核纯级氟盐离子络合结构的^{19}F核磁共振研究

应苏俊恒[1] 孙健超[1,2] 申 淼[1] 付晓彬[1] 钱 渊[1]

1（钍基核裂变能全国重点实验室 中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800）

2（中国科学院大学 北京 100049）

摘要 熔融氟盐（如FLiBe）凭借其优异的热传输性能与中子学特性，被广泛用作熔盐堆中的冷却剂和燃料溶剂。基于氟盐独特的化学特性，本研究利用高分辨^{19}F NMR技术，结合魔角旋转（Magic Angle Spinning，MAS）、高温及变温实验，系统地表征了该类熔盐的微观结构与动态转化行为。研究表明，高温^{19}F NMR谱中化学位移的变化可提供关键结构信息，并展示出与温度密切相关的结构转变机制。此外，通过追踪其固-液相变过程，可为熔盐堆失热凝固及重启熔融过程中熔盐相变及性能变化提供理论依据。在此基础上，本研究提出了一种基于冷却后固体样品的定量^{19}F NMR分析方法，用以反演高温熔融状态下的离子物种及其含量，进而有望实现对熔盐中路易斯酸碱性的定量评估。通过整合多种^{19}F NMR分析策略，本研究为解析熔盐组成结构、温度驱动的演化行为与潜在机制提供了深入见解，也为建立熔盐体系中组分-结构-性能间的构效关系提供了重要依据。

关键词 核磁共振，熔融氟盐，离子配位结构，钍基熔盐堆

中图分类号 O657.61

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250363

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250363

Application of ^{19}F NMR for the structure investigation of nuclear-grade fluoride molten salts

YINGSU Junheng[1] SUN Jianchao[1,2] SHEN Miao[1] FU Xiaobin[1] QIAN Yuan[1]

1(*State Key Laboratory of Thorium Energy*, *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 fluorides (e.g., FLiBe) are widely employed in molten salt reactors as coolants and fuel solvents due to their excellent heat transfer properties and favorable neutronic characteristics. **[Purpose]** This study aims to utilize the unique chemical characteristics of fluoride salts and apply high-resolution ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques to investigate their microscopic structures and temperature-driven transformation mechanisms. **[Methods]** High-resolution ^{19}F NMR was combined with magic-angle spinning (MAS), high-temperature, and variable-temperature experiments to systematically characterize the microstructure and dynamic transformation behavior of molten fluoride samples. Furthermore, the solid−liquid phase transition was

国家重点研发计划(No.2021YFB3500903)、中国科学院上海应用物理研究所科技之星项目(No.SINAP-KJZX-202403)和钍基核裂变能全国重点实验室项目(No.E455960901)资助

第一作者：应苏俊恒，男，1998年出生，2025年于中国科学院大学上海应用物理研究所获博士学位，研究领域为熔盐化学

通信作者：付晓彬，E-mail：fuxiaobin@sinap.ac.cn；钱渊，E-mail：qianyuan@sinap.ac.cn

收稿日期：2025-09-24，修回日期：2025-10-28

Supported by the National Development Program of China (No. 2021YFB3500903), the Youth Science And Technology Innovation of Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences (No. SINAP-KJZX-202403), the State Key Laboratory of Thorium Energy (No. E455960901)

First author: YINGSU Junheng, male, born in 1998, graduated from Shanghai Institute of Applied Physics, University of Chinese Academy of Sciences with a doctoral degree, focusing on the molten salt chemistry

Corresponding author: FU Xiaobin, E-mail: fuxiaobin@sinap.ac.cn; QIAN Yuan, E-mail: qianyuan@sinap.ac.cn

Received date: 2025-09-24, revised date: 2025-10-28

investigated, and a quantitative ^{19}F NMR method based on cooled solid samples was established to speculate the distribution and concentration of ionic structures in the molten state. **[Results]** The results demonstrate that variations in chemical shifts observed in high-temperature ^{19}F NMR spectra provide key structural information and reveal temperature-dependent transformation mechanisms. In addition, the proposed quantitative solid-state NMR approach successfully enables the analysis of ionic structures of molten salt at high temperature, showing the promising applicability for evaluating the Lewis acidity and basicity of fluoride ions. **[Conclusions]** By combining multiple ^{19}F NMR analytical strategies proposed in this study provides comprehensive insights into the composition, structural evolution mechanisms of molten fluorides, thereby offering a solid foundation for establishing component-structure–property relationships in molten salt systems.

Key words Nuclear magnetic resonance, Molten fluoride salt, Ionic coordination structure, Thorium molten salt reactor

熔盐是无机盐在高温下融化形成的离子液体，具有高沸点、低蒸汽压以及优良的传热性能[1−3]。这些独特优势可显著降低压力容器的设计复杂度与运行风险，因此在熔盐反应堆（Molten Salt Reactor，MSR）中具有广泛应用前景[4−5]。MSR属于第四代反应堆技术，以熔融盐作为冷却剂和燃料盐载体，具备本征安全性等突出优点。熔盐堆对熔盐体系的要求极为严格，核纯级氟化物熔盐除了需要极高的纯度要求，还需具备稳定的热物理性质，以及良好的化学可控性及与结构材料的兼容性[6−7]。在熔盐堆中，典型的熔盐体系包括FLiBe（LiF－BeF_2）和FLiNaK（LiF－NaF－KF）等多元氟盐体系，这些熔盐在传热效率、腐蚀行为与物性参数方面表现出显著差异，而这种差异从根本上源于其微观结构所决定的物理化学性质[8−10]。以FLiBe为例，BeF_2的引入会导致形成链状或网络状的聚合阴离子结构，从而增强了熔盐的化学稳定性和溶解度，但也可能影响其黏度、导热性等物理性能[11]。同时，熔盐堆在失热凝固以及重启熔融过程中，熔盐需要经历固态及液态的相变过程，对熔盐熔融液态、低温固态及相变过程中离子结构演变过程进行原位分析，可以为熔盐堆失热凝固及重启过程中熔盐性能变化分析提供理论参考。此外，高纯氟化物混合盐体系通常具有较好的光学性能以及电化学性能，被广泛应用于固体电解质材料、高性能激光晶体及光纤材料[12−15]，其离子配位形态及运动能力对光电性能也会产生重要影响。因此，准确掌握熔盐的微观结构、化学环境及离子的动力学行为，对理解熔盐的构效关系、推动其进一步工程化应用具有重要意义。

