多的应用集中在了建立一个可手持的简易的 LIBS 系统，提高光谱仪和探测器的分辨率，并将装置小型化，来在线和原位控制钢制品的电解过程中包裹物的厚度，或是在炼钢的过程的对钢碎片进行筛选和回收。而在进行光谱分析的时候，会有一些缺点就是样品尺寸的不规律，钢样品处理过程中会产生碎片、以及引入基质效应，以及其它的干扰因素，这些都会导致信号再现性和重复性的降低。为了克服这种缺陷，很多人提出了不同的方法。例如，Werheit 就搭建了一个三维的 LIBS 装置，通过调节焦点位置来提高分析性能，并且成功的实现了自动筛选和分离铝的铸造合金与锻造合金。而且 LIBS 技术还可以与其他的技術连用，例如与判别函数分析技术（DSA）连用，用于鉴别和区分在加工和打包中，使用最多的六种高分子材料，实验结果发现使用这种 LIBS 和 DSA 连用技术，区分高分子材料的时候，成功率能达到 99%。

4) 环境监测^[65, 66]

由于周围的环境与我们的生活和健康息息相关，因此能够快速检测周围环境的情况和变化就显得非常的重要，而 LIBS 技术恰恰就提供了这种可能。LIBS 技术不仅可以通过定性和定量的方法来分析土壤和泥浆中的重金属和有毒金属的含量，还可以监测植物中大量元素（N、P、K、Ca、Mg、S）以及微量元素（Fe、Cu、Mn、Zn、B、M、O、Ni、Cl）的分布情况。因为微量元素对植物的生长产生重要的影响，所以它们在植物中含量，分布及其演化情况，可以给我们一些指导，及时作必要的补救措施。

由于工业化进程中，含有许多有毒重金属元素如 Ni、Cr、Pb 污水向我们身边的河流排出，产生很多的环境问题，影响着我们的生活和健康。如能现场和远距离的监测海水和由工厂排出了的污水中有毒的重金属元素种类与含量，就比较重要，而 LIBS 技术恰巧能解决这个问题。然而在对普通的液体样品分析时候，会出现非常强的背底辐射，但此时的特征辐射信号特别的低，因此必须改进实验方案，提高信号强度，常采用的是将激光聚焦在液体喷射的表面上，减少由于直接溅射溶液表面产生激波影响。Nilesh 就采用这个液体喷射的 LIBS 装置分析工厂排出的废水中的有毒的重金属元素如 Cr、Cd、Co，并与原子吸收光谱（AAS）比较，发现与之比较吻合。而且 LIBS 技术还可以用在对焚烧厂、铸造厂的排出的气体或是颗粒粉尘连续或是原位监测，LIBS 技术一般采用将激光聚焦在用过滤器收集，或是直接在气溶胶的云团表面上，来分析。如 Gallou 就采用这些方法，来分析和区分尺寸从 1 到 7 微米的含 Cu 的颗粒物上，

从实验发现, 间接分析比直接分析的效率要高的多。通过直接分析在空气中的 CuSO_4 颗粒物发现, 分析时间为 1 min, 探测极限位 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外一种间接的方法是通过使用一个石英纤维玻璃过滤器来分析收集浓缩好的 CuSO_4 颗粒物, 然而使用这种方法, 相同的时间内, LIBS 探测极限位 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5) 生物医学和药物分析^[67-69]

LIBS 对生物医学材料做出特征分析, 可以给临床诊断方面提供重要的信息, 有助于引导医生治疗方向, 优化治疗方案。主要应用包括两个方面: 1: 人类临床样品 (包括硬组织如牙齿, 骨头, 和软组织如血液, 头发, 皮肤); 2: 病原微生物进行监测和分析。

例如 Gustinelli 就利用 LIBS 技术分析药片中的宏观和微量元素, 如 Ca、Mg、P、Cu、Fe、Mn、Zn 等元素, 分析结果与使用诱导耦合等离子体光谱 (ICP-OES) 技术对相应的酸消化结果分析结果作了一个比较。发现使用 LIBS 技术分析得到的元素组成和浓度与诱导耦合等离子体光谱技术分析的结果比较的吻合, 即使有些区别, 这有可能是由于基质效应产生的效果。另外一个重要的应用就是使用 LIBS 技术来研究包覆药片和硬胶囊药物迁移规律, 为了确定迁移规律, Yokoyama 准备了标准药片, 含有浅黄色的硝苯苄胺盐酸溶液 (API) 和白色的赋形剂, 分别使用肉眼观察, LIBS 技术方法, 傅里叶变换红外光谱学 (FT-IR) 三种方法来研究, 并作出比较, 最后发现在分析药物迁移规律的时候, LIBS 技术是一种最简单, 有效, 并且快速的方法。另外目前雾化给药方法受到欢迎, 因为提高了对纳米尺度的药物颗粒到单个的靶器官的监管, 而利用 LIBS 技术和方法来对含碳的雾化药物的化学分析最近获得了成功, 计算了药物中的碳元素与痕量元素的相对比。文章中分析了三种碳基粉状的维他命药物, 含有不同量的碳元素和痕量元素, 如 Fe、Ca 和 Mg, 并且对三种药物的 LIBS 光谱数据分析, 计算了元素比 $[\text{C}]/[\text{Mg}]$ 、 $[\text{C}]/[\text{Fe}]$ 、 $[\text{C}]/[\text{Ca}]$, 计算结果与根据化学结构式的化学计量比非常的吻合。

6) 安全和法医分析^[70, 71]

LIBS 技术可以结合化学计量方法, 如超短脉冲 LIBS 技术 (ultra-short-LIBS), 双脉冲 LIBS 技术 (DP-LIBS), 以及共振增强 LIBS 技术 (RELIBS) 来分析威胁我们安全, 或者是国防安全的易爆物体, 并对它们作相应的处理。由于 LIBS 技术的便携, 小型化, 野外操作的稳定性, 能进行远距离分析的特点, 使得 LIBS 技术非常适合探测危险物质。当然还可以结合易移动的光谱仪器, 如质谱, 太赫兹光谱, 拉曼光谱, 以及腔内衰荡光谱 (Cavity Ringdown Spectroscopy) 技术使得 LIBS 更能发挥选择性, 和灵活性等优秀特点。

法医分析就是利用了 LIBS 技术中原位分析的特点, 而单脉冲的 LIBS 装置

更体现了优势，由于只需要样品很小的区域就能分析，而单脉冲 LIBS 技术用的最广泛的领域就是探测爆炸物和军事用途。因为在这些领域中，分析时间要特别短，且不需要很多的激光脉冲就达到探测的目的。Michel 对单脉冲 LIBS 做了很详细的介绍。另外 Moros 将拉曼光谱与 LIBS 技术结合运用在了探测和分析爆炸物上面，获得成功。因为单独使用二者时候，不可避免有一些缺陷，就是敏感性和选择性比较的低，而 LIBS 技术和拉曼技术的组合是通过二者的光谱数据的整合实现的。文章中，将 LIBS 技术和拉曼技术的组合与单独使用探测和分析化合物时候做出比较，发现组合分析能力明显优于单独使用二者技术。通过数据的处理，做出了化合物分析的二维成像，特别适合分析严苛的环境中的危险物品。

7) 液体和溶液中的固体物质分析^[72-73]

传统单脉冲的 LIBS 技术对液体或浸没在液体中的固体样品探测时，产生爆炸扩张，气泡，激波，结果是产生的等离子体的寿命非常的短和会有相对强的连续辐射，导致通常的探测信号强度非常微弱，以至于它的探测极限，灵敏度，选择性都不能达到要求，为了克服这些缺陷，可以采用双脉冲 LIBS 技术 (DP-LIBS) 来实现。

DP-LIBS 技术用在分析 B 和 Li 元素的浓度的时候获得了成功。分离的两台 Q 调节的 Nd:YAG 激光器发射数连续的 532 nm 的激光脉冲，聚焦作用在片层液体喷射束流上，通过实验获取激光脉冲的间隔时间，来提高分析的灵敏度。实验发现，对于 B 和 Li 元素，信号强度最强处，对应的最佳激光脉冲间隔分别为 3 和 10 μs ，而此时探测的极限 (LOD) 分别为 0.8 ppm 和 0.8 ppb。特别要指出的是，分析 B 元素的时候，与文献中比较发现，灵敏度提高了两个数量级。所以这种 DP-LIBS 的装置，特别适合于在线元素分析，压水堆的一回路循环冷却水中分别作为中子吸收剂和 pH 调节剂的硼酸和氢氧化锂的浓度，以及变化值。2012 年，Cabalin 利用共轴的 LIBS 技术分析了水滴覆盖在金属样品上对激光烧蚀的影响，发现水覆盖在金属样品上，增加了样品的烧蚀质量，结果是样品的烧蚀阈值相应的降低了。这项实验结果与金属的热学性质，机械性质吻合。因此样品的辐射热与机械性质对水滴协同激光诱导产生等离子体形成过程产生重要的影响。

8) 太空探索^[52]

使用 LIBS 技术进行太空探索，就是发挥了 LIBS 技术多功能性的特点，最先使用在火星上，进行远距离，分析星球表面上岩石的元素组成和含量。LIBS 技术与其他的技术的结合，如拉曼光谱和激光烧蚀等离子体 (LIF)，能在未来的太空探索中发挥更大作用和效果。由于 LIBS 技术有能进行远距离探测的能

力, 可以被用来识别和分析, 外星球岩石中的元素组成和分布, 有助于我们了解太阳系, 和我们居住的地球, 如地理和气候条件。

自从上世纪九十年代以来对 LIBS 技术在太空探索中的可能性, 和可行性进行了验证和评估。发现了 LIBS 技术可以用在太空探索上面, 并且搭建了一个 LIBS 系统, 用在火星探索上面, 预计搭载在火星科学实验室 (MSL) 漫游者上。其中 LIBS 与远程缩微成像 (RMI) 两套技术形成一个组合, 即能同时进行化学元素分析和成像, 称为 ChemCam, 搭载在 NASA 的 MSL 漫游者探测器, 命名为好奇号上, 原计划在 2011 年发射。ChemCam 设计的目标探测距离是 2-9 米, 其中 LIBS 技术主要提供元素组成和含量分析, 而 RMI 主要进行火星表面的形貌研究和探索, 最终确定火星是否适合人类居住。其中 Wiens 详细描述了 ChemCam 基本结构和构造, 包括组装, 测试, 和系统验证。原计划是准备 2011 年 11 月发射, 并成功在 2012 年的八月降落在火星的表面上, 到目前为止收到很多的 LIBS 光谱图, 对于研究火星表面的地理和形貌产生重要的作用。

9) 核材料分析^[74-76]

2011 年 3 月的福岛核事故的发生, 使得我们对核安全更加的重视, 减少由此带来灾难性的后果。而 LIBS 技术能够在极端环境下, 且能快速, 远程, 实时和原位探测与分析, 给我们提供了一种能监测核反应工厂中由于核反应过程中产生的放射性的物质, 以及在结构材料表面的累积和与壁材料作用情况的方法。

核聚变反应堆, 核裂变反应堆中, 由于等离子体或核裂变产物与容器壁材料或结构材料相互作用, 严重影响系统的性能和安全性能。因为容器壁材料或结构材料在等离子体或核裂变产物的不断的轰击作用下, 会导致材料的腐蚀和失效, 影响核安全。如果能监测核反应的产物的释放, 以及在结构材料上面的累计情况, 并对容器壁材料或结构材料做出深度剖析, 对于维护核安全产生重要的作用。因为 LIBS 技术是一种不会对靶样品破坏, 且能进行远程分析和监测, 大部分的元素的技术, 所以 LIBS 技术是监测和分析核反应堆工厂容器材料的反射性粒子浓度, 和核安全的不二之选。但是直接在实验室分析核材料非常的复杂, 不但考虑反射性对人的照射剂量安全, 而且还的经过严格审查, 签署安全协议。Martin 就采取分析核反应的裂变产物的替代产物如 Sr、Ce、Cs, 来做定量分析, 而 LIBS 技术就是一种环境友好, 且不会产生废物的手段, 所以 LIBS 技术从上世纪九十年代就被应用在分析核裂变产物上面, 非常适合对这些替代元素的静态分析。文中对这些替代元素 Sr、Ce、Cs, 的探测极限 (LOD) 进行了细致的研究, 其中使用碳酸钙 (CaCO_3) 和石墨材料稀释替代元素, 来制备标准样品, 用来研究基质效应对定量分析影响效果。发现使用碳酸钙

(CaCO_3) 和石墨材料作为稀释材料对 Sr 的信号强度和探测极限 (LOD) 没有影响, 而 Ce 弥散在碳酸钙 (CaCO_3) 和石墨材料中得到的探测极限 (LOD) 从 10000 ppm 分别降到了 600 ppm 和 100 ppm, 但是对于浓度高于 10000 ppm 的 Cs, 弥散在碳酸钙 (CaCO_3) 中, 没有观察到 LIBS 信号, 同时弥散在石墨材料材料中, Cs 的探测极限降到了 600 ppm。Judge 使用 LIBS 技术研究和定量分析 錒系元素如铀 (U) 和钍 (Th), 分别对粉末状和压片作了一个对比, 以及使用天然的矿石, 研究了基质效应产生的作用。发现粉末状的光谱信号强度和信号比 (S/N) 比压片的弱, 可能的原因是由于激光与基质材料的耦合作用, 等离子体形成动力学, 以及激光烧蚀等离子体中, 气化, 原子化, 激发态, 离子化的粒子质量的差异导致的。其中 LIBS 技术成功应用于分析天然矿石, 就说明了应用于监测和分析, 核工厂中核材料的可能性。

1.5 论文选题及主要工作

高温熔盐性质的研究，尤其是对其组分和组成含量的研究，是未来先进的熔盐反应堆结构材料研究的重中之重；而先进的原位、实时、非接触探测技术，是研究高温熔盐性质的首选方法。本论文将研究适合于高温熔盐研究的 LIBS 光谱检测系统及检测方法，并将其应用于高温熔盐中金属离子含量的研究。

由于熔盐的高温、液态、高腐蚀特性，设计适合于高温熔盐的原位光谱装置，必须针对以下内容开展深入研究：1) 手套箱与上述光谱测试装置的有机结合，克服熔盐挥发物对手套箱及实验设备的腐蚀；2) 设计特殊的光谱测量方法与光路，譬如流动液体、液滴法，克服熔盐对光学样品池的腐蚀作用；3) 设计与上述光谱测量装置相适应的适当的加热及温控装置。本论文主要工作集中以下：

(1) 高温熔盐 LIBS 系统搭建

设计与搭建了一套能进行高温熔盐中金属离子定量分析的 LIBS 系统。通过与手套箱连用，该 LIBS 系统可以在无水无氧的环境下进行 LIBS 烧蚀实验，也可以用于定性探究高温熔盐对金属材料的腐蚀。

(2) LIBS 系统研究高温熔盐

通过我们设计的 LIBS 系统研究手套箱内的压强、激光脉冲能量、熔盐体系的温度对 LIBS 光谱信号的影响。探究利用 LIBS 定量分析高温熔盐金属离子的含量，即完成金属离子特征谱线强度与浓度相关的定标曲线。设计的 LIBS 系统可以用来定量分析高温熔盐对金属材料表面的腐蚀情况，在线监测结构材料在高温熔盐作用下实时状态、性能，保证结构材料安全、可靠运行。

参考文献

- [1] Allen M P, Tildesley D J, Banavar J R. Computer Simulation of Liquids [J]. *Physics Today*, 1989, 42(3): 105.
- [2] Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Physical review letters*, 1985, 55(22): 2471.
- [3] Madden P A, Wilson M. ‘Covalent’ effects in ‘ionic’ systems [J]. *Chem Soc Rev*, 1996, 25(5): 339-50.
- [4] Aguado A s, Bernasconi L, Jahn S, et al. Multipoles and interaction potentials in ionic materials from plane-wave-DFT calculations [J]. *Faraday Discussions*, 2003, 124(171).
- [5] Rotenberg B, Salanne M, Simon C, et al. From Localized Orbitals to Material Properties: Building Classical Force Fields for Nonmetallic Condensed Matter Systems [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(13):
- [6] Salanne M, Rotenberg B, Jahn S, et al. Including many-body effects in models for ionic liquids [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2012, 131(3):
- [7] Tang K T, Toennies J P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 80(8): 3726.
- [8] Madden P A, Heaton R, Aguado A, et al. From first-principles to material properties [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, 771(1-3): 9-18.
- [9] Lantelme F d r. Ionic dynamics in the LiCl-KCl system at liquid state [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 77(6): 3177.
- [10] Lantelme F d r, Turq P. The role of Coulomb forces in the properties of ionic liquids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(11): 5046.
- [11] Salanne M, Madden P A. Polarization effects in ionic solids and melts [J]. *Mol Phys*, 2011, 109(19): 2299-315.
- [12] Wilson M, Madden P. Polarization effects in ionic systems from first principles [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, 5(17): 2687.
- [13] Delpech S, Merle-Lucotte E, Heuer D, et al. Reactor physic and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system [J]. *J Fluorine Chem*, 2009, 130(1): 11-7.
- [14] Groult H, Barhoun A, Briot E, et al. Electrodeposition of Zr on graphite in molten fluorides [J]. *J Fluorine Chem*, 2011, 132(12): 1122-6.
- [15] Bradwell D J, Kim H, Sirk A H, et al. Magnesium-antimony liquid metal battery for

