

差热-拉曼光谱联用系统的搭建及其在熔盐相图测定实验中的运用

肖寒霜, 吴梅芬, 刘亚菲, 许新华*

同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092

摘要: 通过元件和设备的拼装方式创建新的研究方法, 这是科技创新的重要途径之一。本项目以差热-拉曼光谱联用测量系统的搭建为例, 利用实验室现有的设备单元组建差热分析部件, 将其设计成可适用于拉曼光谱测量的差热分析(DTA)平台, 并将所制的差热-拉曼联用系统用于研究混合熔盐的相变过程。通过仪器组建和实验测量过程, 学生可以深入了解差热分析的原理, 认识到多种实验技术联合使用产生的增强效应。更为重要的是, 他们能够学习如何利用手边的元件单元创立新研究方法。因此, 这个实验项目能够有效提高学生的创新能力和科研能力。此外, 该系统涉及的差热分析平台、数据采集系统和相图测量等方面都能够开展进一步的改进和升级, 这就保证了这个开放实验教学项目具有可持续的创新教学功能。

关键词: 仪器搭建; 差热-拉曼联用系统; 开放实验教学

中图分类号: G64; O6

Assembly of DTA-Raman Spectroscopy Hyphenated System and Its Application in Determining the Phase Diagram of Molten Salts

Hanshuang Xiao, Meifen Wu, Yafei Liu, Xinhua Xu *

School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China.

Abstract: Developing a novel research method by assembling elements and equipment is a significant way of innovation in science and technology. Considering the assembly of DTA-Raman hyphenated system as an example, the modules available in a laboratory were assembled to form a differential thermal analysis (DTA) section. This section was designed to meet the practical conditions for Raman spectral measurement. The phase transition of mixed molten salts was investigated using this DTA-Raman spectroscopy hyphenated system. Through the construction and measuring process, students can understand the principle of DTA in detail and recognize the enhancement effect from the combined use of several experimental techniques. Furthermore, they will learn to establish a new research method from the available materials. Therefore, this experimental teaching case can effectively contribute to the improved creativity and scientific research ability of the students. Finally, this experiment can further improve the aspects of the DTA test platform, data acquisition unit, and phase diagram determination. Thus, sustainable innovation can be expected from this open experimental teaching project.

Key Words: Assembly of instruments; DTA-Raman spectroscopy hyphenated system; Open experimental teaching

科学事业的进步必须依靠实验仪器和实验方法的不断创新和发展, 而有难度的科学问题往往无法利用现成的仪器设备轻松地完成研究。因此, 创造性地使用现有的研究条件形成新的实验方法或

收稿: 2022-11-15; 录用: 2022-12-29; 网络发表: 2023-01-31

*通讯作者, Email: xxh01@tongji.edu.cn

基金资助: 同济大学实验教学改革基金(1380104106, 1380104124, 1380104128); 同济大学2022年教育研究与改革项目

测量技术,是科学创新能力的重要组成部分。德国物理学家Ernst Ruska在20世纪30年代发明电子显微镜时,最开始就是使用电子显像管中的电磁线圈进行组合,形成了磁透镜^[1]。美国化学家Johnston和Yost在20世纪40年代研究二氧化氮与臭氧间快速反应时,面对0.1 s内就会完成的反应过程,在电子技术还没有普及、缺乏可靠的光谱仪和计算机辅助的条件下,创造性地用光电倍增管作为检测器,用示波器与照相机组合作为图形记录仪,用马达带动的圆盘斩波器实现毫秒级采样,从而准确测定了这一高速反应的动力学参数^[2]。这些事例生动说明,培养学生利用手边现有的仪器、设备、部件,通过综合运用所学专业知 识,进行新实验方法和设备的构建,是研究能力培养的重要方面。目前,这种类型的实验教学和 实践在国内高校中有零星开展^[3,4],但是仍不普及。我们曾报道过用简单的实验部件组装成差热分析仪,进行合金相图测定实验^[5],学生在搭建实验装置的过程中,全面、深入地了解了差热分析方法的原理和仪器基本构造,掌握了热电数据讯号采集传输的正确方法,并获得了比传统的步冷曲线法更加丰富的相图数据。我们 也曾开发了差热分析法测定储能熔盐体系($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 熔盐)的复杂相图的教学实验,然而该方法对固相相变过程的测量不够灵敏和精确^[6]。研究表明常规方法(如微量热法、高温显微镜法和X射线衍射法等)对该熔盐体系的相平衡研究均不完善^[7-10],而拉曼光谱法则比较灵敏^[11,12]。根据这些情况,我们拟开发一个实验仪器与方法联用的开放实验教学项目,利用简单部件搭建可适用于共聚焦拉曼光谱仪测量平台的差热分析池,从而运用差热-拉曼联用技术(DTA-Raman)研究上述熔盐体系的相变过程。通过这样由学生自己动手动脑的实验过程,训练和培养他们利用现有技术条件“拼凑”新型仪器,完成具有挑战性研究工作的能力和素养。