在熔盐结构研究中，常用的表征技术包括高温X射线衍射（High Temperature X-ray Diffraction，HT-XRD）、高温拉曼光谱、红外光谱、热分析（差示扫描量热法（Differential Scanning Calorimetry，DSC）与热重分析（Thermogravimetric Analysis，TGA））、X射线吸收精细结构（X-ray Absorption Fine Structure，XAFS）等，这些手段在熔盐研究中发挥了重要作用[16−22]。HT-XRD可用于分析高温下盐的晶体结构，但对无序或非晶态熔盐体系的结构解析能力有限；拉曼与红外光谱对阴离子配位结构较为敏感，但其谱图常面临谱峰重叠的限制，其定量结果的准确性也进一步限制了该技术的应用；热分析可准确测定熔点、热容和热分解行为，但无法提供原子尺度的结构信息；同步辐射XAFS技术能够获取金属离子的配位环境与价态信息，具备元素选择性，且能提供原子的平均结构信息，然而该技术依赖大科学装置，实验条件较为苛刻，限制了该技术的进一步推广。相比之下，核磁技术（Nuclear Magnetic Resonance，NMR），特别是^{19}F NMR技术，在熔盐结构表征中展现出独特优势。氟离子广泛存在于堆用熔盐中，其核素^{19}F具有100%天然丰度和较高的磁旋比，表现出优异的信号灵敏度[23−24]。此外，^{19}F的化学位移范围较宽，对局部电子环境与配位模式高度敏感，能够有效区分固体的自由氟离子、桥联氟离子和末端配位氟等不同的结构单元，成为解析熔盐中阴离子结构演化的有力工具。相比其他技术，NMR具备非破坏性、元素选择性好和分辨率高等特点，可直接识别熔盐中不同的氟离子结构。同时，NMR还可用于研究熔盐中其他关键轻元素原子核（如^{23}Na、^{7}Li、^{9}Be），获取其化学环境、配位结构及动态信息，从而弥补了XRD对非晶材料的局限以及光谱技术在定量方面的不足[8]。特别是随着高温核磁共振（High-Temperature NMR，HT-NMR）技术的发展，NMR已突破传统固态或低温测量的限制，可实现熔盐在实际工况温度下的原位结构表征，为研究高温熔盐中的结构演变、离子扩散、配位模式转变及络合反应路径提供了强有力的支持[23−24]。近年来，HT-NMR已广泛应用于熔盐堆燃料盐与冷却剂盐的结构解析、电化学过程与储能系统中离子迁移机制的研究[8,11]。

此外，通过测量弛豫时间（T_1、T_2）与自扩散系数，NMR还可用于评估离子迁移行为与导电机制，成为研究熔盐电化学性能的重要方法[25-26]。然而，该技术仍面临一系列挑战，包括高温与强腐蚀环境对探头材料的苛刻要求、信号灵敏度与谱峰展宽对定量精度的影响、样品密封与实验安全性等诸多问题。此外，由于液态下离子结构之间的快速交换导致的信号平均化以及固体下氟核自旋的强相互作用导致的信号分辨率降低等问题，也对复杂熔盐体系数据的分析处理以及定量结果的准确性带来了一定困难。

本工作基于^{19}F NMR技术，针对FLiNaK和FLiBe等典型堆用氟盐体系开展结构解析研究，对高温NMR与高分辨固体NMR应用中氟离子的信号特征及常用方法进行了阐述，并系统探讨了其在研究氟离子结构及其随温度演变行为方面的应用。通过对FLiBe熔盐进行变温NMR测试，明确了从固态到熔融态转变过程中结构与谱图特征的对应关系，验证了FLiBe熔盐中主要存在的氟离子络合形态及其随温度、配比的演化规律；此外，结合高温条件下的模拟结果及固体高分辨NMR技术，验证了使用固体NMR数据定量分析高温熔盐液相结构的可行性。在此基础上，提出了基于^{19}F NMR对熔盐中不同氟离子结构相对含量分析的定量分析方法，用于表征熔盐中游离氟离子的含量，进而实现从结构层面对熔盐路易斯酸碱性进行评估，为熔盐体系结构－性能关联的深入研究提供了新途径，也为钍基熔盐堆运行过程中熔盐性能的变化提供理论参考。

1　实验部分

1.1　试剂

LiF、BeF_2、NaF和KF均购自阿拉丁试剂（上海）有限公司，使用前未经过进一步净化。FLiBe盐的合成方法如下：称取10 g盐，按比例充分（10 mol%、20 mol%、30 mol%、33 mol%和40 mol% BeF_2）混合后，在带有螺帽密封的镍坩埚中，以5 K·min^{-1}的速率加热至923 K，在电热炉中保温3 h。之后，在炉中以5 K·min^{-1}的速率将温度降至室温。FLiNaK（46.5∶11.5∶42 mol%）的合成方法与FLiBe类似。所有操作均在氩气手套箱中进行。

1.2　NMR测试

固体和高温^{19}F NMR实验均在Bruker AVANCE NEO 400 WB设备上进行，^{19}F的共振频率为376.61 MHz。对于所有的固体核磁实验，均使用3.2 mm双共振魔角旋转（Magic Angle Spinning，MAS）探头。在固体^{19}F NMR测试中，循环等待时间设定为60 s，定量^{19}F NMR测试中循环等待时间设置为1 500 s。除改变转速的实验外，其他测试所使用魔角旋转转速为15 kHz。对于所有高温核磁实验，均使用了7.0 mm双共振激光加热高温探头。在所有高温核磁实验中均使用了自制的样品池，核磁样品池温度采用KBr外标法进行了标定。高温^{19}F NMR测试中循环等待时间设置为2 s。^{19}F的化学位移使用$C_2H_4O_2F_3N$（$\delta=-7.45\times10^{-5}$）进行校准。