- stationary energy storage [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(4): 1895-7.
- [16] Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands [J]. *Physical review B*, 1997, 56(20): 12847.
- [17] Laidler J, Battles J, Miller W, et al. Development of pyroprocessing technology [J]. *Prog Nucl Energ*, 1997, 31(1): 131-40.
- [18] Ossipenko A G, Bychkov A V, Bovet A L, et al. Study of Americium Behavior in chloride melts in presence of oxygen [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2014, 39(sup3): 592-4.
- [19] Serp J, Konings R J M, Malmbeck R, et al. Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 561(143-8).
- [20] Hayashi H, Kobayashi F, Ogawa T, et al. Dissolution of uranium nitrides in LiCl-KCl eutectic melt [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2014, 39(sup3): 624-7.
- [21] Lambertin D, Lacquement J, Sanchez S, et al. Determination of the solubility product of plutonium sesquioxide in the NaCl+ CaCl₂ eutectic and calculation of a potential-pO₂-diagram [J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4(5): 447-50.
- [22] Koyama T, Kinoshita K, Inoue T, et al. Study of Molten Salt Electrorefining of U-Pu-Zr Alloy Fuel [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2014, 39(sup3): 765-8.
- [23] Fukushima K, Yamoto H, Iwodate Y. Raman spectroscopic study of molten SmCl₃-AlCl₃ systems (A= Li, Na, K) [J]. *J Alloy Compd*, 1999, 290(1): 114-8.
- [24] Marchand P. Binomial smoothing filter: A way to avoid some pitfalls of least-squares polynomial smoothing [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1983, 54(8): 1034.
- [25] Paalman H H, Pings C J. Numerical Evaluation of X-Ray Absorption Factors for Cylindrical Samples and Annular Sample Cells [J]. *J Appl Phys*, 1962, 33(8): 2635.
- [26] Ohno H, Furukawa K. X-ray diffraction analysis of molten NaCl near its melting point [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1981, 77(8):
- [27] Mochinaga J, Iwodate Y, Fukushima K. Short Range Structures of Several Rare Earth Chloride Melts [J]. *Materials Science Forum*, 1991, 73-75(147-52).
- [28] Wasse J C, Salmon P S. Structure of molten trivalent metal chlorides [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1997, 241(967-9).
- [29] Wasse J C, Salmon P S. Structure of molten lanthanum and cerium tri-halides by the method of isomorphic substitution in neutron diffraction [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(6): 1381.
- [30] Hutchinson F, Wilson M, Madden P A. A unified description of MCl₃ systems with a

- polarizable ion simulation model [J]. *Mol Phys*, 2001, 99(10): 811-24.
- [31] Hutchinson F, Rowley A J, Walters M K, et al. Structure of molten MCl_3 systems from a polarizable ion simulation model [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(5): 2028.
- [32] Zissi G D, Chrissanthopoulos A, Papatheodorou G N. Vibrational modes and structure of the LaCl_3CsCl melts [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 40(1): 110-7.
- [33] Maroni V E, Hathaway E J, Papatheodorou G. Existence of associated species in lanthanum (III) chloride-potassium chloride melts [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(11): 1134-5.
- [34] Okamoto Y, Madden P A. Structural study of molten lanthanum halides by X-ray diffraction and computer simulation techniques [J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(2-4): 448-51.
- [35] Sangster J, Pelton A D. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1987, 16(3): 509.
- [36] Lewis J W, Singer K. Thermodynamic properties and self-diffusion of molten sodium chloride. A molecular dynamics study [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1975, 71(41-53).
- [37] Wasse J C, Salmon P S. Structure of molten trivalent metal chlorides studied by using neutron diffraction: the systems TbCl_3 , YCl_3 , HoCl_3 and ErCl_3 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(47): 9293.
- [38] Ferlat G, Charpentier T, Seitsonen A P, et al. Boroxol Rings in Liquid and Vitreous B_2O_3 from First Principles [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(6):
- [39] Robert E, Lacassagne V, Bessada C, et al. Study of NaF-AlF_3 Melts by High-Temperature ^{27}Al NMR Spectroscopy: Comparison with Results from Raman Spectroscopy [J]. *Inorg Chem*, 1999, 38(2): 214-7.
- [40] Pauvert O, Salanne M, Zanghi D, et al. Ion specific effects on the structure of molten AF-ZrF_4 systems ($\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{and K}^+$) [J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(29): 9160-7.
- [41] Rollet A L, Sarou-Kanian V, Bessada C. Measuring self-diffusion coefficients up to 1500 K: a powerful tool to investigate the dynamics and the local structure of inorganic melts [J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(23): 10972-5.
- [42] Akdeniz Z, Madden P A. Raman spectra of ionic liquids: A simulation study of AlF_3 and its mixtures with NaF [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(13): 6683-91.
- [43] Heaton R, Madden P. Fluctuating ionic polarizabilities in the condensed phase: first-principles calculations of the Raman spectra of ionic melts [J]. *Mol Phys*, 2008,

- 106(12): 1703-19.
- [44] Okamoto Y, Akabori M, Motohashi H, et al. High-temperature XAFS measurement of molten salt systems [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2002, 487(3): 605-11.
- [45] Watanabe S, Adya A K, Okamoto Y, et al. XAFS analysis of molten rare-earth-alkali metal fluoride systems [J]. J Alloy Compd, 2006, 408-412(71-5).
- [46] Rollet A-L, Bessada C, Auger Y, et al. A new cell for high temperature EXAFS measurements in molten rare earth fluorides [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 226(3): 447-52.
- [47] Rollet A-L, Bessada C, Rakhmatoulline A, et al. In situ high temperature NMR and EXAFS experiments in rare-earth fluoride molten salts [J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7(12): 1135-40.
- [48] Vaslow F. Diffraction pattern and structure of molten BeF_2 [Single Bond] LiF solutions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1973, 59(9): 4949.
- [49] Indacochea J, Smith J, Litko K, et al. Corrosion performance of ferrous and refractory metals in molten salts under reducing conditions [J]. J Mater Res, 1999, 14(05): 1990-5.
- [50] Yu J, Zheng R. Laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in China: The challenge and the opportunity [J]. Frontiers of Physics, 2012, 7(6): 647-8.
- [51] Baudelet M, Smith B W. The first years of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(5): 624.
- [52] Wiens R C, Maurice S, Barraclough B, et al. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests [J]. Space Science Reviews, 2012, 170(1-4): 167-227.
- [53] Doucet F R, Lithgow G, Kosierb R, et al. Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(3): 536.
- [54] Anabitarte F, Cobo A, Lopez-Higuera J M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges [J]. ISRN Spectroscopy, 2012, 2012(1-12).
- [55] Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Anal Chem, 2013, 85(2): 640-69.
- [56] Galmed A H, Kassem A K, Von Bergmann H, et al. A study of using femtosecond LIBS in analyzing metallic thin film-semiconductor interface [J]. Applied Physics B, 2010, 102(1): 197-204.

- [57] Kaiser J, Galiová M, Novotný K, et al. Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(1): 67-73.
- [58] Ma Q L, Motto-Ros V, Lei W Q, et al. Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 707-14.
- [59] Caneve L, Diamanti A, Grimaldi F, et al. Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 702-6.
- [60] Staicu A, Apostol I, Pascu A, et al. Laser induced breakdown spectroscopy stratigraphic characterization of multilayered painted surfaces [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74-75(151-5).
- [61] Banaee M, Tavassoli S H. Discrimination of polymers by laser induced breakdown spectroscopy together with the DFA method [J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(6): 759-64.
- [62] Cabalín L M, González A, Ruiz J, et al. Assessment of statistical uncertainty in the quantitative analysis of solid samples in motion using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 680-7.
- [63] Gurell J, Bengtson A, Falkenström M, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74-75(46-50).
- [64] Werheit P, Fricke-Begemann C, Gesing M, et al. Fast single piece identification with a 3D scanning LIBS for aluminium cast and wrought alloys recycling [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2166.
- [65] Gallou G, Sirven J B, Dutouquet C, et al. Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 45(8): 918-26.
- [66] Rai N K, Rai A K, Kumar A, et al. Detection sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy for Cr II in liquid samples [J]. *Applied optics*, 2008, 47(31): G105-G11.
- [67] Arantes de Carvalho G G, Nunes L C, Florêncio de Souza P, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and micronutrients in pharmaceutical tablets [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(6): 803.
- [68] Mukherjee D, Cheng M-D. Characterization of carbon-containing aerosolized drugs using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2008, 62(5): 554-62.
- [69] Yokoyama M, Tourigny M, Moroshima K, et al. A novel rapid quantitative analysis of drug migration on tablets using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chemical and*

- Pharmaceutical Bulletin, 2010, 58(11): 1521-4.
- [70] Michel A P M. Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(3): 185-91.
- [71] Moros J, Laserna J J. New Raman-laser-induced breakdown spectroscopy identity of explosives using parametric data fusion on an integrated sensing platform [J]. Anal Chem, 2011, 83(16): 6275-85.
- [72] Caballón L M, González A, Lazic V, et al. Laser - induced breakdown spectroscopy of metals covered by water droplets [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 74-75(95-102).
- [73] Lee D H, Han S C, Kim T H, et al. Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Anal Chem, 2011, 83(24): 9456-61.
- [74] Almaguer S, Caneve L, Colao F, et al. Laboratory feasibility study of fusion vessel inner wall chemical analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy [J]. Chemical Physics, 2012, 398(228-32).
- [75] Judge E J, Barefield J E, Berg J M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 83-84(28-36).
- [76] Martin M Z, Allman S, Brice D J, et al. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 74-75(177-83).

第 2 章 高温熔盐 LIBS 系统搭建

2.1 前言

熔盐因为低熔点、高沸点、极低蒸汽压、较低的中子俘获截面，且在高辐射条件下熔盐化学稳定性高，与结构材料很好的兼容性，更是因为其高的热传导性，使得它特别适合作为核反应堆的冷却剂和热传介质。除了在核反应堆中的应用，熔盐还广泛应用在反应介质、催化剂中。但熔盐体系的高温、高腐蚀性，导致熔盐直接研究具有一定的困难性，而目前熔盐研究方法主要集中在电化学、光谱、DSC、相图、NMR、XAFS 等技术，分析和监测熔盐与材料的结构与相互作用，为不同金属离子如核燃料裂解产物的回收与分离提供一定的理论依据。对于高温熔盐体系的研究，以美国熔盐研究队伍最为庞大，而且方法也具有多样性。从早期的建立热动力学模型，计算熔盐热动力学性质、粘度、热导电和扩散系数，到现在发展若干电化学、光谱等手段，定性和定量分析熔盐体系。另外法国、俄罗斯、德国、英国、意大利、西班牙等欧洲的发达国家也竞相发展熔盐研究，特别是研究高温熔融盐体系中高放核裂变产物的结构和行为规律。以法国为例，CNRS 发展了原位 NMR 技术研究熔盐高温体系中镧系和锕系金属离子与熔盐的结构和相互作用、配位、有序结构、以及结构随着融化温度、组分浓度、配体平均数的演化关系；还有 UPMC 利用分子动力学模型研究熔盐密度、粘度、导电性等特性。另外日本与韩国在熔盐研究中发展迅速，方法趋于多样化，包括电化学、光谱、相图、XRD。而我国主要是上海应用物理研究所利用同步辐射技术研究熔盐与材料的作用，详细探究熔盐对材料的腐蚀^[1-6]。

我们发展了适合高温熔盐结构研究的原位 LIBS 检测系统，可以进行非接触式远程测量实验，适合熔盐这种高温、高辐射的苛刻环境和条件。

2.2 适合高温熔盐研究的 LIBS 系统

在进行高温熔融 LIBS 系统设计前，进行了前期的摸索。首先，在常温大气环境，搭建了一套简易的 LIBS 系统，并分别对空气、Al、Cu、常温 AlCl_3 溶液进行了 LIBS 测量，结果如图 2.1。发现在空气中，所有这些样品体系的 LIBS 信号分辨率较高。在这里使用 532 nm 波长的激光，会对我们分析的特征信号有一定的掩盖，特别是可见荧光部分，从而给后面的探测和分析带来了一定的困

难。尽管如此，这些成功的实践经验为设计适合高温熔盐检测的 LIBS 系统提供了有益的参考。

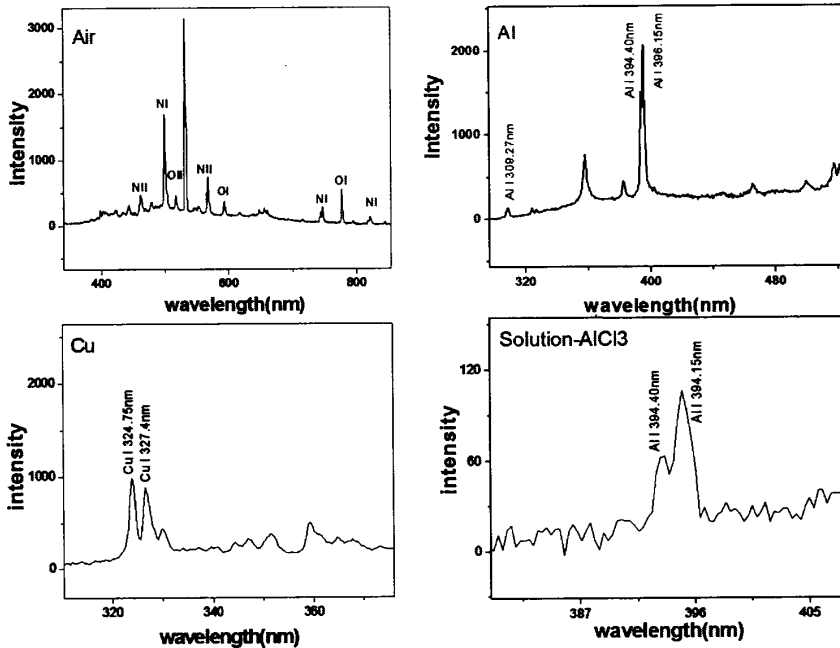


图 2.1 常温固体与溶液体系的 LIBS 谱图

以下就是要设计搭建的、能进行高温熔盐分析的 LIBS 系统原理及结构，如图 2.2、2.3 所示。按照 LIBS 分析高温熔盐的设计要求，设计了 LIBS 系统光路、分光及光纤耦合系统。为了提供高温熔盐体系的无水无氧的稳定环境，使用里面充有 N_2 保护气的手套箱。其中，手套箱能将 O_2 含量及 H_2O 含量控制在 1 ppm 以下，并且能控制里面的保护气体压强，为后续的实验提供了很大的便利。同时，选择使用 1064 nm 激光，避免影响可见区荧光的探测。如图 2.2、2.3 所示，波长为 1064nm 的激光束从激光器中被引出后，经过一个长约 500 mm 的光路；之后利用 Mirror1 和 Mirror2，将光路升高约 700 mm，保证高能脉冲激光被引入手套箱中，而且光路高度的提升也保证了实验参与者不被 1064 nm 脉冲激光照射，确保实验安全性。之后光路再经过一个长约 2900 mm 横向光路，利用 45° 二色相镜 (Dichroic Mirror)，将激光束反射进入手套箱中。激光被引出后，这一部分光路全部被包覆在直径为 29 mm 的不透光的钢管中，保证实验安全性，具体的系统装置可见图 2.3 中。

光路被引入手套箱中，经过 Mirror3 与 Mirror4，将激光束垂直导入到样品的表面上方，再经过一个直径为 50.8 mm，焦距 f 为 200 mm 的平凸透镜，将激光束聚焦；被聚焦的高能脉冲激光束照射到样品表面后，样品表面发生融化、