1 原位差热分析-拉曼光谱仪联用装置的设计和搭建

本项目采用开放实验的教学模式,在学生完成熔盐相图的差热分析法测定实验的基础上,指出该方法测定结果的不足之处,并提出设计和搭建可用于拉曼光谱仪上的差热分析平台的课程要求。在之前的实验教学活动中,我们就指导学生利用实验室常见仪器设备和简单材料搭建差热分析仪,并用于二组分合金液固平衡相图的测定实验^[5]。该差热分析系统用双通道色谱数据采集器记录温度、温差数据,用程序控温仪配合风冷装置控制线性升(降)温,加热炉体采用外面包裹绝热带的500 W功率外热式电烙铁芯,差热样品台为原始的Roberts-Austen型金属块体,测温元件是外径小于1 mm的K型铠装热电偶,热电偶直接浸入样品中。教学实践表明,该系统对于合金样品差热分析曲线测量是可靠准确的。

因此,当我们要求学生设计并搭建一套可用于共聚焦拉曼光谱仪上的差热样品台时,学生们并不觉得有很大的难度,他们很快确定,原有系统中的数据采集部分和温度控制部分都是可以继续使用的,需要改变的部分是加热炉体、样品台和测温元件,因为原有的炉体和样品台高度超出了拉曼仪共聚焦系统的聚焦行程长度(6–7 cm),且保温性能过于简陋,加热过程辐射的热量可能损坏聚焦镜头,同时从样品上方直接插入的热电偶也会阻挡入射光和散射光。根据这些分析,学生们设计并制作了可用于拉曼光谱测量的第一代差热分析样品台(如图1A所示),加热炉体为委托金工车间制作的长方体金属块,钻孔埋入100 W加热棒,金属块上方开出凹槽,将由报废的差热分析仪上拆卸下来的样品托盘安装在凹槽中,样品托盘为双托盘,用热电材料制作,可引出差热讯号,两个样品托盘间置入热电偶用于测量和控制加热体温度;安装完毕的样品台外包裹绝热材料,再用金属铝片覆盖做成外壳;该样品台共有6根引出线,其中加热棒电源线2根与程序控温仪连接,热电偶温度讯号2根和样品托盘温差讯号2根分别连接到数据采集器的两个通道上。初步运行结果表明,该样品台具备基本的差热分析功能,热电偶和加热装置集中在铝制外壳的内部,样品托盘暴露面积小,热辐射对拉曼光谱仪的共聚焦系统影响基本可以忽略。然而,进一步调试时学生发现,由于样品台体积和高度的限制,加热棒只能安装在金属块的一侧且仅能安装一根,100 W的功率严重不足,且样品托盘两侧的温度不一致,温度超过200 °C后很难控制线性升温,温度-时间曲线呈现纹波状,温差讯号本底噪声严重。