2　结果和讨论

2.1　固体氟化物熔盐的高分辨^{19}F固体NMR技术及定量结果准确性

^{19}F核具有较高的天然丰度、较高的共振频率以及较宽的化学位移范围，因此氟化物通常在^{19}F NMR实验中表现出较强的信号强度，该技术也被广泛用于氟化物体系的结构解析。与传统的有机氟化合物或氟化高分子材料不同，无机固体氟盐中的氟离子常被限制于刚性晶格中，离子运动受限且阴阳离子间存在较强的相互作用，从而导致明显的偶极耦合和化学位移各向异性。这些相互作用会引起严重的谱线展宽和信号重叠，为谱峰解析与归属带来困难。

魔角旋转（Magic Angle Spinning，MAS）是固体NMR中常用的技术，该方法可有效抑制偶极相互作用与化学位移各向异性，显著减小线宽并提高谱图分辨率，从而获得高分辨的固体^{19}F NMR谱图，有助于其在无机氟盐结构研究中的应用[27-30]。

图1展示了固体FLiNaK盐的^{19}F NMR谱图及不同MAS转速对谱图线型的影响。在较低转速下（3~5 kHz），谱图主要由两个宽峰组成，信号严重展宽，无法区分LiF、NaF和KF的特征峰。随着转速提高，谱线逐渐窄化，分辨率显著改善，不同氟离子所处的化学环境得以区分。此外，在主峰两侧可观察到以旋转频率整数倍间距出现的旋转边带；提高转速不仅可减弱边带强度，还可使其远离主峰，减少重叠。在20 kHz的转速下，^{19}F NMR谱中可清晰识别三个氟信号，其化学位移分别为-1.329×10^{-4}、-2.054×10^{-4}和-2.246×10^{-4}，分别对应于KF、LiF及NaF中的氟离子信号[10]。因此，结合高分辨固体^{19}F NMR技术，可获得氟盐中不同氟离子的^{19}F NMR特征信号，有效解析复杂氟盐体系中氟离子的微观结构信息。

除结构解析外，通过对特征信号进行积分与拟合，高分辨固体^{19}F NMR还可实现不同氟离子结构

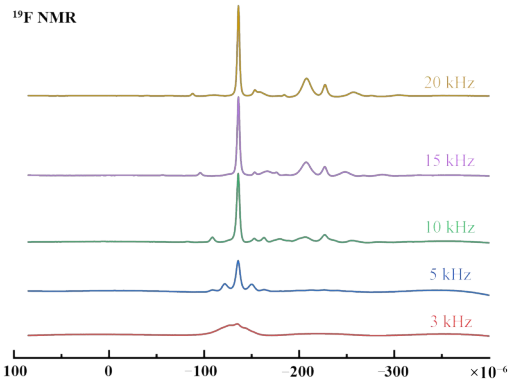


图1 FLiNaK样品魔角旋转实验中转速对于核磁信号的影响（彩图见网络版）

Fig.1 ^{19}F NMR spectra of FLiNaK influenced by different MAS spinning rates (color online)

物种相对含量的定量分析[31−32]，见表1。图2为样品 ^{19}F NMR 的定量分析结果，各峰代表不同化学环境中的氟离子，其积分面积反映了该离子种类的相对含量。在-1.533×10^{-4}处出现的信号归属于KF晶体中的Na^+离子缺陷，并不是单独的NaF或KF离子的信号，因此在定量分析的讨论中并未考虑这一信号[9]。以FLiNaK峰总积分面积为1，对各峰面积进行归一化后可得，KF主峰比例为40.00%，LiF和NaF信号比例则分别为27.20%和10.06%。除主峰外，将所有旋转边带信号与主峰积分加和，可计算得出不同氟环境中氟离子的相对含量比例为LiF∶NaF∶KF=1.08∶0.27∶1。其中，-1.812×10^{-4}处出现了NaF和KF的一级边带信号的重叠，该化学位移处NaF和KF的一级边带强度根据分峰拟合结果进行了确认。根据FLiNaK盐的理论配比（46.5 mol% LiF－11.5 mol% NaF－42 mol% KF），可推得理论比例应为LiF∶NaF∶KF=1.10∶0.27∶1。实验值与理论值基本一致，表明 ^{19}F NMR 定量方法能够可靠区分不同类型的氟阴离子并准确反映其相对含量，可作为研究熔盐体系中多组分氟盐分布的有效分析手段。

表1 定量 ^{19}F NMR 谱测定 FLiNaK 中不同氟离子含量

Table 1 Quantitative ^{19}F NMR spectra for determining the contents of different fluoride ions in FLiNaK

F^- ions	Chemical shift / 10^{-6}	Integral area ratio / %
LiF	−116.4	1.33
	−161.1	7.10
	−207.1	27.20
	−253.6	7.50
	−298.7	2.83
NaF	−181.2	0.57
	−226.6	10.06
	−272.8	0.79
KF	−90.5	1.40
	−136.0	40.00
	−181.2	1.22

2.2 利用高温 ^{19}F NMR 方法分析液态氟化熔盐 FLiBe 的离子结构

液态熔盐与固体氟盐的NMR信号通常存在显著差异。图3(a)展示了FLiNaK熔盐在298 K（固态）和793 K（熔融态）下的 ^{19}F NMR 谱图。在298 K以及较低的魔角旋转转速条件下，仍可识别出来自LiF、NaF和KF的特征信号。当温度升至793 K，熔盐完全熔融后，^{19}F NMR 谱图中仅观察到一个尖锐的单峰，无法区分不同氟离子，这种特殊的现象源于高温液态下氟离子之间的快速交换运动。NMR信号会受到化学交换的调制：如图3(b)所示，当不存在交换时，不同离子显示孤立信号；随交换速率增加，信号逐渐展宽；当交换速率超过NMR观测时间尺度时，多个信号合并为一个峰，并在高速交换下进一步锐化。在熔融FLiNaK中，阴阳离子完全解离，离子间相互作用减弱，LiF、NaF与KF中的氟离子会