蒸发、原子化、离子化等一系列非常复杂的物理过程，形成一个包含众多粒子的等离子体。而该等离子体会产生随时间演化的等离子体特征光谱信号。

产生的等离子体信号会有一部分等离子体荧光信号沿原来光路返回到手套箱的上方，透射经过上方的二色相镜；这部分荧光信号被耦合透镜耦合收集引入光纤中。等离子体特征信号被进一步收集进入光谱仪、CCD 等探测仪器中，等待更进一步探测与分析。

经过上述改造的 LIBS 系统，是样品表面组成与含量分析中非常有效的、实时、原位、远距离分析手段；同时与手套箱连用，保证了可以进行高温熔盐体系中过渡金属离子、镧系金属离子的定量分析，为原位研究熔盐对金属材料的腐蚀研究提供了一种可能。

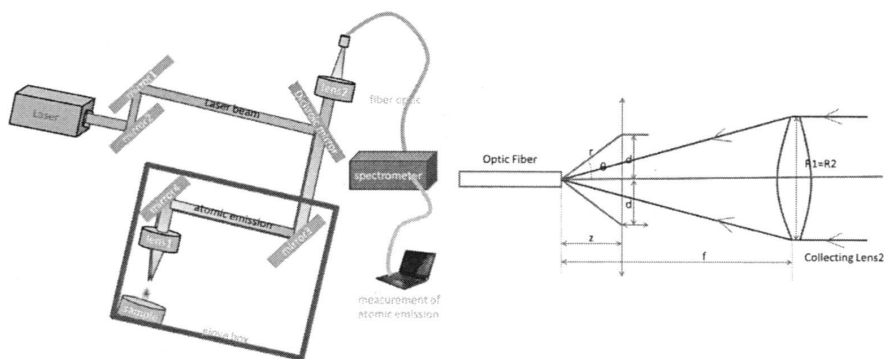


图 2.2 左图，LIBS 系统的光路图；右图，LIBS 系统的光纤耦合光路。

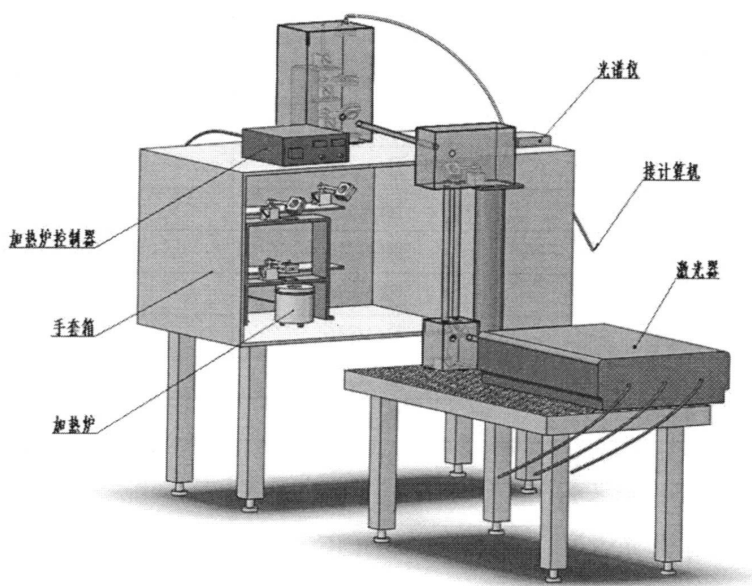


图 2.3 LIBS 系统的装置图。

在上述搭建的 LIBS 系统中, 选择一定尺寸的光学部件、或产品, 其中收集透镜、聚焦透镜的选择尺寸根据以下公式决定:

$$NA = \sin\theta = \frac{d}{\sqrt{z^2 + d^2}} \quad (2.1)$$

$$\tan\theta \geq \frac{R1}{2f} \quad (2.2)$$

在该 LIBS 系统中使用一个二色相镜部件, 尺寸为 $\Phi=50.8\text{mm}$, 由于是 45° 放置, 得到光路有效孔径为 36mm , 所以收集透镜 Lens2 和聚焦透镜 Lens1 的直径必须大于 36mm , 这里我们选取收集透镜 Lens2 的直径为 50.8mm 。为了收集返回光路中的荧光光谱, 这里使用海洋光学 (Ocean Optics) 公司数值孔径 $NA=0.22$ 的光纤, 根据公式 (2.1) 与 (2.2) 可以得到收集透镜 Lens2 的焦距最小值为 110mm , 这里我们选取 125mm , 且同时选取聚焦透镜 Lens1 的焦距为 200mm 。介质膜反射镜 Mirror1, Mirror2, Mirror3, Mirror4 和光学窗口的尺寸全部选择 $\Phi=50\text{mm}$, 详细的部件尺寸见表 2.1。

表 2.1 光路各个配件

配件名称	公司	规格 (mm)
二色相镜 (45°)	THORLABS	$\Phi 50.8, d5$
N-BK7 平凸透镜 (LA1979)	THORLABS	$f200, \Phi 50.8, d_{\max}=6.2, d_{\min}=3.0$
N-BK7 双凸透镜 (LB1106)	THORLABS	$f125, \Phi 50.8, d_{\max}=8.1, d_{\min}=3.0$
紫外熔融石英标准精度平面窗口	BOCIC	$\Phi 50.8, d12$
加强铝反射镜反射镜	BOCIC	$\Phi 50$
MB105 磁性底座	BOCIC	
MB104 磁性底座	BOCIC	
SP102 接杆	BOCIC	50mm
SP103 接杆	BOCIC	75mm
SP104 接杆	BOCIC	100mm
SP105 接杆	BOCIC	150mm
SP106 接杆	BOCIC	200mm
CPA101 交叉形杆架 CROSS	BOCIC	
PFC101 精密光纤耦合器	BOCIC	
OM106B 反射/分光镜架	BOCIC	$\Phi_A=50.8, \text{夹持直径}$

说明: Φ : 镜子的直径, d : 镜子厚度 (其中 d_{\max} : 透镜边缘厚度, d_{\min} : 透镜中心厚度), f : 透镜焦距。

2.3 LIBS 系统主要部件

设计使用的 LIBS 系统主要部件有如表 2.2: 1) 石墨坩埚加热炉, 由沈阳慧宇真空技术公司提供, 作用是给熔盐样品体系加热, 设计的额定温度为 1000° C; 2) 手套箱及气体净化系统, 由 MIKROUNA 公司提供, 主要作用是给熔盐样品体系提供无水无氧的实验环境; 3) 光谱仪, 是由海洋光学公司提供, 型号为 HR4000, 作用是探测和分析高温熔盐样品体系 LIBS 溅射后的荧光特征信号; 4) 脉冲式 YAG 激光器由 Spectra-Physics 公司提供, 作用是给 LIBS 系统提供高能脉冲式激光, 可提供的激光波长为 1064 nm、532 nm、233 nm。下面是各个部件的详细参数。

表 2.2 设计的高温熔盐用 LIBS 系统各部件型号。

系统型号	石墨坩埚加热炉 (控制设备)	手套箱及气体净化系统	光谱仪	脉冲式 YAG 激光系统
公司	沈阳慧宇真空技术公司	MIKROUNA 公司	海洋光学	Spectra-Physics(Newport)
型号	KSY-2-12A	Universal (1500/750/900)	HR4000	POR-230-10

2.3.1 石墨坩埚加热炉

KSY 石墨坩埚式电阻炉: 该加热炉是由沈阳慧宇真空技术公司提供, 可以给实验室、大专院校、科研单位做化学分析、物理测定、及热电偶鉴定加热时使用。其中该系列电阻炉需要与 KSW 型温度控制器, 镍铬-镍硅型热电偶配套使用, 可以对炉膛内温度进行测量、显示、控制, 使得炉膛内温度自动保持恒温。

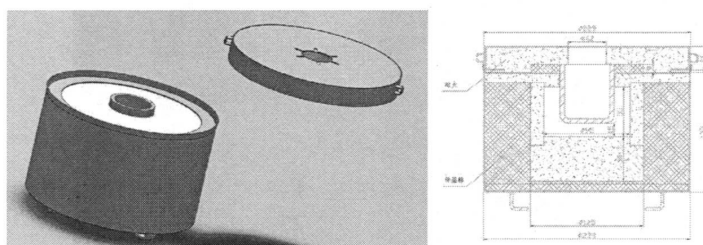


图 2.4 石墨坩埚加热炉。

表 2.3 以下是 KSY 石墨坩埚加热炉的参数:

型号	额定功率(KW)	额定电压(V)	相数	额定温度(°C)	炉膛尺寸(mm)直径 X 高	外形尺寸(mm)直径 X 高	配套控制器型号
KSY-2-12A	2	220	单	1000	Φ100*55	Φ230*140	KSW

其中该电炉的外壳由钢板焊接而成，炉膛采用碳化硅或与高铝耐火等材料制成的圆盘型的热丝材料为铁铬铝合金丝 0CR25AL15，1200°C 0C221AL6NB。电热丝盘绕在炉膛外圆槽内，炉膛与炉壳之间填充有绝缘保温材料。另外，炉盖中间留有一个热电偶，炉门上安装有一个可以开启的炉盖，炉壳下面安装有一个接线盒，用途主要是连接控制器到电炉的工作电源。在电炉安装第一次，或者是长时间后再进行高温熔盐实验前，都必须要进行一次高温烘炉干燥。烘炉干燥步骤如下：先加热至温度 200 °C，进行维持 4 小时干燥，同时打开炉门排气；之后再加热至 400 °C，进行维持 2 小时干燥，最后关闭炉门，加热至 800 °C，进行维持 2 小时干燥。所以，进行一次烘炉干燥过程持续时间为 8 小时。

该电炉外形尺寸是专门为安装于手套箱内而设计的。同时，为了适应长期在手套箱内使用，特别设计了水冷外壳以屏蔽电炉对外的热辐射，保证手套箱内气体温度维持在适当的范围。选用耐腐蚀的高纯石墨坩埚作为加热容器，适应高温熔盐研究的耐腐蚀要求。

2.3.2 手套箱及气体净化系统：

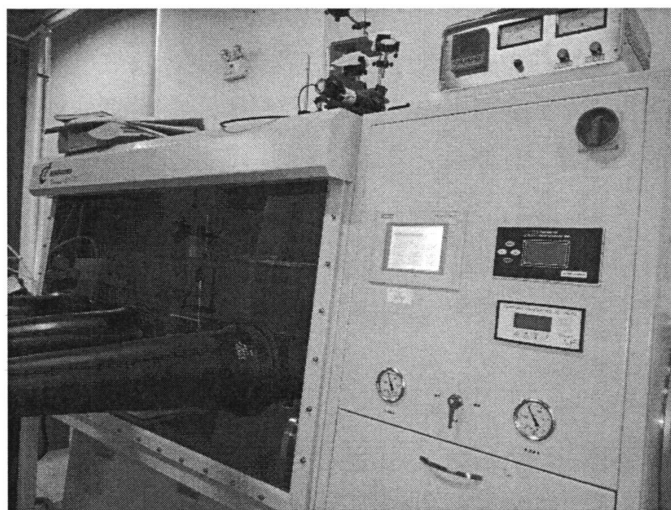


图 2.5 Mikrouna 公司的 Universal (1500/750/900) 手套箱及气体净化系统。

选择 Universal (1500/750/900) 系统，由米开罗那(中国)有限公司提供的，

这套系统可以实现无水无氧的实验环境。主要是将 N_2 气，或 Ar 气等高纯惰性气体充入手套箱中，置换其中的空气，获得纯净 N_2 保护气的样品环境。除了空气外，还必须将水分、氧气、有机气体清除，获得一个水氧含量小于 1 ppm 的环境，给高温熔盐在线实验提供安全保证。该手套箱及净化系统在工作过程中可调压力范围为 -10 mbar 到 10 mbar，其中还可以利用专用踏板实时调节手套箱内的压力。整个手套箱除了箱体外，还包括真空机械泵、可调压力踏板、以及高致密手套、高纯 N_2 (Ar) 气体、再生进化柱、循环风机、氧含量分析仪及水含量分析仪等配套设备。

2.3.3 光谱仪

在我们搭建的 LIBS 系统中使用的光谱仪，为海洋光学 (Ocean Optics) 公司提供的 HR4000 型高分辨光谱仪，主要作用是收集 LIBS 系统溅射出的等离子体信号，获得不同波长下的等离子体光谱信号。该光谱仪是主要包括，准直镜、聚焦镜、光栅、3648 像素的线阵 CCD 探测器的光学系统。其中该光谱仪的荧光收集范围为 200-1100 nm，光学分辨可达 0.02 nm，积分时间范围为 3.8 ms 至 10 s。该光谱仪与 CCD 各部件的原理图及实物照片如图 2.6 所示。光谱仪主要参数见表 2.4、2.5。

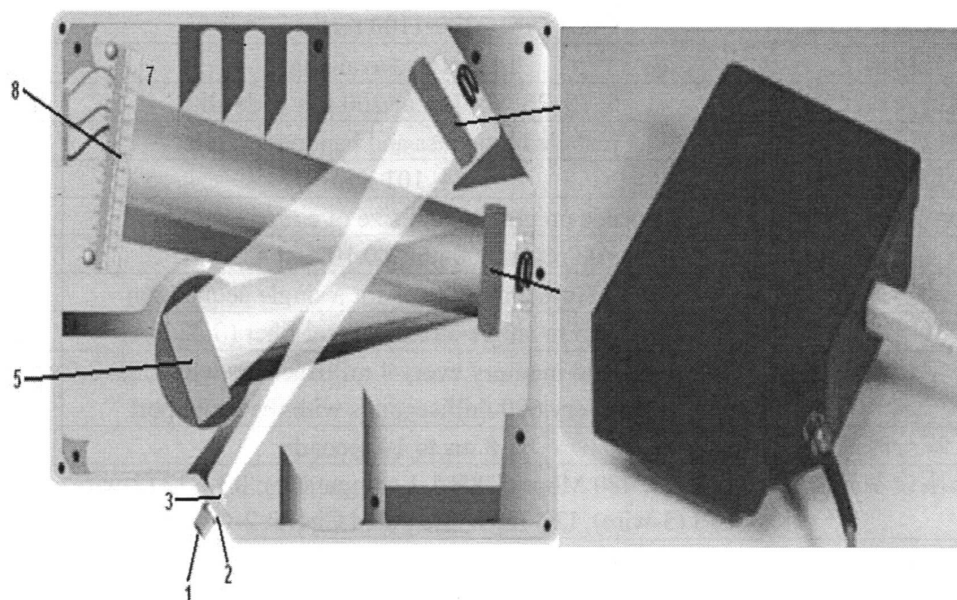


图 2.6 光谱仪各参数：海洋光学 HR4000 光谱仪组成部件：其中 1. SMA 光纤接口，2. 入射狭缝，3. 入射光滤波片，4. 准直镜，5. 对称交差 Czerny-Turner 光栅，6. 聚焦镜，7. L2 探测收集镜，8. CCD 探测器。

表 2.4 海洋光谱仪 HR4000 中 CCD 参数

参数名称	参数值
探测器种类	Toshiba TCD1304AP linear CCD array
像素	3648 pixels
灵敏度	100 photons per count at 800 nm
像素大小	8 μm x 200 μm
像素阱深	-100,000 electrons
信噪比	300 : 1 (at full signal)
A/D 分辨率	14 bit
黑暗噪声	8 RMS counts
校正后线性度	> 99.8%
最大像素响应率	Rate at which pixels are digitized is 1 MHz

表 2.5 光谱仪 HR4000 参数细节

参数名称	参数值
三维尺寸	148.6 mm x 104.8 mm x 45.1 mm
重量	570 g
功率值	450 mA @ 5 VDC
探测器种类	3648-element linear silicon CCD array
探测波长范围	200-1100 nm
光栅刻度	14 gratings available
狭缝入口尺寸	5, 10, 25, 50, 100 or 200 μm wide slits
级联选择滤波片	Installed longpass and bandpass filters
聚焦长度	f/4, 101 mm
光学分辨率	Depends on grating and size of entrance aperture
杂散光	<0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm
动力范围	2 x 10 ⁹ (system); 2000:1 for a single acquisition
光纤转接头	SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
数字传输速度	Full scans into memory every 4 milliseconds with USB 2.0 port, every 600 milliseconds with the serial port
积分时间	3.8 ms to 10 seconds
外围设备界面	USB 2.0, 480 Mbps (USB 1.1 compatible); RS-232 (2-wire); SPI (3-wire); I2C Inter-Integrated Circuit 2-wire serial bus
Operating systems: USB Port Serial Port	Windows 7/Vista/XP, Mac OS X, and Linux Any 32-bit Windows operating system
Onboard GPIO	10 user-programmable digital I/Os
Analog channels	One 13-bit analog input and one 9-bit analog output