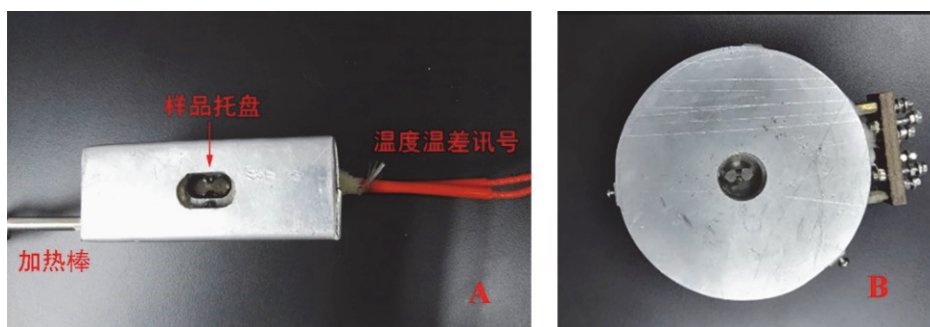


图1 差热样品台原型

A. 第一代; B. 第二代

针对这些问题,学生们尝试做了改进,图1B为改进后第二代样品台的实物照片,该样品台采用圆盘形设计,加大了恒温金属块的尺寸,在样品托盘两侧配置了2根100 W加热棒,以增强温度控制的均匀性和稳定性。运行结果表明,该平台的温度-时间曲线基本消除了纹波现象,配合程控仪的参数设定,线性升温性能良好。但是,该样品台直径达10 cm,整体笨重且不美观,在拉曼光谱仪显微载物台上操作不方便;同时,温差信号的基线仍然呈毛刺型,并没有随着控温精度的提高而有所改善,说明本底噪声问题并不是主要由控温精度差造成的。这个问题困扰了学生很长时间,一直得不到很好的解决,期间学生们尝试了多种加热棒、样品托盘和热电偶的布局方法,始终无法有效消除温差讯号的高本底噪声。在反复测试过程中,学生发现了一个现象,即在线性升温过程中温差信号的本底噪声比较大,而降温时基线则比较平滑,考虑到样品台的温度控制系统是人工智能比例-积分-微分(PID)调节系统,加热棒的输入电流存在起伏变化,这种起伏在升温过程中比较明显,降温过程中则基本没有电流输入,因此他们推测温差信号的本底噪声可能与加热棒中流过的电流波动有关。仔细分析后可以推断,由于温差电势信号非常低(微伏级),加热棒输入电流变化引起的电磁场变化会叠加到温差电势上,直线型加热棒产生的电磁场对于两个样品托盘来说不是完全相同的,无法有效互相抵消,可能导致较大的本底噪声幅度。

根据上述观察和推测,学生们对样品台设计进行修改,在加热体金属块外安装环形加热线圈套,使得加热电流可能产生的电磁场呈对称分布,降低了两个托盘上所受影响的差异;同时,用屏蔽线将温差、温度热电偶引线与加热器电源线隔离,降低相互影响程度。由于环形加热线圈功率更大、尺寸更小,因此加热体金属块及绝热材料的体积也大幅减小,样品台保护外壳直径减少到5 cm;在样品托盘上部加装可拆卸的带双小孔顶盖,双孔位置正对样品托盘,既不影响样品装卸和拉曼光谱测定的光通路,又减小了差热分析样品腔室的散热面积,避免了样品托盘的完全裸露,进一步增强保温控温性能。图2是加工定型的可用于拉曼光谱仪的差热样品台照片。