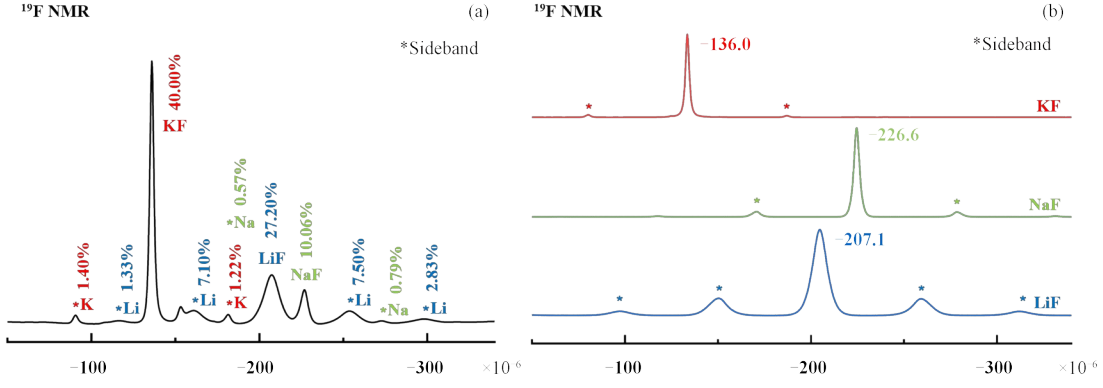


图2 (a) 定量 ^{19}F NMR 谱测定 FLiNaK 中不同氟离子含量，(b) LiF、NaF、KF 标样的 ^{19}F NMR 谱图（彩图见网络版）

Fig.2 (a) Quantitative ^{19}F NMR spectra for determining the contents of different fluoride ions in FLiNaK, (b) ^{19}F NMR spectrum of LiF, NaF and KF samples (color online)

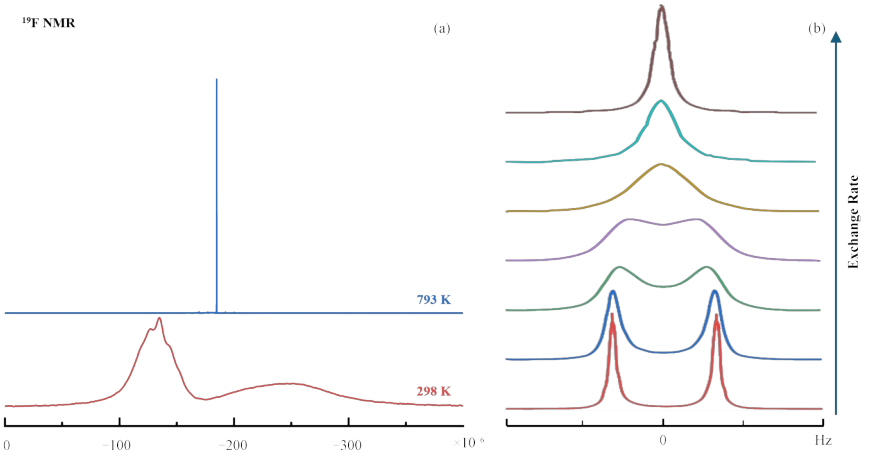


图3 (a) FLiNaK盐的变温^{19}F NMR谱，(b) 离子的交换运动速率对谱峰线型的调制[33]（彩图见网络版）
Fig.3 (a) Variable-temperature ^{19}F NMR spectra of FLiNaK salt, (b) Modulation of spectral line shapes by ionic exchange dynamics[33] (color online)

发生快速交换，因此高温熔盐^{19}F NMR谱图中谱线合并为一个尖锐信号。

尽管高温液态下仅出现一个合并峰，其化学位移仍可反映熔盐中的离子结构信息。通常情况下，合并峰的化学位移为各组分化学位移的摩尔加权平均值（$\delta_{avg}=x_1\delta_1+x_2\delta_2+\cdots$），因此可通过该位移推断熔体中的整体离子环境。进一步地，通过分析化学位移随组分、温度等变量的演变，可揭示液态熔盐的结构特征，相关的高温^{19}F NMR技术也已成功应用于FLiBe熔盐体系的离子结构研究[8]。结果表明，在FLiBe盐中随着BeF_2的加入，首先形成$[BeF_4]^{2-}$离子；低BeF_2浓度下，熔体主要由Li^+、$[BeF_4]^{2-}$和自由F^-组成。随BeF_2含量增加，$[BeF_4]^{2-}$增多，自由F^-含量相对减少。当BeF_2浓度超过25%时，开始出现新的链状或网络状氟铍配位结构[11]。这些结构变化均可以在化学位移的变化中得以体现：若仅存在两个氟物种且处于快速交换，化学位移呈线性变化；若出现非线性趋势，则表明有新配位结构生成。

此外，高温^{19}F NMR也可用于研究温度对熔盐结构的影响。以含33% BeF_2的FLiBe熔盐为例（图4（a）），随着温度升高，其^{19}F NMR信号逐渐向低场移动。若离子结构不随温度变化，化学位移应保持恒定；观测到的^{19}F NMR化学位移的温度依赖性表明FLiBe熔体中存在配位结构的动态重组与转化。为进一步系统研究FLiBe熔盐结构随温度的变化，对不同配比的样品进行了变温^{19}F NMR测试，其结