2.3.4 脉冲激光器

LIBS 系统中使用的是由 Spectra-Physics 公司提供的高能脉冲激光器，型号为 PRO-230-10，该激光器可以提供 ns 脉冲宽度的高能脉冲，并且在各次的实验过程都可以保持稳定的激光脉冲波长和功率密度。该激光器是一种 Nd: YAG 型激光器，能稳定提供 1064 nm、532 nm 波长的脉冲激光。表 2.6 列举了该激光器提供不同的脉冲激光能量。

表 2.6 脉冲式 Nd:YAG 激光器额定脉冲激光能量具体值：

PRO-230-10(重复频率为 10 Hz)					
波长 (nm)	1064	532	355	355	266
能量 (mJ/P)	1250	650	375	400	130

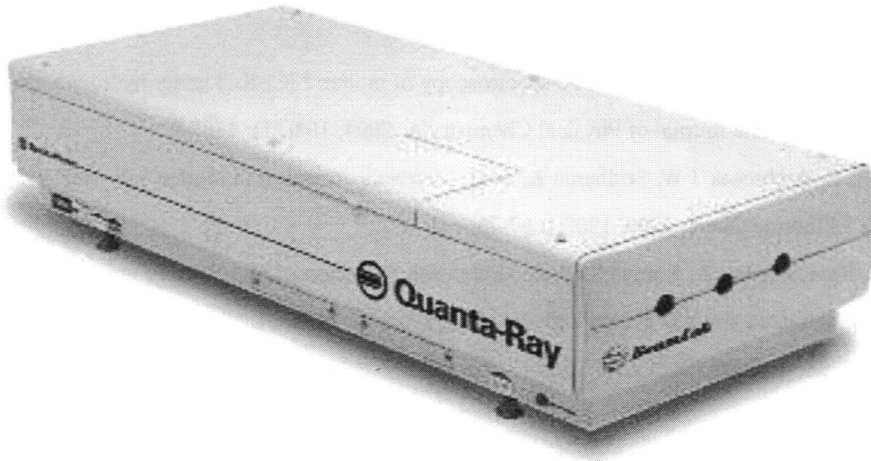


图 2.7 PRO-230-10 型脉冲式激光器

参考文献

- [1] Bessada C, Rollet A-L, Rakhmatullin A, et al. In situ NMR approach of the local structure of molten materials at high temperature [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9(3-4): 374-80.
- [2] Hanson C, Phongikaroon S, Scott J R. Temperature effect on laser-induced breakdown spectroscopy spectra of molten and solid salts [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 97(79-85).
- [3] Hoover R O, Shaltry M R, Martin S, et al. Electrochemical studies and analysis of 1–10wt% UCl₃ concentrations in molten LiCl–KCl eutectic [J]. *J Nucl Mater*, 2014, 452(1-3): 389-96.
- [4] Nakajima H, Nohira T, Ito Y. Infrared spectroscopy of molten LiCl-KCl under hydrogen gas atmosphere [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(21): 4567-9.
- [5] Olson L C, Ambrosek J W, Sridharan K, et al. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt [J]. *J Fluorine Chem*, 2009, 130(1): 67-73.
- [6] Sure J, Ravi Shankar A, Ramya S, et al. Molten salt corrosion of high density graphite and partially stabilized zirconia coated high density graphite in molten LiCl–KCl salt [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(4): 2803-12

第 3 章 LIBS 系统研究高温熔盐

3.1 前言

熔盐的高温、高腐蚀特性是未来先进反应堆-熔盐反应堆中必须面对的重大技术挑战之一。也正是因为熔盐上述特性，使得对熔盐体系的原位测量或定量分析极为困难，从而给熔盐的物理、或化学过程研究带来巨大的挑战^[1-15]。为了应对上述问题，针对熔盐体系的原位定性、定量分析技术正在不断发展、完善之中。上一章我们建立的 LIBS 检测方法，特别适合原位、定量分析高温熔盐体系中金属离子含量，进而分析熔盐体系对金属材料的腐蚀情况。

在进行 LIBS 定量分析前，必须要深入了解影响 LIBS 光谱信号的装置参数、实验条件，有助于获取准确、可靠的定标曲线。本章将详细介绍手套箱内的压强、激光脉冲能量、熔盐体系的温度对 LIBS 光谱信号的影响。然后探究利用 LIBS 定量分析高温熔盐金属离子的含量，完成金属离子特征谱线强度与浓度相关的定标曲线。设计的 LIBS 系统可以用于研究高温熔盐对金属材料表面的腐蚀，在线监测结构材料在高温熔盐作用下实时状态、性能，保证结构材料安全、可靠运行。

3.2 熔盐样品准备及光谱数据采集

所有熔盐样品准备都是在充有 N₂ 保护气体的手套箱中完成的，并且在进行高温熔盐 LIBS 溅射实验前，做如下熔盐样品准备。先计算实验所需的盐样品质量，并准确称量；获取实验所需的盐样品后，将该盐样品加入至石墨坩埚中并放置至加热电炉中；通过加热炉将盐样品加热至熔点 100° C 之上，并维持约 20 分钟，待熔盐样品充分混合均匀；再关闭石墨坩埚加热炉，待熔盐样品自然冷却至室温，即获取所需均匀的盐样品体系。实验所使用的主要试剂及其来源如下表 3.1。

在进行 LIBS 溅射分析时，利用了海洋光学的小型光纤光谱仪 HR4000 自带的数据采集与分析软件 Spectrasuite，并且设置 LIBS 溅射实验的单点积分时间为 100 ms。

表 3.1 实验主要试剂

试剂	纯度	生产厂家
氯化锂 (LiCl)	分析纯	安耐吉化学
氯化钾 (KCl)	分析纯	安耐吉化学
氯化亚锰 (MnCl ₂)	分析纯	安耐吉化学
氯化铯 (CsCl ₂)	分析纯	安耐吉化学

3.3 高温熔盐 LIBS 信号影响因素

LIBS 溅射产生的等离子体拥有复杂的物理演化过程,其产生的元素特征信号不仅受到样品体系的基质效应、自吸收效应的影响,而且还受到搭建的 LIBS 系统的装置参数、条件、以及实验参数的影响。这一节将探讨搭建的 LIBS 系统参数、实验参数,对样品体系的 LIBS 光谱的影响,其中包括有手套箱内的气体压强、激光脉冲能量、高温熔盐体系的温度。样品准备、Cu 片与高温熔盐实验都是在充有 N₂ 保护气体的手套箱内完成的,并且原位、实时测量不同气体压强、激光脉冲能量、高温熔盐体系温度下对样品体系的 LIBS 信号的影响;这些尝试对于后面通过 LIBS 分析高温熔盐中金属离子的含量有一定的指导意义。下面本章几个小节具体介绍各个不同影响因素对 LIBS 信号影响。

3.3.1 手套箱内气体压强对 LIBS 信号影响

各不同样品体系 LIBS 溅射都是在 N₂ 保护的环境中测得,而通过之前搭建的 LIBS 系统,对 N₂ 保护气体溅射,发现 N₂ 保护气体的特征谱线比较明显,会对后面进行熔盐光谱数据会产生一定的影响;如图 3.1 左图中的 N₂ 特征谱线,是在激光脉冲能量为 1.627w,气体压强为-5 mbar 测量得到的。因此在进行如下的 LIBS 溅射实验必须要探究 N₂ 保护气体的压强对 LIBS 信号的影响,从而指导后面实验获取最佳的 LIBS 光谱信息。详细研究手套箱内的气体压强对高温熔盐 LIBS 信号的影响结果,首先尝试了一个纯的 Cu 片,通过该 Cu 片的 LIBS 溅射,获取如图 3.1 中的右图谱线;通过文献查阅发现单一 Cu 元素的特征峰位于 510.78 nm、521.98 nm 处,而图中很明显的观察到该特征峰位。

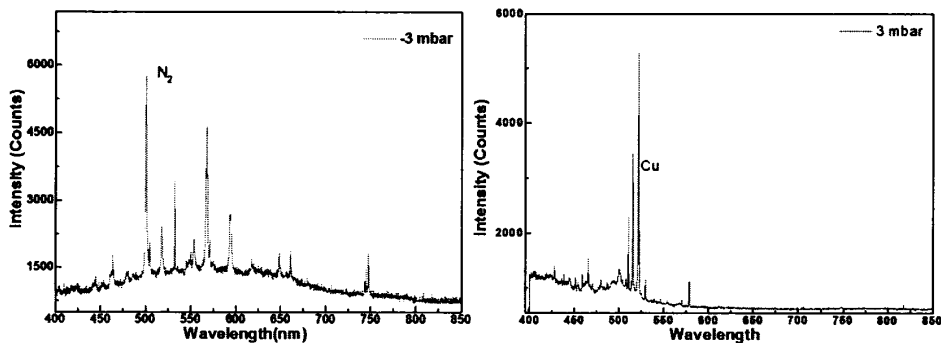


图 3.1 左图, N₂ 在激光脉冲能量为 1.627 w, N₂ 气压为 -5 mbar 时的 LIBS 击穿信号; 右图, Cu 片在 3 mbar 时的 LIBS 信号谱图。

在分析不同气体压强对 Cu 特征信号的影响结果前, 可以从公式 3.1, 以及图 3.2 计算得到特征信号强度:

$$Peak\ Signal = Peak\ Area - Background\ Area \quad (3.1)$$

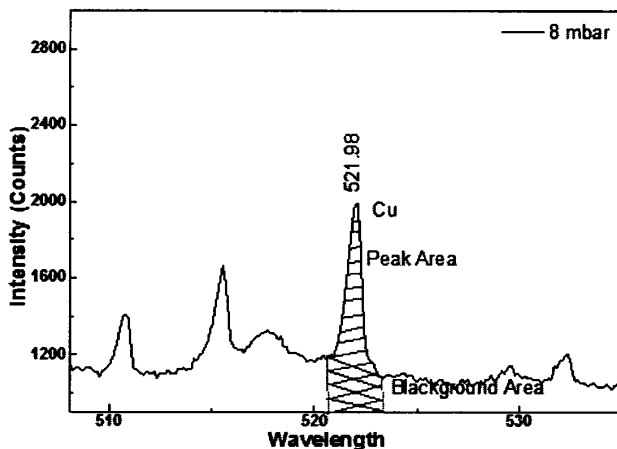


图 3.2 Cu 片 LIBS 光谱信号是在 N₂ 气压为 8 mbar 下测量得到。

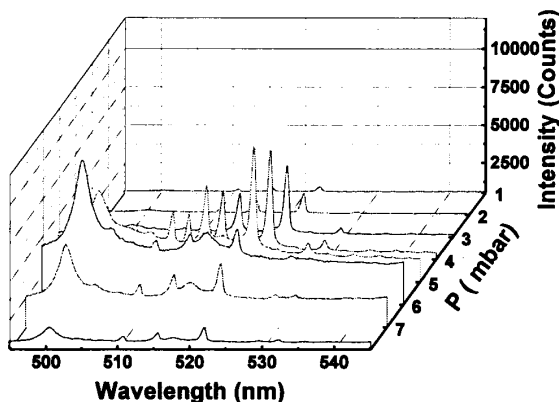


图 3.3 单一成分 Cu 片击穿 LIBS 信号随手套箱内 N₂ 气体压强的变化。

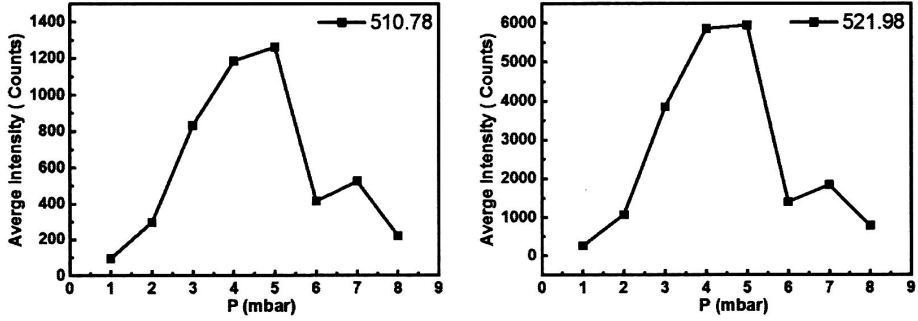


图 3.4 Cu 样品 LIBS 信号特征峰 51.78 nm、521.98 nm 强度随压强的变化关系。

之后在不同压强下，对 Cu 片进行 LIBS 溅射，获取如图 3.3 的 LIBS 特征信号后，利用 Origin 软件，根据公式 3.1，积分计算得到 1 至 8 mbar 的压强下，51.78 nm、521.98 nm 特征峰位处峰强的变化关系，如图 3.4 中。由图可见，特征谱线强度受到气体压强的一定影响。当调节从 8mbar 调节到 4 mbar 的时，特征谱线强度在迅速增加，但是当继续降低压强的时候，例如从 4 mbar 调节至 1 mbar，特征谱线强度反而再降低。发现气体压强会对 Cu 样品 LIBS 溅射信号产生一定影响，设想接下来的盐样品 LIBS 溅射，是否拥有同样类似的规律呢？

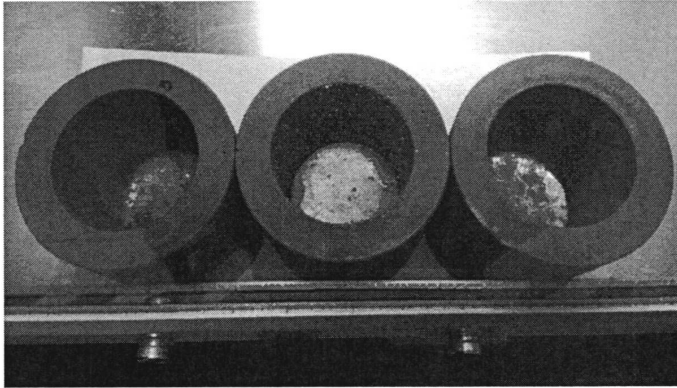


图 3.5 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系在石墨坩埚中融化状态中，经过 LIBS 溅射后，自然冷却后的结果。

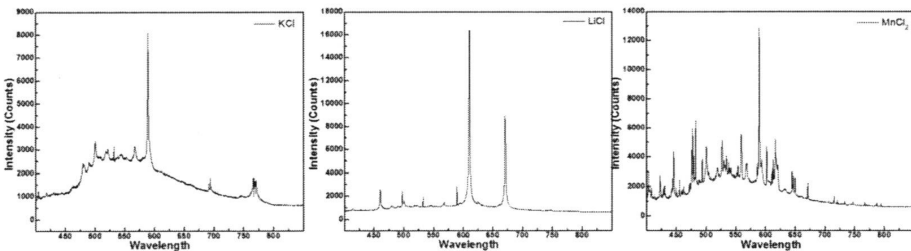


图 3.6 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系在石墨坩埚中融化后，LIBS 溅射谱图。

然后进行如下的实验：分别对不同的盐样品体系进行 LIBS 溅射，如图 3.5、

3.6 是 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系被 LIBS 溅射后的表面情况和 LIBS 烧蚀谱图。其中图 3.6 中, KCl 特征谱线信号较弱, 而噪声信号较强; LiCl 的体系不仅特征峰位谱线尖锐, 而且不受背景噪声信号的影响; 另外对 MnCl₂ 体系的 LIBS 溅射, 由于是重金属元素, 特征谱线丰富、明显、而且尖锐。总之, 对于单一成分的 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系的 LIBS 溅射信号较明显, 所以对后面的熔盐 LIBS 定量分析实验非常有利。在这里分别对 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系的 LIBS 溅射光谱进行光谱数据对比、查阅文献, 判断得到各个不同金属离子的特征谱线峰位。其中⁶⁴KCl 的 KI 离子的特征峰位为 694.31 nm、691.62 nm, LiCl 的 LiI 离子特征峰位为 497.42 nm、671.10 nm, 另外 MnCl₂ 体系的 MnI 元素的特征峰位为 482.41 nm、476.32 nm、403.21 nm。

与 Cu 样品体系 LIBS 溅射实验类似, 分别在不同的压强下, 对 KCl 体系进行 LIBS 烧蚀, 获取如图 3.7 中的 LIBS 信号的变化曲线。之后分别对各个不同压强下的特征峰位峰强进行 Origin 积分计算统计, 得到如图 3.8 所示的光谱数据变化曲线; KCl 体系的不同压强下的峰强规律与 Cu 样品的类似, 在压强从 0 mbar 降至 -4 mbar 过程中, 峰强在逐步增加, 当压强继续从 -4 mbar 降至 -7 mbar 时, 峰强反而降低。