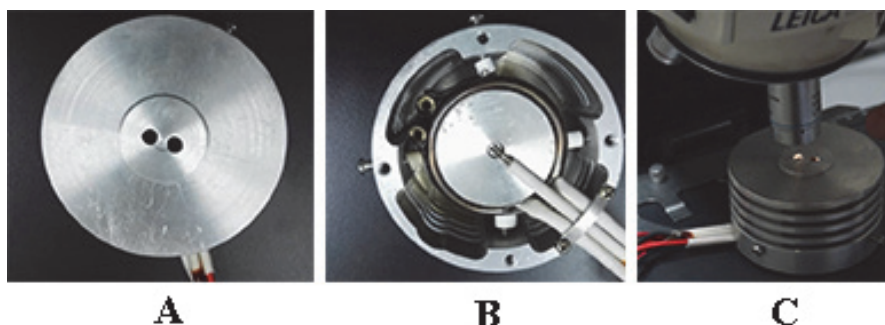


图2 定型的差热样品台

A. 顶视图; B. 底视图; C. 拉曼光谱-差热联用系统

将DTA样品台放置在激光共聚焦拉曼光谱仪的载物台上, 该载物台可三维移动, 方便对焦。激光束通过DTA样品台顶盖上的小孔射入, 散射光也由小孔射出, 而后进行分光检测。由此构成的DTA-Raman光谱联用实验装置包括以下几个部分: 拉曼光谱仪及光谱数据采集系统、DTA样品台、DTA样品台温度控制系统、DTA样品台温度/温差数据采集系统等, 系统整体联结原理框图见图3所示。

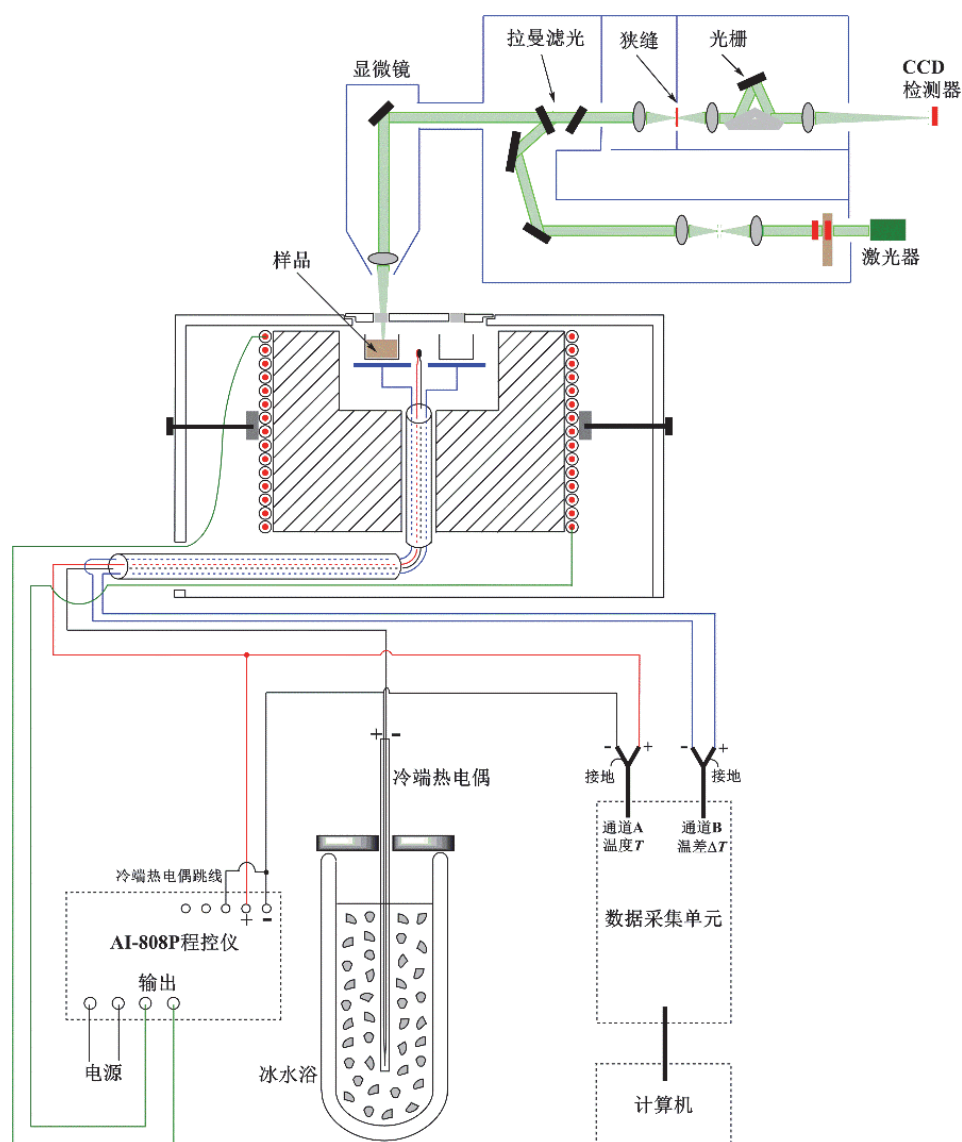


图3 DTA-Raman光谱联用实验装置工作原理框图

DTA样品台中绿色线为加热丝输入线; 红/黑(+/-)线为测温热电偶的热电势引出线;