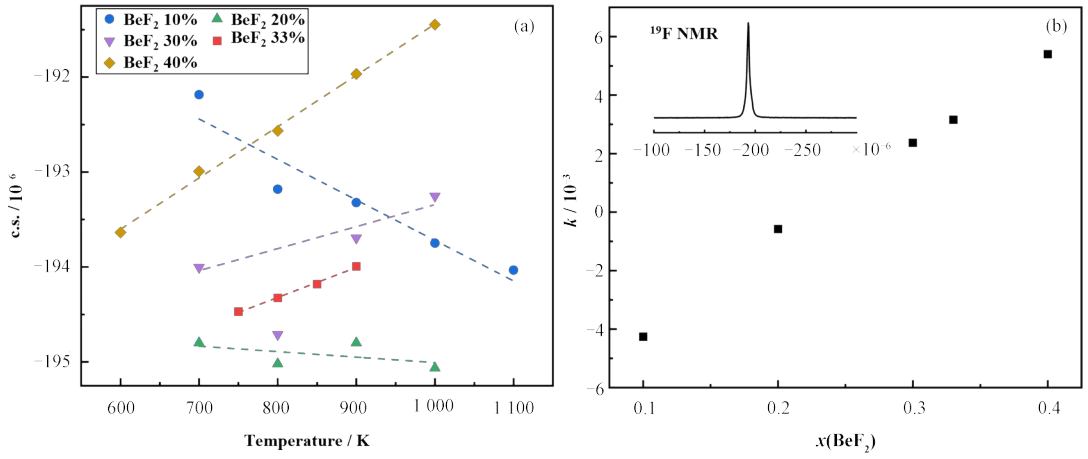


图4 (a) 利用^{19}F NMR研究不同配比FLiBe在升温过程中的化学位移变化趋势，(b) 不同配比FLiBe在升温过程中化学位移变化的斜率，小图为30% BeF_2在1 000 K下的^{19}F NMR图（彩图见网络版）
Fig.4 (a) The trend of chemical shift variations during heating in FLiBe samples with different compositions using ^{19}F NMR, (b) slopes of chemical shift variations during heating for FLiBe samples with different compositions, inset is the ^{19}F NMR spectra of 30% BeF_2 at 1 000 K (color online)

果如图4所示。结果表明，不同BeF_2含量的样品在升温过程中表现出不同的化学位移变化趋势：当BeF_2含量低于20 mol%时，化学位移随温度升高向高场移动；而当BeF_2高于30 mol%时，位移则向低场移动。这一差异反映了不同组分下主导的离子交换类型与结构转变机制有所不同。

Smith等[34]采用极化离子模型（Polarizable Ion Model，PIM）进行分子动力学模拟（Molecular Dynamics，MD），研究了不同配比与温度下FLiBe熔盐的离子种群变化（表2）。在低BeF_2含量（10 mol%）体系中，温度升高促使$[BeF_4]^{2-}$解离，产生更多自由F^-，导致化学位移移向高场。而在高BeF_2含量（40 mol%）时，$[BeF_4]^{2-}$进一步聚合形成链状或网络状结构，使其化学位移向低场移动，与NMR观测结果一致。此外，化学位移随温度变化的斜率与BeF_2含量呈良好线性关系（图4(b)），表明不同组分中氟离子局部环境对温度响应的程度具有可调控性。这一现象不仅印证了高温NMR对微观结构变化的敏感性，也为通过组分设计调节熔盐热稳定性与结构特性提供了依据。

表2　不同配比FLiBe盐在升温过程中的不同F结构含量[34]

Table 2　Contents of different fluorine species in FLiBe salts with varying compositions during heating[34]

氟化铍 BeF_2 / mol%	温度 Temperature / K	氟化锂 LiF / %	铍-氟物质 Be-F species / %	聚合物 Polymer / %
10	900	62.507	37.493	0
	1 135	63.112	36.888	0
	1 200	63.327	36.673	0
40	900	4.907	52.325	42.768
	1 135	6.478	48.186	45.336
	1 200	7.439	45.298	47.263

综上所述，尽管熔融态下^{19}F NMR谱常呈现表观简化的单峰，其化学位移仍蕴含丰富的结构动态信息，可灵敏反映配位环境的转变。结合分子动力学模拟与其他分析方法，高温NMR技术能够有效揭示氟化熔盐中离子配位结构特征及物种间动态交换过程，适用于定量研究不同配比与温度条件下熔盐局部结构的演化规律。

2.3　结合高温及变温NMR技术研究氟化熔盐FLiBe固态-液态相变过程

变温NMR技术是一种常用的原位表征方法，通过在不同温度下采集样品的NMR谱图，可反映其结构随温度变化的动态过程。基于变温^{19}F NMR技术，能够研究熔盐在固-液相变过程中的结构演化行为，揭示氟离子从晶格受限的局域运动逐渐转变为液态中快速交换的动态机制，对理解熔盐在核能、储能等高温应用中的结构稳定性与离子传输行为具有重要意义。

图5展示了FLiBe熔盐在373~773 K的变温静态^{19}F NMR谱图。由于实验全程采用静态NMR，谱图分辨率较低，尤其在低温区间（373 K）仅可观察到三个宽谱信号，宽峰的中心分别位于2.537×10^{-4}、-4.58×10^{-5}以及-3.20×10^{-4}处。该展宽现象主要源于固态FLiBe盐中缓慢的离子运动和较强的偶极-偶极相互作用，导致严重的自旋耦合和信号增宽。随着温度升高至573 K以上，分子运动加剧，部分相互作用平均化，谱线逐渐窄化。当温度达到623 K时，在谱图中心-1.90×10^{-4}处出现一尖锐信号，且其强度随温度进一步上升而增强，表明该信号对应于具有快速运动特征的氟离子结构。结合其他测试及文献的结果，推测该信号可能来源于FLiBe非晶相中的链状或网络状氟离子结构；尽管样品整体仍处于固态，但其无序性使得部分氟离子具备较高运动性，显著抑制了偶极相互作用，从而产生窄线宽信号。温度升至723 K时，FLiBe开始熔融，固相的宽信号强度逐渐减弱；至773 K时样品完全熔融，谱图中仅保留一个尖锐的单峰，此即为典型高温液态熔盐的^{19}F NMR特征。