经过仔细分析, 发现这个问题可能与之前设计的光路有关, 特别是跟手套箱内的光路相关。当压强再继续降低的过程中, 光路会发生一定的偏移, 即导致激光聚焦的位置会移动, 从而会降低激光聚焦效率, 同时也会导致光谱收集的效率下降, 获取的特征信号较弱。根据该 KCl 体系的不同压强下的特征谱线峰强的规律, 在特征信号强度最强时的压强, 进一步调试 LIBS 装置参数, 获得更为明显的 LIBS 特征信号。所以手套箱内的压强对不同的样品体系产生相似的类似规律, 对于后面的实验具有一定的指导意义, 所以后面的实验尽量调节合适的压强大小, 保证后面获取良好的 LIBS 信号。

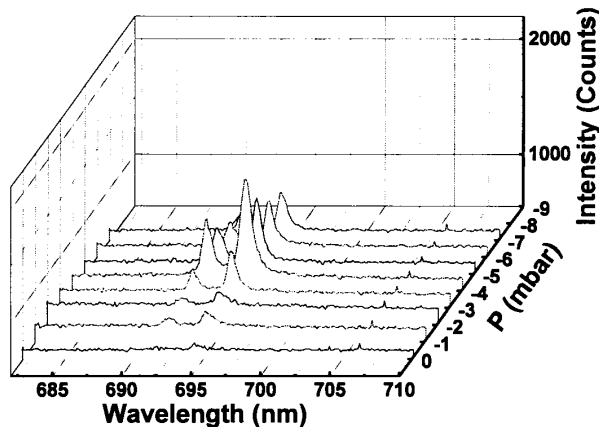


图 3.7 单一成分 KCl 融化状态下, 不同压强中的 LIBS 谱图。

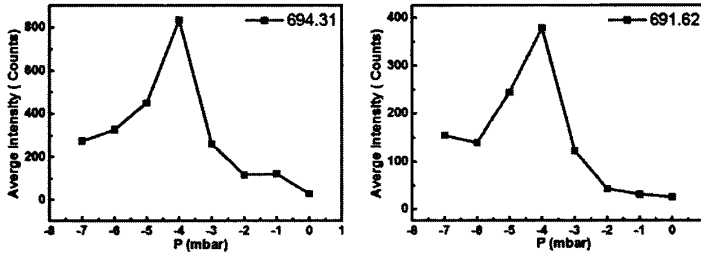


图 3.8 KCl 的熔点在 850°C 左右，特征信号在 694.31 nm、691.62 nm 处的强度随压强的变化关系。

3.3.2 激光脉冲能量对 LIBS 信号影响

激光脉冲能量的强弱，会影响获取的 LIBS 溅射后产生的等离子体的结构、组成。探究激光脉冲能量与 LIBS 信号的关系，对后面 LIBS 定量分析具有重要的指导意义。分别研究 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系中，激光功率对最后的 LIBS 信号的影响。在不同激光脉冲功率下，分别对各个不同盐体系进行 LIBS 烧蚀，获取了如图 3.9 左图、3.10、3.12 左图的 LIBS 光谱信号，然后对不同特征峰位峰强进行 Origin 积分统计，获得不同激光脉冲功率下的特征峰强曲线，如图 3.9 右图、3.11、3.12 右图。分析发现激光脉冲能量对产生 LIBS 光谱信号影响较大，特别是当能量达到 1.6 或 1.8 w 的时候，特征峰强是功率为 1 w 的 10 倍，所以后面的实验尽量保证激光脉冲功率较高，但又不影响激光器寿命，所以后面的实验激光脉冲能量可以设置为 1.6 w 较为合适，保证后面的 LIBS 光谱信号较为明显。

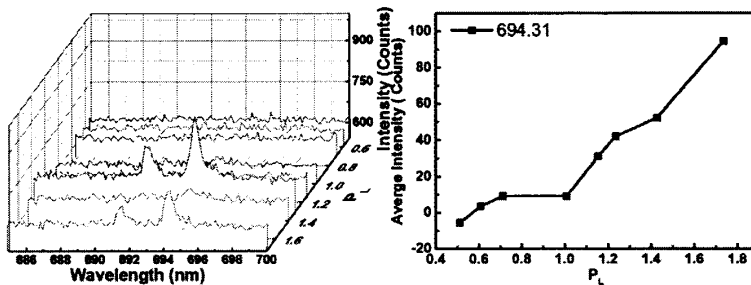


图 3.9 左图，KCl 在 N₂ 气压为 -5 mbar 处，温度为 850°C 时，LIBS 信号随激光脉冲能量的变化关系；右图，特征信号在 694.31 nm 处强度随激光脉冲能量的变化。

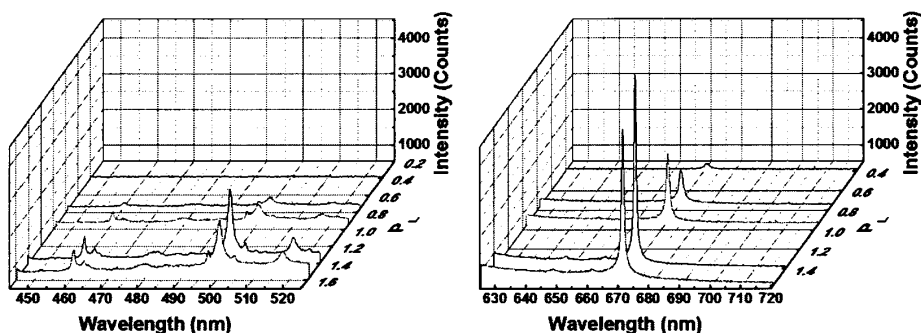


图 3.10 LiCl 体系的 LIBS 光谱信号随激光脉冲能量的变化关系。

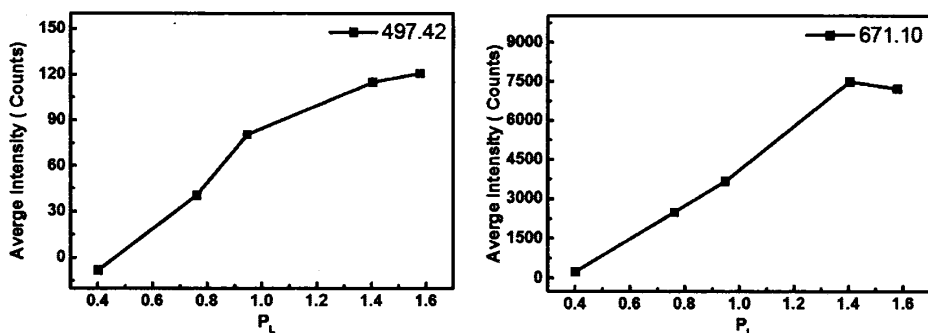


图 3.11 LiCl 在 N_2 气压为-5mbar 处，温度为 $500^\circ C$ 时候，LIBS 特征信号强度随激光脉冲能量的变化曲线。

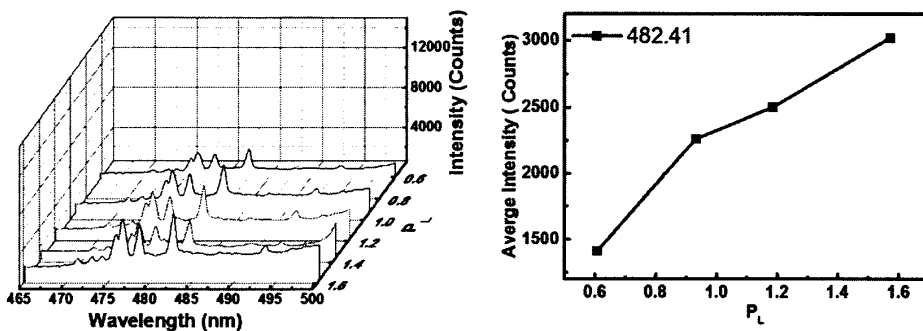


图 3.12 单一成分 $MnCl_2$ 在温度为 $550^\circ C$ ， N_2 气压为-3 mbar 下，LIBS 信号强度随激光脉冲能量的变化关系。

3.3.3 熔盐温度对 LIBS 信号影响

高温熔盐体系的温度不仅会影响熔盐体系的相行为、结构，也会对手套箱内的气体环境产生一定的影响。因此高温熔盐温度会影响最后获得的 LIBS 光谱信号，直接决定获得的 LIBS 定量分析结果的好坏。而且后面要探究高温熔盐金属离子的含量，就不得不面对这个因素，接下来将详细探讨高温熔盐体系

的温度对 LIBS 光谱信号的影响。分别对 KCl、LiCl、MnCl₂ 体系在升温过程中进行 LIBS 溅射，在 LIBS 溅射过程中，尽量保证熔盐温度稳定，且分别对同一个温度点做多次重复实验，获取如图 3.13 上图、3.14、3.16 左图的 LIBS 光谱信号；之后分别对各个不同的样品体系做出峰强积分统计，获取如图 3.13 下图、3.15、3.16 右图的峰强的变化曲线。

峰位强度积分统计后的曲线分析，如图 3.13 下图、3.15、3.16 右图，对 KCl 体系，当温度升至 900° C，峰强只有未融化之前的十分之一，而 LiCl、MnCl₂ 体系具有相似的规律；所有体系在温度升高的过程中，特征峰位峰强都有一个很明显的降低过程，所以对后面的定量分析产生较大的影响，从而导致后面分析结果的不确定性。经过推测分析可能是由于以下几个因素导致的，1)：将温度加热到融化状态下，熔融体系的相态发生变化；2)：熔盐体系其实也跟液体体系相似的规律，当利用高能脉冲激光聚焦在熔盐体系的表面，聚焦后，就会发生很明显的激波，导致需要观测的特征信号产生一个很明显的淬灭现象，从而导致后面观测的熔盐体系特征峰位峰强降低；3)：熔盐体系的表面被 LIBS 溅射后，熔盐体系中的熔盐颗粒，会随着气流，附着在聚焦透镜的表面，导致最后收集的 LIBS 信号强度有一定的下降。

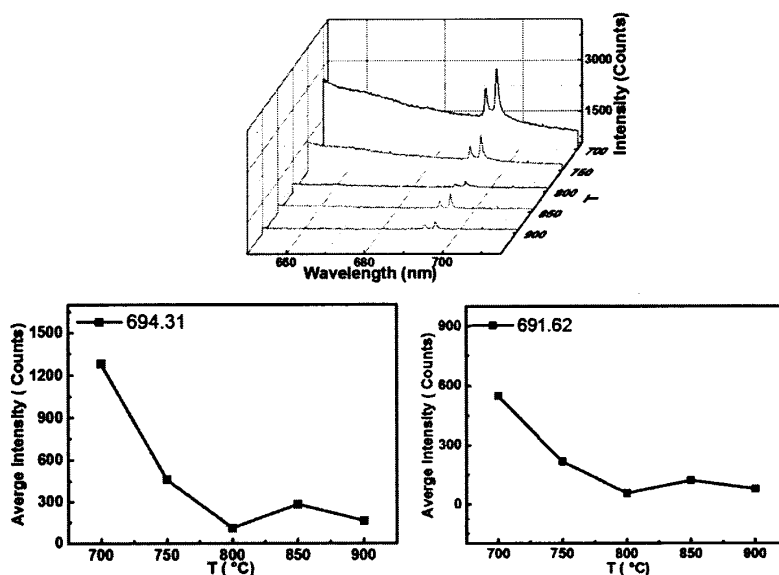


图 3.13 KCl 在 N₂ 气压为 -6 mbar，激光能量为 1.627 w 下，KCl 在升温过程中 LIBS 信号随着温度的变化曲线。

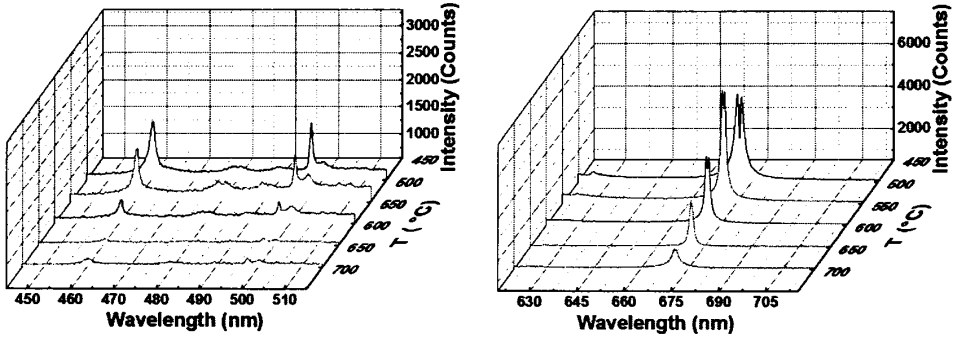


图 3.14 单一成分 LiCl 在升温过程中 LIBS 溅射谱图。

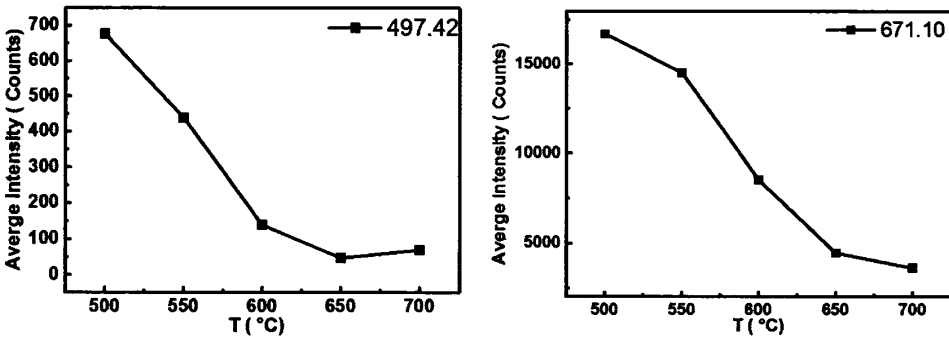


图 3.15 LiCl 的熔点在 650°C 左右，特征信号在 497.42nm、671.10nm 处强度随温度变化关系。

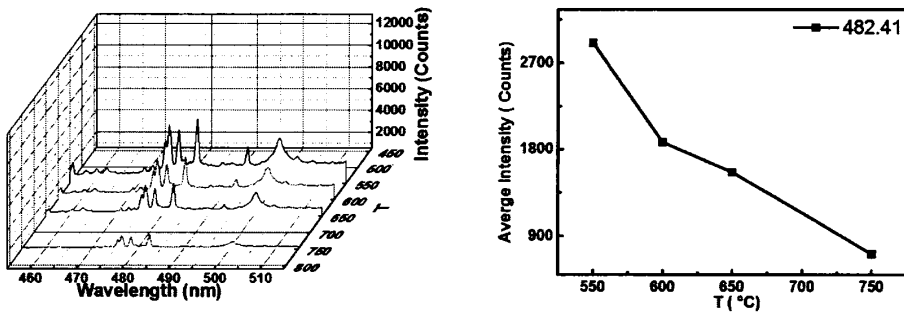


图 3.16 单一成分 $MnCl_2$ 在升温过程中的 LIBS 谱图， $MnCl_2$ 的熔点在 700°左右，特征峰位位于 482.41 nm、476.32 nm、403.21 nm 处。 $MnCl_2$ 体系在激光能量为 1.283 w， N_2 气压为 -3 mbar 下，LIBS 信号强度随温度变化趋势。

对于单一成分的 KCl、LiCl、 $MnCl_2$ 体系的特征峰位强度随熔盐温度的升高而降低，对于混合体系的金属离子是否拥有相似的规律呢？这里我们设计如下实验，选取 KCl-LiCl 体系为溶剂，摩尔比为 44: 56^[6,13]，混合体系的熔点约 350° C，以及含有过渡金属 Mn 的 $MnCl_2$ 为溶质，将少量 $MnCl_2$ 溶质掺入该混

合体系。为做一组对比试验，准备两份 20 g 的 KCl-LiCl 混合体系，其中一份不加入 MnCl_2 溶质，另外一份加入少量含量为 9.13% 的 MnCl_2 ，即 MnCl_2 -KCl-LiCl 体系；之后分别对该两组样品体系分别进行 LIBS 溅射实验，获取如图 3.17 的 LIBS 光谱信号图。两组 LIBS 溅射实验，都是在激光能量为 1.278 w，气体压强为 -7 mbar 下测量得到的。从如图 3.17，即在加入 MnCl_2 一组的 LIBS 谱图中，出现很明显的 Mn 元素的特征谱线峰。