蓝色线为样品/参比间的温差电势引出线

电子版为彩图

为精确测量与控制样品温度, 用一支K型铠装热电偶浸在冰水浴中作为温度测量的冷端。将该冷端热电偶的负极与DTA样品台的测温热电偶的负极相连, 以DTA样品台测温热电偶的正极为温度测量正极、以冷端热电偶的正极为温度测量的负极, 此时两热电偶正极间的热电势 U 即可换算为相对于 0°C 的温度值 T 。数据采集单元采用教学实验室常见的色谱数据工作站, 测量范围为 $0.1\ \mu\text{V}$ – $1000\ \text{mV}$ 。两个样品托盘的信号直接接入数据采集单元的B通道, 作为温差热电势信号, 其大小正比于温

差值 ΔT 。

拉曼光谱测量采用共聚焦显微拉曼光谱仪(雷尼绍, InVia型), 开机预热30 min后用硅片对仪器进行校正后测量, 激光波长514 nm, 物镜50X, 激光功率20 mW, 扫描时间1 s。样品台温度控制采用AI-808P程序温度控制器(厦门宇电), 双通道色谱数据工作站。为简化数据采集流程, 拉曼讯号和DTA讯号分别在2台电脑上独立采集, 手工记录每条拉曼图谱对应的样品温度值。由于DTA测量的升温速率一般小于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 因此每条拉曼图谱扫描时间(1 s)内样品的温度变化及其对样品相结构的影响几乎可以忽略。

2 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 熔盐体系相变过程的DTA-Raman联用测量

$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 二元熔盐体系是优质的太阳能储热材料, 也是得到广泛应用的仅有的几种熔盐体系之一^[6,11,12], 其相变规律的研究对于促进太阳能热力发电技术进步、开发新型储能材料体系具有重大意义。我校学生在物理化学实验课程中会完成用差热分析法测定该熔盐体系液固平衡相图的实验项目^[7], 实验是在商品化差热分析仪上完成的, 实验结果表明, 单一的差热分析方法很难完整准确地测出该熔盐体系的相图(如图4所示), 因为其相变过程涉及固相晶型转变, 是较为复杂的固液平衡体系, 在 $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上至固线温度(B区下缘线)之间会发生固相结构转变融合, 除靠近 NaNO_3 端的极少部分样品外, 在热分析曲线上基本无法观察到该温度区间内的相变过程, 这与文献报道结果是一致的^[7-10]。因此, 采用何种实验方法可以比较准确全面地测得该熔盐体系的相变规律, 是对实验结果讨论部分的重点。通过文献阅读, 学生发现这个貌似简单的二元体系, 很多实验方法都是无法得到明确结果的, 只有拉曼光谱可以对其涉及的固相晶型转变过程做出比较准确的表征。而在之前的仪器分析实验中, 学生们已经进行过用拉曼光谱定量分析硝酸盐溶液组成的实验, 熟悉实验技术和硝酸盐体系的光谱特性。由此, 在这两个教学实验的基础上, 学生产生出将差热分析和拉曼光谱技术融合联用的想法, 就水到渠成了。