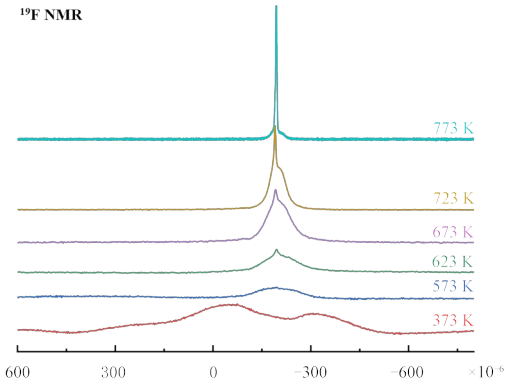


图5　利用^{19}F NMR研究FLiBe升温过程中的相变过程（彩图见网络版）

Fig.5　Investigation of phase transition process in FLiBe during heating using ^{19}F NMR (color online)

FLiBe熔盐的变温^{19}F NMR谱图清晰揭示了从有序晶体到无序液态的结构转变过程，反映了离子运动能力及局部化学环境随温度的演化机制。宽峰到窄峰的转变不仅体现了氟离子从受限态到快速交换态的动力学变化，也印证了固-液相变过程中结构的连续演变，这种熔融液态及固态下离子结构的原位分析对熔盐堆失热凝固及重新启堆的过程分析可以提供充分的理论参考。以上结果表明，变温NMR技术具有原位追踪熔盐离子微观结构热演化过程的

独特优势，适用于深入探究熔盐体系在高温条件下的结构动态行为。

2.4 堆用 FLiBe 氟盐固体结构研究及其与高温液态结构对比分析

对于高温氟化物熔盐体系，高温NMR技术能提供丰富的离子配位结构等局域环境信息，是研究熔盐离子结构及其构效关系的重要分析手段。然而，由于高温熔盐NMR谱中不同结构的特征信号往往会发生平均化，限制了其在离子物种定量分析中的应用。相比之下，固体^{19}F NMR技术能够直接分辨固体盐中不同氟离子结构的特征信号，并可通过谱峰积分与拟合获取各组分的相对含量，从而为熔盐结构与其性能关联的研究提供有效补充。但需注意的是，固体NMR所检测的是熔盐冷却固化后的离子结构，因此必须评估高低温状态下离子结构的一致性，以确保基于固体NMR数据推断高温熔盐结构、性质的可靠性。

熔盐在液态与固态下离子结构的差异，主要源于冷却相变过程中动力学的路径依赖、成分偏析及局部结构形成等因素[35]。其中，冷却速率是影响凝固后离子结构的关键因素。为探究冷却速率的影响，我们首先比较了不同冷却速率下制备的FLiBe盐样品的固体^{19}F NMR谱图，结果如图6(a)所示。样品经充分熔融并达到共晶状态后，分别以1 K·min^{-1}、3 K·min^{-1}和10 K·min^{-1}三种速率控温冷却，另设一组快速冷却(将熔盐迅速倾倒入室温石英皿实现快速冷却)。^{19}F NMR测试结果表明，不同冷却速率下所得样品的谱图化学位移与峰形均未呈现显著差异，说明在该实验条件下冷却速率对FLiBe固态结构影响较小。

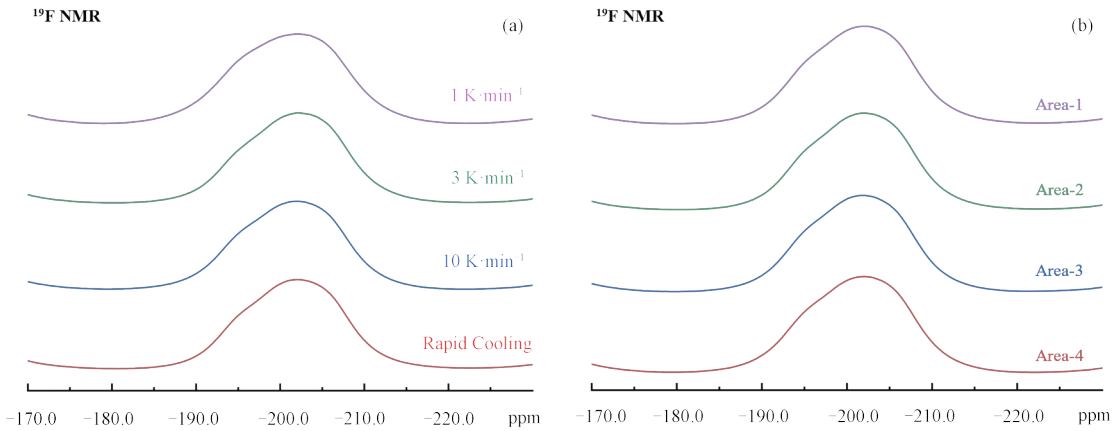


图6 (a) 不同冷却速率固体盐的^{19}F NMR谱，(b) 固体盐不同区域的^{19}F NMR谱(彩图见网络版)

Fig.6 (a) ^{19}F NMR spectra of solid salts at different cooling rates, (b) ^{19}F NMR spectra of different regions of solid salts (color online)

除冷却速率外，熔盐偏析现象也可能会影响样品结构研究的准确性。偏析是指熔盐在冷却或恒温过程中因组分扩散差异导致的成分不均一现象，可能引起不同区域固体样品在峰位、峰形及信号强度上的差异，进而干扰整体结构的解读。为评估该效应，本研究以10 K·min^{-1}冷却制备的FLiBe样品为例，随机选取其中4个不同位置的粉末进行^{19}F NMR测试(图6(b))。结果显示，各区域谱图在化学位移和谱峰形状上基本一致，表明在本实验条件下偏析效应的影响不显著，固体NMR结果具有良好的代表性。