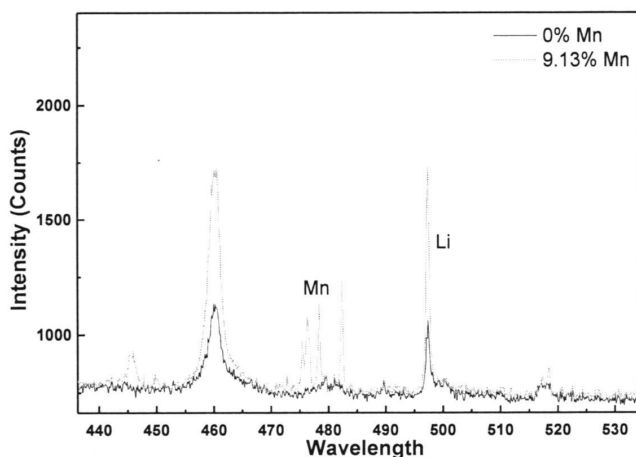


图 3.17 LiCl, KCl 混合体系中掺入一定含量的 MnCl_2 ，即 MnCl_2 -KCl-LiCl 体系，在熔融状态中 LIBS 谱图。其中 LiCl, KCl 的摩尔比为 56:44，LiCl-KCl 混合体系的熔点在 350°C 。图中为温度为 600°C ，激光器的能量为 1.278w，气压为 -7 mbar 的混合体系的 LIBS 谱图。

上述实验后，然后准备对加入含量为 9.13 % 的 MnCl_2 混合体系进行升温 LIBS 烧蚀；分别对不同温度下，该混合体系进行 LIBS 溅射，得到如图 3.18 的 LIBS 特征谱图；然后分别在不同温度下，对 Mn 元素的 482.41 nm、476.32 nm、403.21 nm 特征峰位峰强，进行积分统计得到如图 3.19 的峰位强度统计的结果。发现该混合体系的 Mn 的特征峰位强度并没有单一成分的 MnCl_2 体系的特征峰位强度强，这对后面的熔融体系中的金属离子的定量分析非常不利。但是该混合体系的 Mn 元素的特征峰位强度随温度的变化规律，与单一成分的 MnCl_2 体系的规律类似，也是随熔盐体系的温度升高而降低。因此后面必须设法控制熔盐温度对 LIBS 光谱信号的影响。

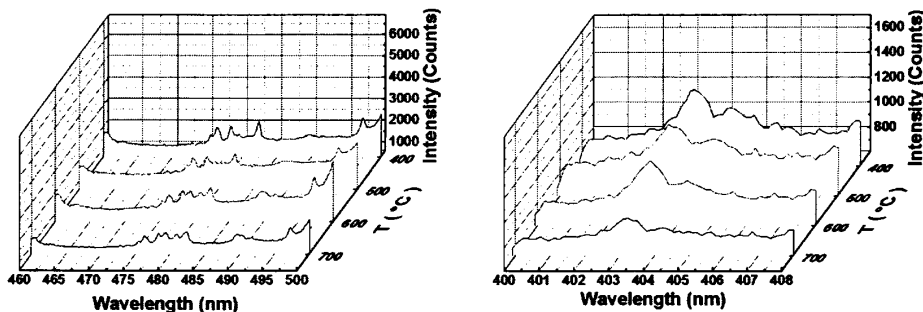


图 3.18 MnCl₂-KCl-LiCl 体系在 N₂ 的气压为-5mbar, 激光能量为 1.271w 下, LIBS 谱图信号。

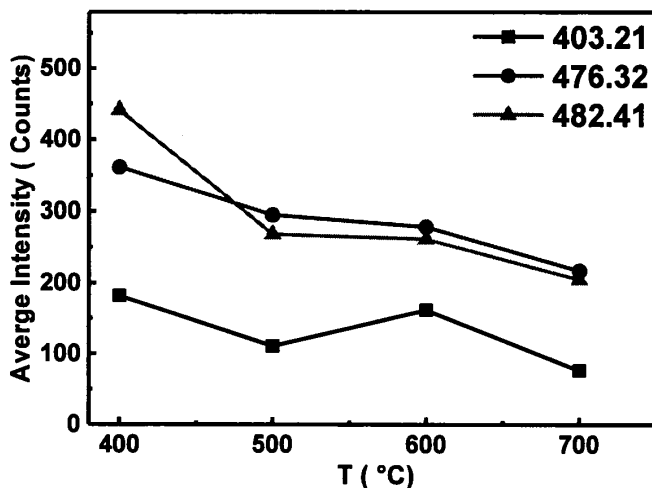


图 3.19 MnCl₂-KCl-LiCl 体系中的 Mn 元素特征谱线强度随温度变化关系。

3.4 LIBS 定量分析高温熔盐中金属离子

通过利用 LIBS 定量分析高温熔盐中的金属离子的含量, 从而可以研究高温熔盐对金属材料表面腐蚀情况。这里我们设计如下的实验, 分别制备不同含量的 Mn 元素的混合盐体系, 与 3.3.3 节介绍的方法类似, 在同组成的 KCl-LiCl 混合体系中掺入不同含量的 MnCl₂ 元素; 准备五组不同含量的 MnCl₂ 的实验, 分别对这几组进行 LIBS 溅射实验。获取未融化前, 即如图 3.20 的 LIBS 溅射谱图, 以及融化之后, 如图 3.22 的 LIBS 溅射谱图。然后分别对不同含量 MnCl₂ 体系的特征峰强进行积分统计, 得到如图 3.21、3.23 的特征峰位强度变化曲线。

在混合体系未融化之前, 即如图 3.21, 我们可以看到, 该混合体系中的 Mn 元素的定标曲线线性较好; 对于 482.41 nm 处的特征谱线强度与 Mn 元素浓度进行线性拟合, 获得定标直线为 $y = -40.39 + 38.47 * x$, 而判断系数 R^2 为 0.98409;

另外对于 476.32nm 处的特征谱线进行拟合后，定标曲线为 $y=18.09+29.29*x$ ，对应的判断系数 R^2 为 0.93081。后面该混合熔盐体系融化之后，即在 600° C 的定标曲线，如图 3.23 中，混合体系融化之后的定标曲线线性发生明显变差趋势。其中图 3.23 中，分别对 Mn 元素的 482.41nm，476.32 nm，403.21 nm 的特征谱线进行线性拟合。对于 482.41 nm 处的特征谱线强度与浓度拟合，该 Mn 元素的定标曲线为 $y=51.12+21.97*x$ ，判断系数 R^2 为 0.7709；对于 476.32 nm 处的定标曲线为 $y=14.46+20.50*x$ ，判断系数 R^2 为 0.73568；最后对于 403.21 处的定标曲线为 $y=41.98+13.80*x$ ，判断系数 R^2 为 0.66844。

$MnCl_2$ 混合体系进行分析发现，温度对 Mn 元素的定标曲线线性结果影响较大。当熔盐加热至融化状态后，体系的 LIBS 噪声信号较为明显，同时对于熔盐体系，在这里是 LiCl-KCl 溶剂体系会对我们要分析的 Mn 元素的特征峰有一定的掩盖、干扰，所以进行之后的实验，必须要控制这些干扰因素，来提高分析精度、准确性。

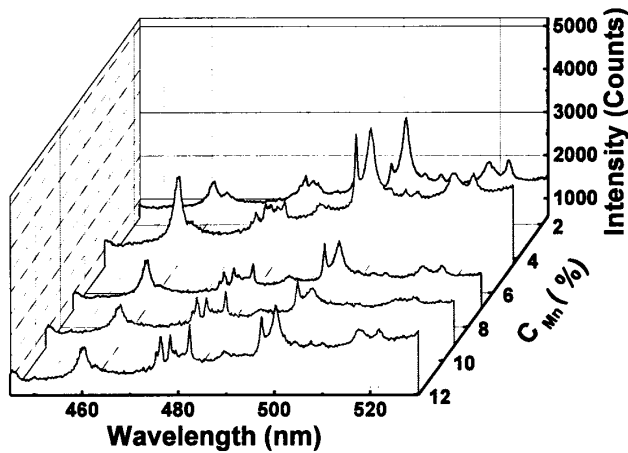


图 3.20 在温度为 400°C，激光能量为 1.271 w 下， $MnCl_2$ -KCl-LiCl 混合体系中 Mn 元素在不同浓度下的 LIBS 谱图。

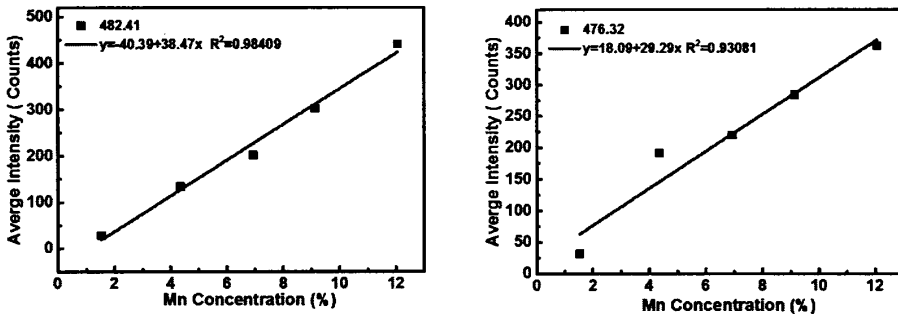


图 3.21 温度为 400°C 时候， $MnCl_2$ -KCl-LiCl 混合体系中 Mn 元素定标曲线。

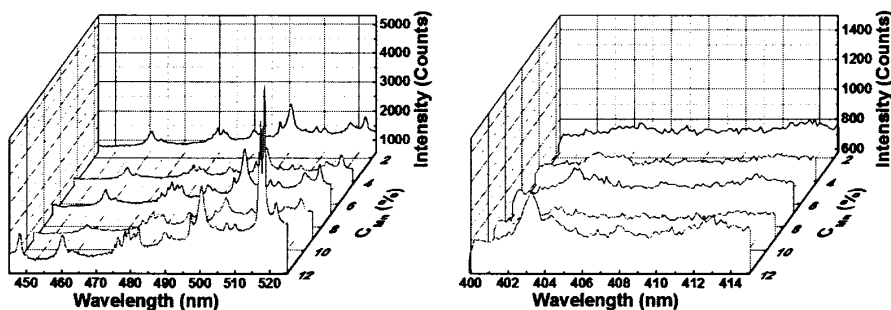


图 3.22 在温度为 600°C，激光能量为 1.271 w 下，MnCl₂-KCl-LiCl 混合体系中 Mn 元素在不同浓度下的 LIBS 谱图。

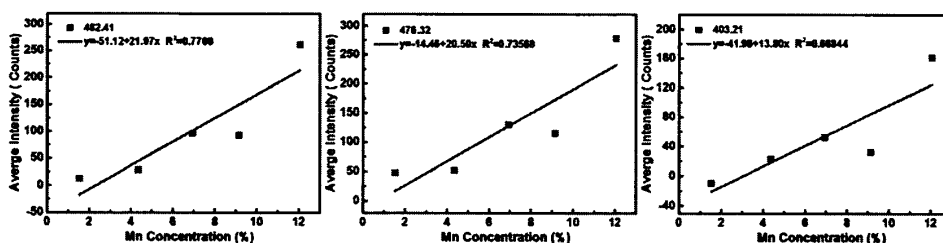


图 3.23 温度为 600°C 时，MnCl₂-KCl-LiCl 混合体系中 Mn 元素定标曲线。

后面还对含有稀土元素的、单一成分的 CeCl₂ 体系进行 LIBS 溅射，CeCl₂ 的熔点为 850° 左右，特征峰位在 418.66 nm 左右。获得 LIBS 烧蚀谱线信号后，Ce 元素的特征峰位并不明显，无法进行更深入的探测和定量分析。

3.5 结论

本章详细介绍了手套箱内压强、激光脉冲能量、熔盐体系的温度对 LIBS 特征峰强的影响。这些摸索对于后面如何调节 LIBS 系统，获取最佳的 LIBS 溅射光谱信号，具有重要的指导意义。利用 LIBS 系统做出金属 Mn 元素的定标曲线，从而为 LIBS 定量分析提供了可能，进而可以研究高温熔盐对金属材料表面的腐蚀。实验结果中，LiCl-KCl 混合体系中的 Mn 元素的定标曲线线性与温度有关，在未融化之前，该定标曲线的确定系数可以达到 0.98409，而在融化状态之后，Mn 元素定标曲线的确定系数仅为 0.7709。因此这个现象跟在高温状态下，混合体系中的 Mn 元素特征信号强度没有单一成分的 MnCl₂ 的信号强，噪声信号较为明显有关。

参考文献

- [1] Aragon C, Aguilera J, Campos J. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1993, 47(5): 606-8.
- [2] Darwiche S, Benrabbah R, Benmansour M, et al. Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74-75(115-8).
- [3] Dumitrescu C, Puzinauskas P, Olcmen S, et al. Fiber-optic spark delivery for gas-phase laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2007, 61(12): 1338-43.
- [4] Fichet P, Mauchien P, Moulin C. Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1999, 53(9): 1111-7.
- [5] Gruber J, Heitz J, Strasser H, et al. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 685-93.
- [6] Hanson C, Phongikaroon S, Scott J R. Temperature effect on laser-induced breakdown spectroscopy spectra of molten and solid salts [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 97(79-85).
- [7] Hubmer G, Kitzberger R, Morwald K. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(2): 219-24.
- [8] Peter L, Sturm V, Noll R. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet [J]. *Applied optics*, 2003, 42(30): 6199-204.
- [9] Rai A K, Yueh F Y, Singh J P, et al. High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(10): 3589.
- [10] Rai A K, Yueh F-Y, Singh J P. Laser-induced breakdown spectroscopy of molten aluminum alloy [J]. *Applied optics*, 2003, 42(12): 2078-84.
- [11] Smith N A, Savina J A, Williamson M A. Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy to Electrochemical Process Monitoring of Molten Chloride Salts [J].
- [12] Wachter J R, Cremers D A. Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1987, 41(6): 1042-8.
- [13] Weisberg A, Lakis R E, Simpson M F, et al. Measuring lanthanide concentrations in molten salt using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Appl Spectrosc*, 2014, 68(9): 937-48.
- [14] Whitehouse A, Young J, Botheroyd I, et al. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica*

Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 821-30.

- [15] Yun J-I, Bundschuh T, Neck V, et al. Selective determination of europium (III) oxide and hydroxide colloids in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Appl Spectrosc, 2001, 55(3): 273-8.