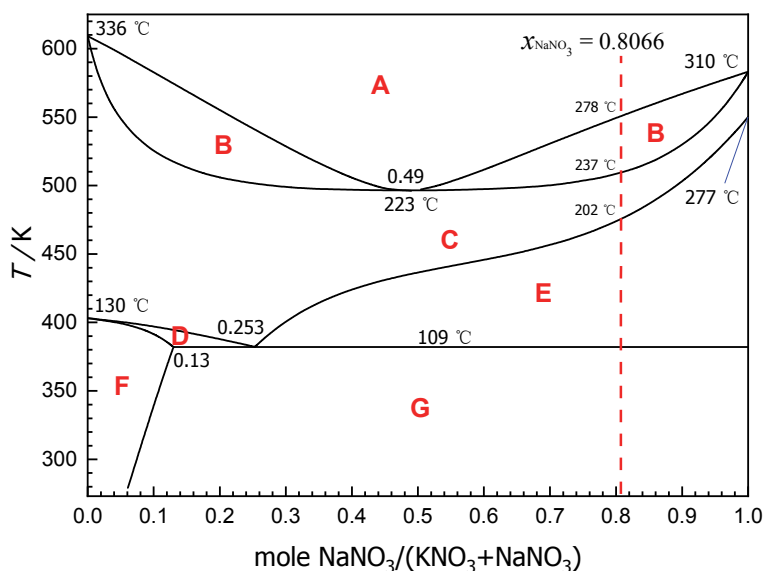


图4 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 二元熔盐体系液固平衡相图

文献中对 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 二元熔盐体系进行变温拉曼光谱测量时, 采用的是静态温度控制方法, 即在一个固定温度下测定混合熔盐样品的拉曼光谱, 然后改变温度再次进行测定^[11,12]。这种实验方法测量时间长, 不适合实验教学工作, 同时也不是实际意义上的仪器联用技术。为此, 学生们创造性地制作了一个可放置在共聚焦拉曼光谱仪样品平台上的小型差热分析池, 对二元硝酸盐熔盐体系

进行DTA-Raman联用测量,即在DTA线性升温条件下,样品经历动态相变过程中同步采集实时Raman讯号,实验测量速度较快,采用开放实验教学模式,学生组成2-3人一组的研究团队,分别对不同组成比的 NaNO_3 - KNO_3 熔盐进行检测,不同组成的熔盐粉末系由事先完全熔融混合均匀后冷却得到的熔盐块粉碎得到的,DTA测量的参比物为 α - Al_2O_3 粉末,样品和参比物均放置在 $\Phi 5 \times 4 \text{ mm}$ 铝坩锅中,质量均为20-30 mg常规测量,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,相变前后精细测量时设定为 $1-2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

实验结果表明,DTA-Raman联用测量技术获得了更为全面准确的相变分析数据。以硝酸钠摩尔分数为0.8066的 NaNO_3 - KNO_3 熔盐样品为例,图5为该样品在不同温度下Raman-DTA同步分析图。在DTA曲线上分别在110-128 $^\circ\text{C}$ 之间和220 $^\circ\text{C}$ 以上出现了两组吸热峰,前者对应的是 α -固溶体中的 KNO_3 的晶型转变过程,后者则为固体熔融盐的融化过程,这与以前的研究结果基本一致^[8];在128 $^\circ\text{C}$ 至199 $^\circ\text{C}$ 之间的DTA曲线为一条平直的基线,说明在这个温度区间内差热分析没有测量出样品存在任何相结构与相组成的改变。然而,拉曼光谱给出了更为细致的结构演变信息,100 $^\circ\text{C}$ 时拉曼光谱中存在1050和1066 cm^{-1} 处两个明显的谱峰,分别指认为 α -固溶体相和纯 NaNO_3 的 ν_1 - NO_3^- 振动峰^[11,12],表明该熔融盐以两相形式稳定存在;升高温度,1050 cm^{-1} 处的峰逐渐蓝移,演变为主峰(1066 cm^{-1})旁的肩峰(1055 cm^{-1}),表明体系中的 α -固溶体消失,形成了新的 $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}/\text{NO}_3$ 晶相;该肩峰在200 $^\circ\text{C}$ 左右基本消失,形成峰值为1064 cm^{-1} 的单峰结构;继续升高温度至240 $^\circ\text{C}$,其拉曼主峰位置逐渐红移,DTA曲线显示样品开始熔融,至297 $^\circ\text{C}$ 时熔融为液态,此时拉曼主峰位置移至1055 cm^{-1} 处。