进一步地，为验证固体^{19}F NMR定量结果与高温液态结构之间的一致性，我们对FLiBe熔盐固体样品进行了定量^{19}F NMR检测与分峰拟合(图7(a))，分别归属为三类氟离子结构信号：位于−2.074×10^{-4}的未配位孤立氟离子、−2.025×10^{-4}的$[BeF_4]^{2-}$络合离子及−1.956×10^{-4}的Be－F网络结构，其相对含量分别为9.3%、79.5%和11.3%。该结果与文献[34]中计算数据的对比如图7(b)所示。900 K高温液态FLiBe熔盐的离子含量数据(LiF约10.6%，Be－F桥接结构约77.8%，Be－F网络结构约11.7%)，二者结果基本一致[34]。这说明，通过固体^{19}F NMR分析冷却后的熔盐样品，不仅具有良好的重现性和结构代表性，还可有效补充高温NMR在定量分析方面的局限，具备较高的可行性与应用价值。

综上所述，结合固体与高温NMR技术可系统解析氟化熔盐中氟离子的配位结构及其相对含量，为理解熔盐的宏观物化性质与应用行为提供关键微观依据。通过整合光谱学方法与理论模拟，将有助于

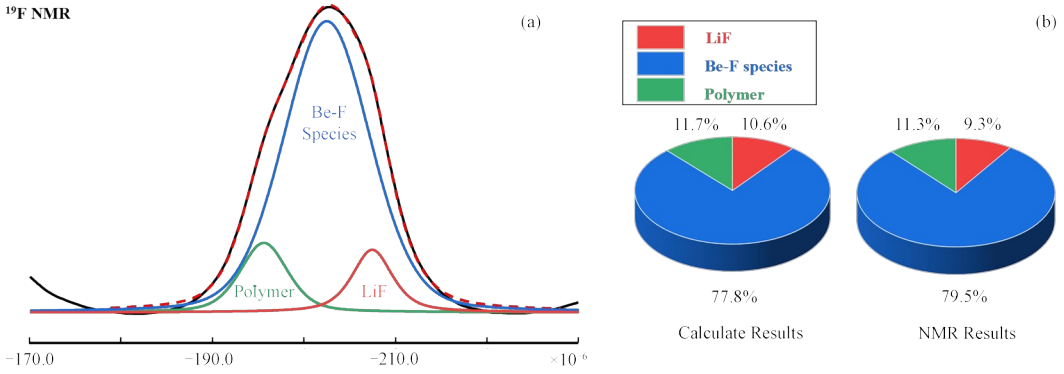


图 7 (a) 固体 FLiBe 盐的 ^{19}F NMR 分峰拟合结果，(b) ^{19}F NMR 谱数据与文献计算结果对比[34]（彩图见网络版）

Fig.7 (a) ^{19}F NMR peak separation and fitting results of solid FLiBe salts, (b) comparison of ^{19}F NMR spectral data with literature-calculated results[34] (color online)

揭示多组分熔盐体系中金属离子-氟离子络合环境、离子竞争配位行为及溶解机制。此外，基于自由氟离子与络合氟离子的定量结果，结合路易斯酸碱理论，对熔盐的酸碱性进行划分，进而探讨酸碱性对熔盐腐蚀性、溶解性等性能的影响机制。相关研究对深化熔盐反应机理认识、优化熔盐体系设计与推动工程应用具有重要意义。

3 结语

本文系统阐述了 ^{19}F NMR 技术在核纯级堆用氟盐体系研究中的应用，并重点介绍了结合高温及固体 ^{19}F NMR 方法在解析熔盐结构方面的具体实施与效果。高温 ^{19}F NMR 结果表明 FLiBe 熔盐中主要存在自由 F^- 离子、$[BeF_4]^{2-}$ 络合离子和 Be-F 链状/网络状离子，并且不同离子结构随温度变化会发生转变；此外，固体 NMR 的定量分析结果进一步验证了固态盐结构与高温液态结构之间具有较好的一致性，并不会随冷却速度和偏析等产生较大影响，这些固态和液态下熔盐离子结构的研究对分析熔盐构效关系、熔盐堆失热凝固及重新启堆过程中熔盐性能分析鉴定等可以提供理论参考。以上结果表明作为一种灵敏且非破坏的分析手段，^{19}F NMR 在阐明熔盐中的相变机制、离子交换过程及路易斯酸碱性演变等方面表现出独特优势。此外，^{19}F NMR 方法也可用于分析盐中的偏析行为以及局部缺陷结构的形成，对分析氟化物晶体中的缺陷程度及其电化学性能、光学性能的关系也有一定的应用潜力。因此，以 NMR 技术为核心，结合多种互补表征方法，有望实现熔盐体系的结构特征、温度响应行为与其内在机制的全面揭示，为建立组分－结构－性能之间的构效关系提供重要实验基础与理论依据。

作者贡献声明 应苏俊恒负责实验数据处理，文章初稿；孙健超负责实验数据处理，实验数据采集；申淼负责论文审阅；付晓彬负责论文整体设计，文章修改及审阅，经费支持；钱渊负责论文整体设计，文章审阅，经费支持。

参考文献

1 Das S K, Choi S U S, Patel H E. Heat transfer in nanofluids: a review[J]. Heat Transfer Engineering, 2006, **27**(10): 3－19. DOI: 10.1080/01457630600904593.

2 Kenisarin M M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, **14**(3): 955－970. DOI: 10.1016/j.rser.2009.11.011.

3 Tiznobaik H, Shin D. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, **57**(2): 542－548. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer. 2012.10.062.

4 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.

5 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.

6 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.
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program-TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2012, **27**(3): 366－374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016.

7 Zhang D L, Liu L M, Liu M H, *et al*. Review of

conceptual design and fundamental research of molten salt reactors in China[J]. International Journal of Energy Research, 2018, **42**(5): 1834 – 1848. DOI: 10.1002/er.3979.

8 Sun J C, Huang H L, Wu H Y, *et al*. HT-NMR studies of the Be-F coordination structure in FNaBe and FLiBe mixed salts[J]. JACS Au, 2024, **4**(6): 2211 – 2219.