第 4 章 刚性 BTA 分子自组装

4.1 前言：

超分子液晶是超分子化学与液晶科学的边缘科学，耦合了两个研究领域的独特优势，能在光电材料、催化剂、药物传输等方面具有光明的应用前景^[1-3]。而超分子液晶研究主要处理多种相互作用力如 π - π 堆叠、氢键、静电排斥、疏水相互作用力，通过这些相互作用力的耦合与竞争，可以构筑不同种类、与结构的超分子液晶基元，实现既定的超分子液晶功能。而人们通过设计不同几何结构、官能团分布、对称性、臂长的液晶分子，可以实现对超分子自组装体系结构进行调控^[4,5]。

BTA^[6-8]分子是一种全刚性的三臂分子，该分子核心拓扑结构为均苯三甲酰胺，主要特点如下：1) 拥有刚性分子臂，可以提供较强分子间相互作用力；2) 具有独特的自组装结构。这些特点有利于从疏水臂的数目、疏水臂长、臂末端官能团的分布等方面对溶质液晶结构进行调控^[9-19]。本课题组前期工作详细研究了一种对称 BTA 分子：P-7-3，在水中自组装行为、结构。研究表明，该 BTA 分子在水溶液中能自组装形成完美的六方柱状液晶相，其中 BTA 分子是以三股螺旋堆叠方式缠绕形成空心纳米圆柱，圆柱直径为 8.5 nm，中间水通道直径为 3 nm^[20]。

本章将继续探讨该类分子在水溶液中自组装行为、与机理，特别是对分子臂长、臂末端功能团的修饰得到的 P-8-3、P-6-2-C、P-7-2-C 分子的自组装结构进行研究。主要使用小角与宽角 X 射线散射(SAXS/WAXS)、紫外圆二色谱(CD)等测量技术，研究 BTA 分子形成的六方溶质液晶中的螺旋纳米微管的结构。结果发现，设计的 BTA 分子自组装形成超分子螺旋纳米微管长程有序度只与 BTA 分子浓度有关，与设计的分子臂长度、臂末端功能团的分布无关。而且形成的空心纳米微管具有很高的孔隙率，也证明了分子臂长度、臂末端功能团的分布对产生的空心纳米微管的内部结构影响并不显著。在设计 BTA 分子体系中，由非共价键作用力与静电排斥作用力构筑了高孔隙率螺旋微管，形成稳定的六方排列结构，具有自我调控的能力，这对于今后实现既定的超分子液晶功能具有重要的意义

4.2 样品处理与测试方法：

4.2.1 样品处理与方法

合成得到的 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分子，通过加入去离子水中，配制成各个不同的浓度。

4.2.2 实验仪器及方法

圆二色谱 (UV-CD) 采用 JASCO J-180 圆二色谱仪获得，将稀释后的样品滴入两片载玻片中，多次剪切，获得均匀、薄的样品体系。

小角 X-射线散射实验 (SAXS) 在上海光源 BL16B1 线站完成，X 射线波长为 1.124 nm，采用 Mar-165 CCD 探测器，其中探测器的像素点为 2048*2048，像素点大小为 80 μm ，另外样品与探测器的距离为 2025 mm。

宽角 X-射线散射实验 (WAXS) 在北京光源 1W2A 线站完成，射线波长为 0.154 nm，样品与探测器的距离为 145 mm。在测试的过程中样品被密封在两片 kapton 样品池中。实验获得的二维散射花样使用 ESRF 的处理软件 FIT2D，软件积分后，获取一个散射强度 I 与散射矢量 q 之间的一维散射曲线。 $q=4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda$ ， 2θ 为散射角度， λ 为散射波长。

4.3 刚性 BTA 分子自组装研究

4.3.1 BTA 分子液晶行为

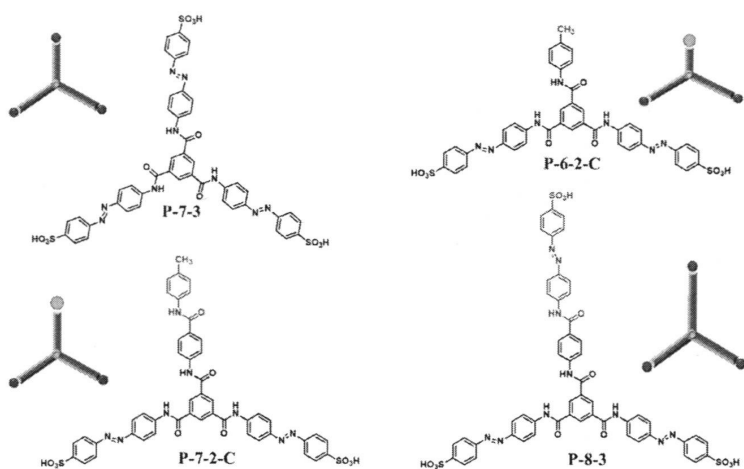


图 4.1 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分子化学结构

将几种 BTA 分子：P-7-3、P-8-3、P-6-2-C、P-7-2-C 溶入去离子水中，发现

它们的相态会随着浓度的改变发生一定的转变。在低浓度下呈现半透明的溶液状态,而继续增加浓度时,这几种 BTA 分子会出现液晶与凝胶转变。其中表 4.1 给出了这几种分子的液晶与凝胶转变浓度。同时我们发现 P-7-3、P-8-3、P-6-2-C、P-7-2-C 这几种分子的液晶和凝胶转变浓度相近,但又有些差别,推测可能是由于各个臂长与臂末端功能基团的不同,引起自组装结构产生一定的差异。以下将详细利用一维散射(SAXS/WAXS)数据推测几种 BTA 分子形成的自组装结构的差异。

表 4.1 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分子液晶与凝胶转变浓度

BTA molecules	P-7-3	P-6-2-C	P-7-2-C	P-8-3
Liquid Crystal (mol/L)	0.050	0.037	0.021	0.027
Gel (mol/L)	0.111	0.085	0.085	0.090

4.3.2 BTA 分子螺旋堆叠(WAXS/CD)

为了确定 BTA 分子形成的超分子自组装结构,我们使用了宽角 X 射线散射(WAXS)与圆二色谱(CD)。从图 4.2 中的一维 WAXS 数据中我们可以看到在 18.7 nm^{-1} 处出现非常明显的散射信号,经过计算发现对应的是 0.34 nm 的长程有序结构;散射峰位有一定的偏移,反映分子臂长、与分子臂末端功能团的分布具有一定的差异。另外在 3.0 nm^{-1} 处还出现一个明显的散射信号,对应于自组装体系的螺旋堆叠结构。因此,由 $\pi-\pi$ 堆叠、氢键等作用力形成的螺旋堆叠结构非常的稳定,并不会由于分子引入了缺陷而遭到破坏。从右边的 CD,也证实了 BTA 分子形成螺旋堆叠结构。

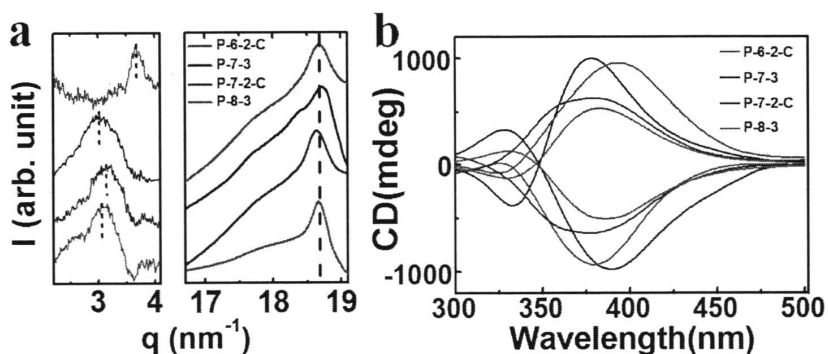


图 4.2 a) P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分别在浓度为 0.131 mol/L 、 0.159 mol/L 、 0.118 mol/L 、 0.117 mol/L 的对应的 WAXS 信号。b) P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分子在浓度为 0.131 mol/L 、 0.081 mol/L 、 0.053 mol/L 、 0.045 mol/L 的 CD 信号。

由于液晶分子本身带有一定的手性，自组装形成的超分子液晶由于柱状棒相互作用产生较强的宏观手性。而对于非手性分子由于形成螺旋柱状棒随机分布，相互抵消手性，形成的超分子液晶并不会产生一个宏观的手性。图 4.2b 中可以看到所有 BTA 分子出现非常强的正负 cotton 效应，之前认为是自发的手性对称破缺特性引起。但经过详细分析认为是我们测试时，对液体样品产生剪切作用，形成的柱状棒拥有一个宏观取向，样品体系产生非常明显的宏观 CD 信号。总之有氢键、 π - π 堆叠用形成的自组装结构的螺旋堆叠结构稳定，只会随着分子臂长、臂末端功能团的差异，自组装结构会出现一定的差异。

4.3.3 BTA 分子六方有序排列 (SAXS)

为更深入的研究 BTA 分子在水溶液中的自组装下的聚集态行为，我们利用了一维 X 射线散射 (SAXS) 方法。在如图 4.3a 中，在高浓度下，BTA 分子 P-7-3、P-8-3、P-6-2-C、P-7-2-C 出现非常明显的一维散射峰，尤其是 P-7-3 分子一维散射 q 值对应的比值为 1: $\sqrt{3}$: 2，如图 4.3b，该比值说明了 BTA 分子在水溶液中自组装形成长程有序、六方排列的超分子液晶结构。但 P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 几种 BTA 分子相比 P-7-3，主散射峰较宽，同时高阶峰并没出现两个散射峰，而是出现了一个小平台。这说明 P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分子形成的超分子液晶六方排列结构较差、或是自组装结构的长程有序度低。为了更详细探究 P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 与 P-7-3 形成的超分子液晶结构的差异，我们分别对 P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 每个分子做一个六方相拟合，如图 4.3c，获得对应一维散射强度 I_q ，之后分别对 I_q 进行修正，获得散射矢量对应的结构因子 $F(11)$ 、 $F(20)$ ，表 4.2、4.3、4.4、4.5 详细列出了 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 对应分子的柱间距 a 与结构因子 $F(11)$ 、 $F(20)$ 。

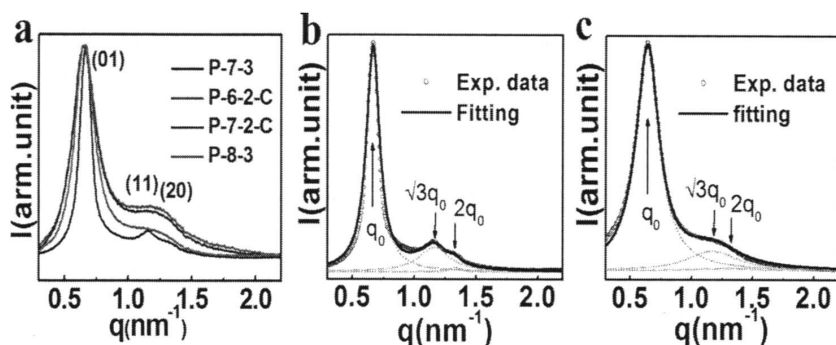


图 4.3 a) P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 分别在浓度为 0.121 mol/L、0.122 mol/L、0.118 mol/L、0.117 mol/L 的一维 X 射线散射信号。b) 和 c) 分别对 P-7-3、P-6-2-C 分子的一维散射曲线 Lorentz 拟合结果。

表 4.2 P-7-3 分子柱间距 a 与结构因子 F (11)、F (20) 的数值

P-7-3	0.060	0.070	0.081	0.091	0.101	0.111	0.121	0.131	0.151
a (Å)	146.56	138.19	130.72	125.08	118.93	114.25	109.10	105.14	97.77
F(10)	1.08	1.12	1.06	1.21	0.95	1.12	1.19	1.12	0.79
F(20)	0.86	1.02	0.79	0.54	0.50	0.36	0.36	0.28	0.30

表 4.3 P-6-2-C 分子柱间距 a 与结构因子 F (11)、F (20) 的数值

P-6-2-C	0.061	0.073	0.086	0.098	0.110	0.122	0.135	0.159
a (Å)	146.56	135.61	127.28	118.93	113.36	107.48	102.91	96.73
F(10)	0.86	0.59	0.51	0.59	0.52	0.51	0.52	0.53
F(20)	0.79	0.91	0.89	0.50	0.51	0.50	0.48	0.37

表 4.4 P-7-2-C 分子柱间距 a 与结构因子 F (11)、F (20) 的数值

P-7-2-C	0.053	0.064	0.075	0.085	0.096	0.107	0.118	0.128
a (Å)	159.45	145.10	136.89	125.08	118.93	113.89	109.92	105.14
F(10)	0.70	0.63	0.94	0.59	0.56	0.72	0.60	0.40
F(20)	0.93	0.86	0.66	0.71	0.59	0.46	0.50	0.43

表 4.5 P-8-3 分子柱间距 a 与结构因子 F (11)、F (20) 的数值

P-8-3	0.054	0.063	0.072	0.081	0.090	0.108	0.117	0.136
a (Å)	151.14	142.25	134.05	127.28	122.34	113.00	107.48	101.18
F(10)	0.67	0.41	0.62	0.66	0.56	0.59	0.53	0.44
F(20)	0.79	0.73	0.62	0.40	0.42	0.35	0.34	0.25

4.3.4 BTA 分子堆叠的螺旋纳米微管

根据公式 4.1 将 BTA 分子 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 对应的柱间距 a 与结构因子 $F(11)$ 、 $F(20)$ 代入电子密度反演程序：

$$\begin{aligned} \rho(xy) &= \sum_{hk} F(hk) \exp[2\pi i(hx + ky)] \\ &= \sum_{hk} \sqrt{I(hk)} \exp(2\pi i(hx + ky) + i\phi(hk)) \end{aligned} \quad (4.1)$$

得到各个 BTA 分子在各个不同的浓度下的电子密度反演分布图，如图 4.4 中所示。从图中电子密度分布图可以知道，自组装形成的纳米柱或微观结构呈六方有序的排列，而且电子密度不同区域呈现一定的电子密度分布差异；中间红色与黄色区域代表的是 BTA 分子堆叠或水的通道，而蓝色区域代表的是自组装体系中的水的连续相。我们将对得到的电子密度分布图做出如下的处理，对电子密度二维分布图中在 $X=0$ 处，做一个截面，同时在该空心纳米管与截面相交处统计半高宽，依次得到空心微管的直径 D_C 与中间的水通道直径 D_W 。然后分别不同浓度下的统计 D_C 和 D_W ，得到一个与浓度相关的点线图即如图 4.5。从图中可以看到 D_W 和 D_C 都是随着浓度的增加而减小，而且减小的程度随着浓度增加而减小，但是 D_W 和 D_C 几乎保持一致为 6 nm 左右，对应的是 BTA 分子长度 3 nm 的两倍。

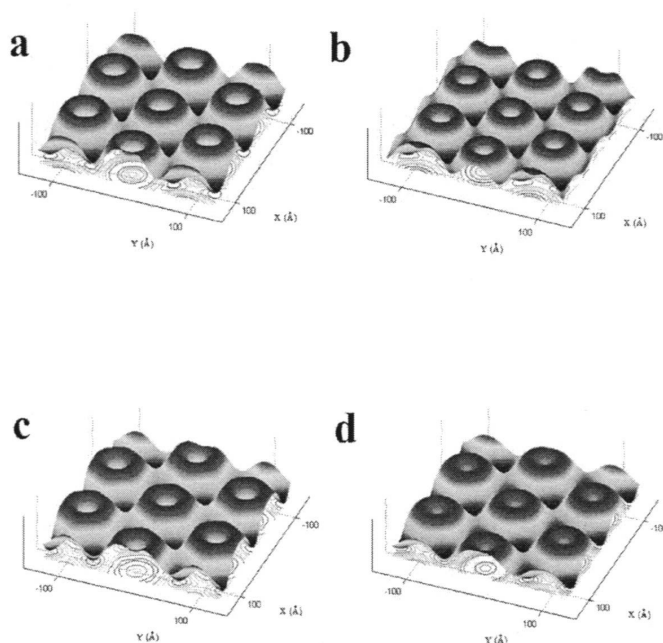


图 4.4 a) P-7-3、b) P-6-2-C、c) P-7-2-C、d) P-8-3 分子分别在浓度为 0.131 mol/L、0.159 mol/L、0.118 mol/L、0.117 mol/L 的二维电子密度分布。其中红色区域是电子密度高的区域，代表 BTA 分子紧密堆叠的区域，蓝色区域是电子密度低的区域，代表水的连续相。

再依次对 BTA 分子形成的空心纳米微管的柱间距 a 对浓度 $c^{-1/2}$, 作图, 并且直线拟合, 得到如图 4.6 所示的图。并且利用公式 4.2:

$$a = \left(\frac{2n \cdot MW}{\sqrt{3NAh}} \right)^{1/2} c^{-1/2} \quad (4.2)$$

可以计算得到单层分子数目 n , 如图对不同的 BTA 分子的 n 做出的统计, 得到表 4.6。发现单层分子的数目都 n 都是在 3 左右。因此我们可以推出 BTA 分子是形成一个三股螺旋堆叠的空心纳米微管, 其中该微管内部结构非常稳定, 如图 4.7 中所示。有 $\pi - \pi$ 堆叠、氢键、疏水相互作用力、静电排斥作用形成空心纳米圆柱是以六方长程有序排列, 而且圆柱内部结构非常稳定, 不会因为分子臂长、臂末端功能基团的分布的差异而产生破坏, 而内部结构只会产生一定的差异。

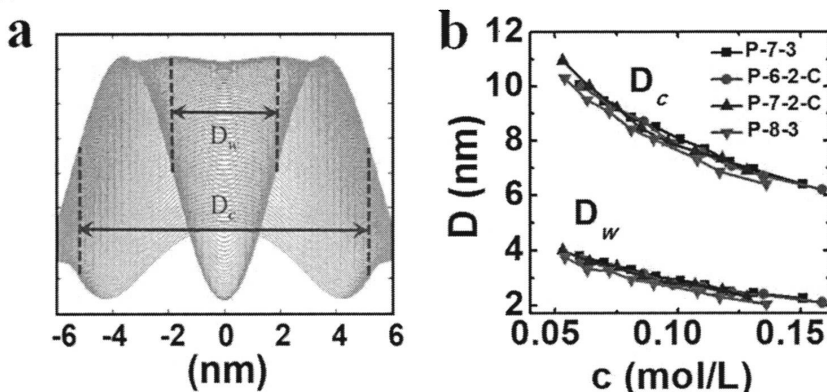


图 4.5 a) 对二维电子密度反演分布图在 $X=0$ 处, 做一个截面, 同时在该空心纳米微管与截面相交处统计半高宽, 依次得到空心纳米管与水通道直径 D_c 和 D_w 。b) 分别对 D_c 和 D_w 对浓度作图, 得到与浓度相关的点线图。