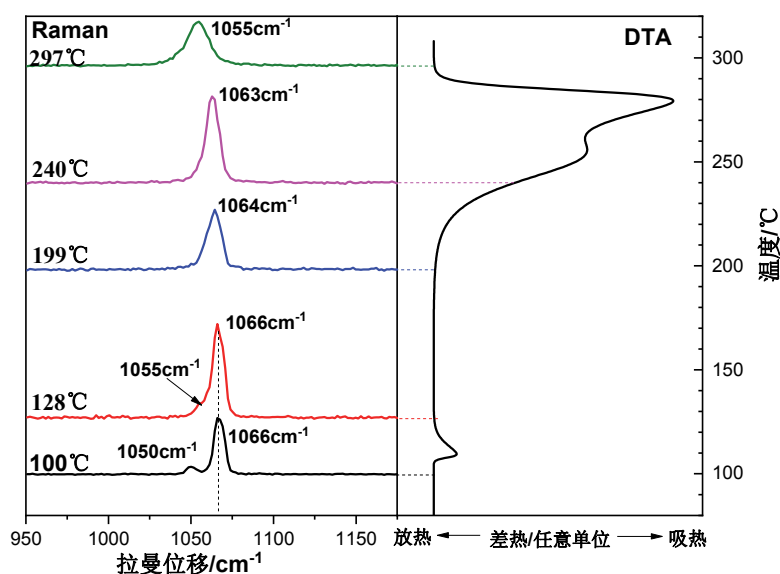


图5 NaNO_3 摩尔分数0.8066的熔盐样品晶系转变过程的Raman-DTA同步分析图

值得注意的是,相图(图4)显示在200 $^\circ\text{C}$ 附近会发生 $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_x\text{K}_{1-x}/\text{NO}_3$ 两相融合转变为新的 $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}/\text{NO}_3$ 单一晶相的相变过程,然而这一相变点用各种实验技术(如差示扫描量热法、X射线衍射、微量热法、高温显微镜等)都没有能够明确观察到^[6-10]。为细致研究该问题,学生们以更低的升温速率($1-2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),对128-189 $^\circ\text{C}$ 温度区间内样品的相变过程进行了详细地差热-拉曼光谱同步测量,并用Origin软件对相关谱峰进行了峰形拟合处理,如图6所示,其中黑线代表原始谱图,蓝线和红线是通过高斯函数多峰拟合的结果,随着温度的升高,对应 $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_x\text{K}_{1-x}/\text{NO}_3$ 两相共存的1066和1055 cm^{-1} 双峰逐步靠近,到189 $^\circ\text{C}$ 完全融合为1064 cm^{-1} 的单峰,表明此时两相已经变为一相,即样品完全转变为 $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}/\text{NO}_3$ 单一晶相,189 $^\circ\text{C}$ 的相变点温度也较为接近相图(图4)上的示值。这个结果很好地解决了之前研究所遇到的问题,说明采用DTA-Raman联用技术能为 NaNO_3 - KNO_3 熔盐体系的固态相组成融合转化过程提供确凿的实验证据,从而加强了学生对固态相变融合这一过程的直观认识。