9 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.

10 Lan R S, Liu Y Y, Han L, *et al*. Probing the ionic structure of FLiNaK – ZrF_4 salt mixtures by solid-state NMR[J]. RSC Advances, 2021, **11**(39): 23846 – 23850.

11 Fu X B, Liu Y Y, Huang H L, *et al*. Probing the local structure of FLiBe melts and solidified salts by *in situ* high-temperature NMR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, **25**(29): 19446 – 19452.

12 Ali Nowroozi M, Mohammad I, Molaiyan P, *et al*. Fluoride ion batteries – past, present, and future[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, **9**(10): 5980 – 6012.

13 Yu Y F, Li G Y, Li C L. Polymer electrolyte based all-solid-state rechargeable fluoride ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(1): 2410891. DOI: 10.1002/adfm.202410891.

14 Almeida R M, MacKenzie J D. Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses[J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, **74**(11): 5954 – 5961. DOI: 10.1063/1.441033.

15 Babitsyna A A, Emel'yanova T A, Fedorov V A. Glass formation in the ZrF_4-MF2-LaF_3-NaF (M−Ba, Pb) systems [J]. Inorganic Materials, 2009, **45**(3): 308 – 314. DOI: 10.1134/S0020168509030169.

16 Moorhouse S J, Wu Y, Buckley H C, *et al*. Time-resolved *in situ* powder X-ray diffraction reveals the mechanisms of molten salt synthesis[J]. Chemical Communications, 2016, **52**(96): 13865 – 13868. DOI: 10.1039/c6cc08133a.

17 Korenko M, Kucharík M, Janičkovič D. Rapid solidification processing in molten salts chemistry: X-ray analysis of deeply undercooled cryolite-alumina melts[J]. Chemical Papers, 2008, **62**(2): 219 – 222. DOI: 10.2478/s11696-008-0014-2.

18 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): 69 – 75. DOI: 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): 69 – 75. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2017.hjs.40.070604.

19 Liu Y Y, Song Y L, Ai H, *et al*. Corrosion of Cr in molten salts with different fluoroacidity in the presence of CrF_3 [J]. Corrosion Science, 2020, **169**: 108636. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108636.

20 Liu Y Y, Bao H L, Yang J R, *et al*. Macroscopic synthesis of ligand-free subnanometer metal clusters *via* molten salt [J]. Chemistry of Materials, 2023, **35**(15): 5832 – 5837. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c00402.

21 周源, 韩昌财, 费泽杰, 等. 电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪(ICP-TOF-MS)的物理设计与仿真[J]. 核技术, 2025, **48**(9): 250010. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2025.hjs.48.250010.
ZHOU Yuan, HAN Changcai, FEI Zejie, *et al*. Physical design and simulation of inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer (ICP-TOF-MS) [J]. Nuclear Techniques, 2025, **48**(9): 250010. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2025.hjs.48.250010.

22 韩玲, 唐圆圆, 葛敏, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定 LiF-UF_4和 LiF-ThF_4熔盐中主量金属元素的含量[J]. 核技术, 2024, **47**(3): 030603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030603.
HAN Ling, TANG Yuanyuan, GE Min, *et al*. Determination of primary metal elements in LiF-UF_4 and LiF-ThF_4 molten salts *via* inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(3): 030603. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2024.hjs.47.030603.

23 Chen H, Viel S, Ziarelli F, *et al*. ^{19}F NMR: a valuable tool for studying biological events[J]. Chemical Society Reviews, 2013, **42**(20): 7971 – 7982. DOI: 10.1039/c3cs60129c.

24 Yu J X, Hallac R R, Chiguru S, *et al*. New frontiers and developing applications in ^{19}F NMR[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2013, **70**: 25 – 49. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2012.10.001.

25 吴慧妍, 应苏俊恒, 刘一阳, 等. 用于熔盐结构研究的高温原位核磁共振检测技术[J]. 核技术, 2023, **46**(3): 030605. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030605.
WU Huiyan, YINGSU Junheng, LIU Yiyang, *et al*. *In-situ* high-temperature NMR spectroscopy and its applications

in molten salt ionic structure studies[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(3): 030605. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030605.

26 Yingsu J H, Liu Y Y, Sun J C, *et al*. Dissolution of zero-valent Al and its structural transformation in chloride molten salts[J]. Dalton Transactions, 2025, **54**(23): 9179–9186.

27 Hafner S, Nachtrieb N H. Nuclear magnetic resonance in molten salts. I. chemical shift of crystalline and molten thallium salts[J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, **40**(10): 2891–2898. DOI: 10.1063/1.1724922.

28 Harold-Smith D. Nuclear magnetic relaxation in molten salts. I. Spin-lattice relaxation time of 23Na in molten sodium nitrate[J]. The Journal of Chemical Physics, 1973, **59**(9): 4771–4777. DOI: 10.1063/1.1680691.

29 Andrew E R. Magic angle spinning[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1981, **1**(2): 195–224. DOI: 10.1080/01442358109353320.

30 Andrew E R. Magic angle spinning in solid state n.m.r. spectroscopy[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1981, **299**(1452): 505–520. DOI: 10.1098/rsta.1981.0032.

31 Simmler C, Napolitano J G, McAlpine J B, *et al*. Universal quantitative NMR analysis of complex natural samples[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, **25**: 51–59. DOI: 10.1016/j.copbio.2013.08.004.

32 Holzgrabe U. Quantitative NMR spectroscopy in pharmaceutical applications[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2010, **57**(2): 229–240. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2010.05.001.

33 Levitt M H. Spin dynamics[M]. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008.

34 Smith A L, Capelli E, Konings R J M, *et al*. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF-BeF_2[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, **299**: 112165. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112165.

35 Wang H F, Wang J Y, Wang H C. Segregation of molten salt on chromizing in thermal diffusion process[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2011, **26**(6): 1189–1192. DOI: 10.1007/s11595-011-0388-9.