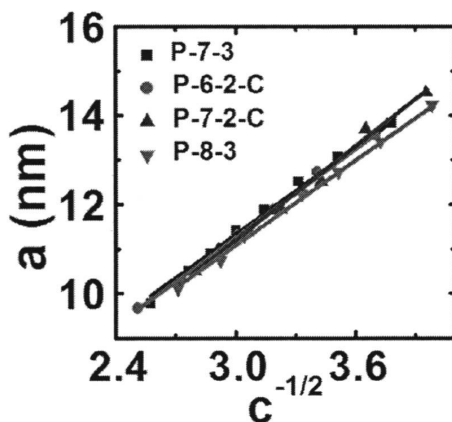


图 4.6 从一维散射曲线的主峰位计算得到的柱间距 a 与浓度相关的散点图, 以及该散点直线拟合结果。

表 4.6 从柱间距与浓度拟合直线得到的斜率、截距，以及计算得到的 BTA 分子单层分子数目。

$Y=AX+B$	A	B	单层分子数 n
P-7-3	3.36	1.23	2.58
P-6-2-C	3.33	1.25	3.06
P-7-2-C	3.48	0.74	2.91
P-8-3	3.22	1.35	2.12

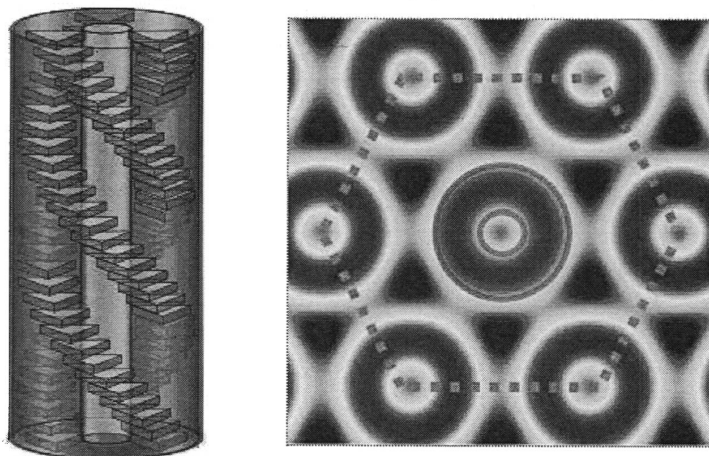
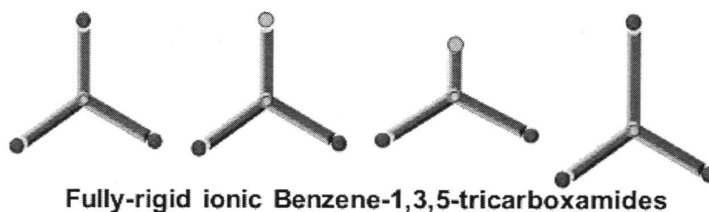


图 4.7 刚性 BTA 分子以三股螺旋堆叠方式形成稳定有序的螺旋纳米微管。

4.3.5 螺旋纳米微管孔隙计算

利用 gaussianview 软件依次统计得到 BTA 分子各部分面积，如图 4.8 中所示，其中 H_B , L_A : 分子臂的长度; H_A : 分子臂的宽度; S_A , S_B : 分子臂所占的面积; S_C : BTA 分子核心面积。由此可以计算得到单层单个 BTA 分子表面所占面积为 $S=S_A+2*S_B+S_C$ 。而对于空心纳米微管的截面积 $S_0=\pi*(D_C^2-D_W^2)/4$ ，所以空心纳米圆柱的孔隙率等于 $1-n*S/S_0$ 。并且分别统计不同 BTA 分子在不同浓度下的孔隙率，并左图得到如图 4.8c。另外分子臂长 L_A 是根据如图 4.8b 所

示统计方法统计得到。并且对于不同 BTA 分子统计的 L_A ，如表 4.7 所示。

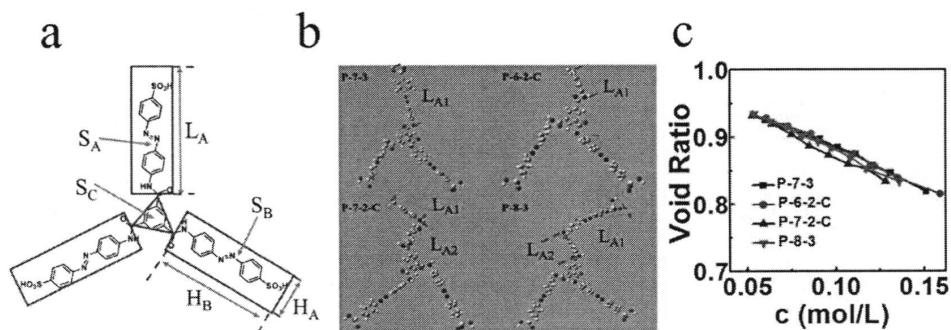


图 4.8 BTA 分子: a) 分子 P-7-3、b) P-6-2-C、c) P-7-2-C、d) P-8-3 分子面积计算结果。b) BTA 分子 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 臂长统计。c) BTA 分子 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 形成的空心纳米微管的空隙率计算结果。

表 4.7 BTA 分子 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 各个臂长的统计的结果

	$L_{A1}(\text{Å})$	$L_{A2}(\text{Å})$	$H_A(\text{Å})$	$L_A(\text{Å})$
P-7-3	14.60	\	4.32	14.60
P-6-2-C	6.23	\	4.32	6.23
P-7-2-C	6.47	6.65	4.32	13.13
P-8-3	14.62	6.65	4.32	21.27

4.3 结论

BTA 分子能自组装形成多样性、独特性的超分子溶质液晶结构。与由柔性分子链构成的极易流动、结构易变的溶质液晶不同，BTA 分子能提供非常强的分子间作用力，能够构筑结构稳定的溶质液晶，并且还有利于从分子臂长、臂末端功能基团的分布来对超分子结构进行调控。在水溶液状态中，BTA 分子能通过氢键、 $\pi-\pi$ 堆叠作用与疏水相互作用、静电排斥作用耦合，构筑稳定结构的溶质液晶，内部结构的差异主要归功于分子设计的臂长、臂末端功能基团分布的变化。研究发现 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 这几种 BTA 分子能在水溶液中自组装形成六方排列柱状溶质液晶相，而且柱状液晶相的内部结构是由 BTA 分子以三股螺旋堆叠方式形成的空心纳米圆柱，另外该纳米微管具有非常高的孔隙率。这些研究结果可以加深我们对超分子溶质液晶研究的认识，以及

提示我们是否能通过对液晶分子进行一定的修饰, 获得功能性的纳米结构材料。

参考文献

- [1] Aida T, Meijer E W, Stupp S I. Functional Supramolecular Polymers [J]. *Science*, 2012, 335(6070): 813-7.
- [2] Bong D T, Clark T D, Granja J R, et al. Self - assembling organic nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(6): 988-1011.
- [3] Shimizu T, Masuda M, Minamikawa H. Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1401-44.
- [4] García F, Viruela P M, Matesanz E, et al. Cooperative Supramolecular Polymerization and Amplification of Chirality in C₃-Symmetrical OPE-Based Trisamides [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2011, 17(28): 7755-9.
- [5] Wang F, Gillissen M A J, Stals P J M, et al. Hydrogen Bonding Directed Supramolecular Polymerisation of Oligo (Phenylene-Ethynylene)s: Cooperative Mechanism, Core Symmetry Effect and Chiral Amplification [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2012, 18(37): 11761-70.
- [6] Cantekin S, de Greef T F, Palmans A R. Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry [J]. *Chemical Society reviews*, 2012, 41(18): 6125-37.
- [7] Dash B P, Satapathy R, Gaillard E R, et al. Synthesis and properties of carborane-appended C₃-symmetrical extended π systems [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6578-87.
- [8] Lai L-L, Hsu S-J, Hsu H-C, et al. Formation of Columnar Liquid Crystals on the Basis of Unconventional Triazine-Based Dendrimers by the C₃-Symmetric Approach [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2012, 18(21): 6542-7.
- [9] Lydon J. Chromonic mesophases [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 8(6): 480-90.
- [10] Lydon J. Chromonic review [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45): 10071.
- [11] Tam-Chang S-W, Huang L. Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials [J]. *Chemical Communications*, 2008, 17): 1957.
- [12] Lehmann M. Star Mesogens (Hekates)-Tailor-Made Molecules for Programming Supramolecular Functionality [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2009, 15(15): 3638-51.
- [13] Lehmann M, Jahr M, Grozema F C, et al. Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(23): 4414-8.

- [14] Huang Y, Cong Y, Li J, et al. Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals [J]. *Chemical Communications*, 2009, 48): 7560.
- [15] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(1): 38-68.
- [16] Kato T, Yasuda T, Kamikawa Y, et al. Self-assembly of functional columnar liquid crystals [J]. *Chemical Communications*, 2009, 7): 729.
- [17] Rosenflanz A, Frey M, Endres B, et al. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides [J]. *Nature*, 2004, 430(7001): 761-4.
- [18] Cui H, Pashuck E T, Velichko Y S, et al. Spontaneous and X-ray-Triggered Crystallization at Long Range in Self-Assembling Filament Networks [J]. *Science*, 2009, 327(5965): 555-9.
- [19] Palmer L C, Leung C Y, Kewalramani S, et al. Long-Range Ordering of Highly Charged Self-Assembled Nanofilaments [J]. *J Am Chem Soc*, 2014,
- [20] Wang D, Huang Y, Li J, et al. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2013, 19(2): 685-90.

第5章 总结与展望

高温熔盐是未来先进熔盐反应堆的核心物质之一。高温熔盐性质的研究，尤其是对其组分和组成含量的研究，是未来先进的熔盐反应堆结构材料研究的重中之重；而先进的原位、实时、非接触探测技术，是研究高温熔盐性质的首选方法。本论文发展和研究了适合于高温熔盐研究的 LIBS 光谱检测系统及检测方法，并将其应用于高温熔盐中金属离子含量的研究。设计和搭建的 LIBS 系统可以用来定量分析高温熔盐对金属材料表面的腐蚀情况，在线监测结构材料在高温熔盐作用下实时状态、性能，保证结构材料安全、可靠运行。

在此成功设计与搭建了一套能进行高温熔盐中金属离子定量分析的 LIBS 系统。通过与手套箱连用，该 LIBS 系统可以进行无水无氧的 LIBS 烧蚀实验。在搭建的 LIBS 系统之上，研究了手套箱内的压强、激光脉冲能量、熔盐体系的温度对 LIBS 光谱信号的影响。探究利用 LIBS 定量分析高温熔盐金属离子的含量，即完成了金属 Mn 离子特征谱线强度与浓度相关的定标曲线。实验发现，熔盐混合体系中，Mn 元素的定标曲线线性与温度有关，在未融化之前，该定标曲线的确定系数可以达到 0.9840，而在融化状态之后，Mn 元素定标曲线的确定系数仅为 0.7709。

研究表明，在高温熔盐状态下，该系统测得的熔盐 LIBS 信号较弱、噪声信号较明显，限制了对高温熔盐定量分析的准确性。未来将在以下几个方面对该 LIBS 系统改进：1) 改变背景气体的种类，研究降低背景气体信号对特征光谱分辨干扰的途径；2) 改进数据采集模式，引入时间分辨光谱模式，减少噪声对输出信号的干扰。3) 进一步改装光谱仪，提高紫外光谱波段的探测与分析效率，以此来提高特征光谱分辨率、信噪比，获取更加准确、可靠的结果。

研究了 P-7-3、P-6-2-C、P-7-2-C、P-8-3 等 BTA 分子的自组装特性，发现它们能在水溶液中自组装形成六方排列柱状溶质液晶相，其柱状液晶相的内部结构是由 BTA 分子以三股螺旋堆叠方式形成的空心纳米圆柱；该纳米微管具有非常高的孔隙率。这些研究结果加深了对超分子溶质液晶研究的认识，通过对液晶分子进行一定的修饰有望获得功能性的纳米结构材料。

致 谢

时光飞逝，宝贵的三年研究生学习生涯即将结束，不久将奔赴新的工作岗位，回顾三年的研究生学习期间，感受深刻。三年学习期间，我有幸同时得到我的导师，中国科学技术大学国家同步辐射实验室的博士生导师张国斌研究员的亲手指导，同时也得到高分子物理研究领域的专家，博士生导师李良彬研究员的指引，这将是我以后人生中最宝贵的财富和经历。张老师与李老师拥有一丝不苟的工作态度，深厚的学术功底，乐观执着的人生态度，敏锐的科学洞察力使我受益匪浅。我衷心的感谢这两位老师给予我的耐心指导与帮助，感谢两位老师给予我研究生期间学术生涯的指引，以及对于我人生道路的建议。在这里我向张老师与李老师表达深深的谢意和诚挚的祝福。

感谢孙喆研究员的指导与关怀，感谢黄宁东老师给予我实验，数据处理，文章撰写各方面的指导，同时也感谢其他所有师长们对我的指导和帮助。感谢软物质智能制造团队的戚泽明、周银贵、陈亮、张文华、詹玉华、邱友凤、曹田、吴利徽等其他老师的指导和帮助，同时感谢上海光源、北京光源给予的宝贵机时。感谢科大，国家同步辐射实验室创造的学习、科研、生活条件，使得我能完成学业。感谢研究生班班主任谢治老师给予工作、学习、生活上的帮助和支持。

感谢实验室已经毕业的王道亮博士、许璐博士、陶姣姣硕士、陈栋硕士、李海龙硕士、朱姗姗硕士、陈炜博士、田楠博士等师兄师姐给予的帮助和鼓励。感谢陈明明、韦承莎、刘栋、崔坤鹏、周韦明、Majid 与我一起毕业，愿你们都能前程似锦，感谢在读的王震、魏升慧、卢杰、李静、刘红丽、李薛宇、纪又新、苏凤梅、孟令蒲、吕飞、林元菲、胡婷婷、万彩霞、张瑞、Smard 等其他同学对我的帮助，以及感谢 ARPES 组的孔帅、崔正涛、居赛龙、穆克军、吴鹏对我的帮助和支持，在此我都完全不能有一句话来来表达感激之情。

最后，感谢我的父母、亲人，对我的支持和理解，祝愿您们身体健康。仅以此文献给您们。在即将开始的征途中，或许有挫折，有快乐，但是有您们相伴。因为你们我会永远努力，继续向前。

吴喜波

2015年5月

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

- [1] **XB Wu**, DL Wang, MM Chen, CS Wei, SH Wei, ND Huang*, LB Li* and GB Zhang. Robust ordered bundles of porous helical nanotubes assembled by Fully Rigid Ionic Benzene-1,3,5-tricarboxamides with molecular versatilities. Submitted. Chemistry A European Journal. *IF*: 5.696
- [2] MM Chen, CS Wei, **XB Wu**, Magid Khan, ND Huang, GB Zhang* and LB Li*. Metallogels Self-Assembled from Linear Rod-Like Platinum Complexes: Influence of the Linkage. Chem. Eur. J. 2015, 21, 4213–4217. *IF*: 5.696.
- [3] MM Chen, CS Wei, JJ Tao, **XB Wu**, ND Huang, GB Zhang* and LB Li*. Supramolecular Polymers Self-Assembled from trans-Bis(pyridine) Dichloropalladium(II) and Platinum(II) Complexes. Chem. Eur. J. 2014, 20, 2812-2818. *IF*: 5.696.
- [4] CS Wei, MM Chen, JJ Tao, **XB Wu**, M Khan, D Liu, ND Huang and LB Li*. CdS nanorods assisted thermal oxidation of polythiol segments of PS-b-Polythiols to produce core cross-linking micellar clusters. Polymer chemistry, 5 (2014), 7034-7041. *IF*: 5.368.
- [5] CS Wei, MM Chen, Majid Khan, D Liu, **XB Wu**, ND Huang, and LB Li*. Recyclable reversible high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking. RSC Advances, 2015, 5, 22638-22646. *IF*: 3.708.
- [6] Majid Khan, Ammar B Yousaf, MM Chen, CS Wei, **XB Wu**, ND Huang, LB Li*. Mixed-Phase Pd-Pt Bimetallic Alloy on Graphene Oxide with High Activity for Electrocatalytic Applications. Journal of Power Sources, 2015, 280, 520-528. *IF*: 5.211.