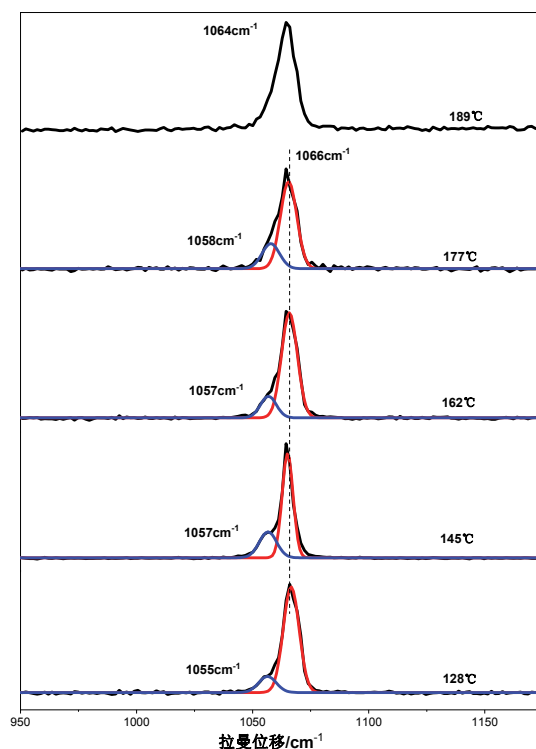


图6 NaNO_3 摩尔分数0.8066的熔盐样品128–189 °C的Raman光谱图

电子版为彩图

3 开放实验的内容设计和教学

上述开放实验项目包含两个部分，即使用现有材料配件设计、搭建差热-拉曼联用测量平台，并将其运用于熔盐体系液固相变测量，针对的是一般物理化学实验中很少涉及的“固相相变的测量”这一难点问题。不同测量方法之间的联合使用往往会产生 $1 + 1 > 2$ 的效应，是科学研究创新的重要方面；而新方法在初创之时，又常常面临缺乏完善、成熟的仪器系统的问题。作为一个模拟训练项目，通过本实验的教学过程能够培养学生合理利用现有实验条件进行研究方法和技术创新的思维意识和实践能力，同时测量对象的选择也能够很好地展示技术联用产生的叠加增强效果。

当前，在实验教学中体现“两性一度”的要求正在成为一种发展方向。以学生为主体，自主设计组建DTA-Raman联用实验设备，对学生具有相当的挑战度，需要经过反复多次的试错和改进以及耐心细致的观察现象和分析问题。从实验教学的内容设计上看，任何一个新创实验项目在其初创之时，都具有一定的创新性和挑战度，尤其是第一次面向学生的时候更是如此。但是，这种创新性和挑战度能否持续，即把这个实验教学内容设计的创新性和挑战度在一届又一届的学生中保持下去，使得实验项目常开常新，而不是做着做着就成了一个没有新意的传统实验项目，是值得深入思考的，尤其是开放实验的选题本身就应该具有开放性，可以根据每一届学生的特点和不同学科的教学内容对选题进行拓展和深入。在DTA-Raman联用测量熔盐液固平衡相图实验中，后续各届学生仍可分别针对差热样品池、数据采集模块和熔盐体系等进行拓展和改进，例如在差热样品池上增加进出气路进行气氛控制，在顶盖上增加玻璃窗片用于密封，使得差热样品池变为反应池，可进行不同气氛条件下的反应监测；同样，对有电子专业基础的学生，可自己搭建数据采集模块和编程，实现DTA讯号和拉曼光谱讯号的同步实时自动测量和分析，形成不同学科之间的交叉与融合；对于测量对象而言，开放的范围可以更广泛，既可以对已有的 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 体系进行深入全面完整的测量和分析，获得相图的全貌，也可以改换成不同的样品。因此，该项目能够大大增加实验的开放范围，使其既具有传承性又具有创新性，具有很好的教育意义和教学效果。

参 考 文 献

- [1] The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy. [2022-09-08]. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/ruska/lecture/>
- [2] Johnston, H. S.; Yost, D. M. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17* (4), 386.
- [3] 漆强, 蒋泉. 实验科学与技术, **2014**, *12* (1), 153.
- [4] 马品一, 梁芳慧, 高德江, 宋大千. 化学教育, **2021**, *42* (14), 64.
- [5] 许新华, 王晓岗, 吴梅芬. 实验技术与管理, **2013**, *30* (12), 72.
- [6] 许新华, 吴梅芬, 肖寒霜, 王晓岗. 实验技术与管理, **2016**, *33* (1), 67.
- [7] Greis, O.; Bahamdan, K. M.; Uwais, B. M. *Thermochim. Acta* **1985**, *86*, 345.
- [8] Kramer, C. M.; Wilson, C. J. *Thermochim. Acta* **1980**, *42*, 253.
- [9] Kofler, A. *Monatsh. Chem.* **1955**, *86*, 643.
- [10] Tammann, G.; Ruppelt, A.; Die, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *197*, 65.
- [11] Xu, K.; Chen, Y. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 173.
- [12] Xu, K.; Chen, Y. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 441.