

用于室温相变储能材料的 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图预测

尹霞¹, 陈启元¹, 曾德文¹, 杜勇²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 相图及材料设计与制造中心, 长沙 410083)

摘要: 采用 Pitzer-Simonson-Clegg 模型对四元体系 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 在 273~358 K 的溶解度相图进行预测, 模型参数拟合于二元体系 $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和三元体系 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的水活度、渗透系数及溶解度数据, 发现一个四元共晶点, 该点组成为 5.9% NaNO_3 、76.2% $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 17.9% KNO_3 (质量分数), 相变温度为 295.6 K。通过吸放热行为测试及 DSC 检测对共晶点组成材料的储热性能进行研究。结果表明: 该材料在相变温度附近具有良好的储放热性能, 且热焓很大, 可作为潜在的室温相变储能材料。

关键词: NaNO_3 ; LiNO_3 ; KNO_3 ; Pitzer-Simonson-Clegg 模型; 相变储能材料; 相图

中图分类号: O642.4

文献标志码: A

Phase diagram prediction of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system as room temperature phase change materials

YIN Xia¹, CHEN Qi-yuan¹, ZENG De-wen¹, DU Yong²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Science Center for Phase Diagram and Materials Design and Manufacture,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A Pitzer-Simonson-Clegg model was applied to the predict phase diagram of the quaternary system $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ from 273 K to 358 K, and the model parameters were fitted to the experimental water activity, osmotic coefficient and solubility of the binary systems $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and the ternary systems $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. A quaternary eutectic point consisting of 5.9% NaNO_3 , 76.2% $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and 17.9% KNO_3 was predicted, and the melting temperature is 295.6 K. The exothermal and endothermal behaviors of the predicted phase change material were measured and its DSC measurement was carried out. The experimental results show that the predicted material with larger melting heat has excellent heat storage and release ability, and it is expected to be used as the room temperature phase change material.

Key words: NaNO_3 ; LiNO_3 ; KNO_3 ; Pitzer-Simonson-Clegg model; phase change material; phase diagram

目前, 世界能源紧张日渐突出, 新能源的开发成为目前国际研究的热点, 其中相变储能材料由于其安全廉价及储能密度大等优点受到研究者的普遍关注。

其作用原理是, 当环境温度高于相变点时, 储能材料通过融化自发从环境吸收热量, 当环境温度低于相变点时, 储能材料通过结冰向环境释放能量, 以此调节

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA052503); 国家自然科学基金资助项目(J0830415); 湖南省自然科学基金资助项目(11JJ2011)

收稿日期: 2011-09-20; 修订日期: 2012-02-20

通信作者: 曾德文, 教授, 博士; 电话: 13618496806; E-mail: dewen_zeng@hotmail.com

环境温度。相变温度在室温范围(15~25 °C)的相变材料因其可大量吸收储存低温热源的热, 同时又可维持环境温度在人体感觉在较舒适的范围, 在建筑调温方面有着广泛的应用前景。而目前国内外已知热容量大、相变温度在室温范围内的储能材料少之又少。本课题组在前期工作中^[1-5]发现 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中存在共晶温度为 298~301 K 左右的相变材料, 这些材料对调节室温来说, 其相变温度依然稍稍偏高, 更低一些的相变温度是人们所希望的。从相图基本原理来说, 在 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中可能存在潜在的室温相变储能材料, 其共晶温度将有可能落在室温范围内。但目前缺乏该四元体系的溶解度数据, 无法判断其共晶点组成及相变温度。国际上寻找共晶点的常用方法是“配方法”, 即向一种已知的熔盐水化物中添加另一种或几种无机物或它们的水化物, 然后再实验测定该混合物的储放能性能。该方法的优点是研究方法相对简单易行, 但要从众多的体系中用实验的方法找到理想的储能材料有如大海捞针, 极为耗时耗财, 而且所找的一般均为非共晶点材料。

本课题组以前的工作表明^[1-6], 应用热力学模型预测相图以期寻找温度适宜的相变点是一种行之有效的方法。通过对目前国际常用的几种热力学模型预测能力的比较研究^[6], 发现 BET 模型^[7]适用于预测高溶解性盐体系的热力学性质, Pitzer-Simonson-Clegg 模型(简称 PSC 模型)^[8-11]能比较准确地描述并预测浓度由低至高盐体系的热力学性质。而在本研究的体系中既含有低温时溶解度不大的 KNO_3 , 又包括高溶解性的 LiNO_3 , 故选择 PSC 模型用于 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系相图的预测。

1 模型方法

对于任意混合电解质溶液, CLEGG 等^[8]在 1992 年给出了溶剂水(W)、阳离子(M)和阴离子(X)活度因子(f)的 PSC 模型表达式, 分别如下:

$$\begin{aligned} \ln(f_W) = & 2A_x I_x^{3/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) - \\ & \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \exp(-\alpha_1 I_x^{1/2}) - 2 \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (\mathcal{G}_{cc'} + I_x \mathcal{G}'_{cc'}) - \\ & 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (\mathcal{G}_{aa'} + I_x \mathcal{G}'_{aa'}) - 2 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} W_{cc'a} - \\ & 2 \sum_c E_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} W_{aa'c} - 4 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (x_c / \nu_{c(a)} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & x_{c'} / \nu_{c'(a)}) U_{cc'a} - 4 \sum_c E_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (x_a / \nu_{a(c)} - \\ & x_{a'} / \nu_{a'(c)}) U_{aa'c} + (1/F) \sum_c \sum_a E_c E_a [(z_c + z_a) / (z_c z_a)] \cdot \\ & (W_{W,ca} - x_W W_{W,ca}) + \sum_c \sum_a x_c x_a [(z_c + z_a)^2 / (z_c z_a)] \cdot \\ & (U_{W,ca} - 2x_W U_{W,ca}) + 4 \sum_c \sum_a x_c x_a (2x_W V_{W,ca} - 3x_W^2 V_{W,ca}) + \\ & 4 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (Q_{W,cc'a} - 2x_W Q_{W,cc'a}) + \\ & 4 \sum_c E_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (Q_{W,aa'c} - 2x_W Q_{W,aa'c}) - \\ & 2 \sum_a E_a \sum_{c < c' < c''} x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a} - \\ & 2 \sum_c E_a \sum_{a < a' < a''} x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c} - \\ & 2F \sum_{c < c'} \sum_{a < a'} x_c x_c x_a x_{a'} Z_{cc'aa'} \end{aligned} \quad (1)$$

对于阳离子 M:

$$\begin{aligned} \ln(f_M) = & -z_M^2 A_x [(2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \\ & I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_M^2) / (1 + \rho I_x^{1/2})] + \sum_a x_a B_{Ma} g(\alpha I_x^{1/2}) - \\ & \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} [z_M^2 g(\alpha I_x^{1/2}) / (2I_x) + \\ & (1 - z_M^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha I_x^{1/2})] + \sum_a x_a B_{Ma}^1 g(\alpha_1 I_x^{1/2}) - \\ & \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 [z_M^2 g(\alpha_1 I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_M^2 / (2I_x)) \cdot \\ & \exp(-\alpha_1 I_x^{1/2})] + 2 \sum_c x_c [\mathcal{G}_{Mc} - x_M (\mathcal{G}_{Mc} + \\ & \mathcal{G}'_{Mc} (I_x - z_M^2 / 2))] - 2 \sum_{c < c'} x_c x_{c'} [\mathcal{G}_{cc'} + \mathcal{G}'_{cc'} (I_x - z_M^2 / 2)] - \\ & 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} [\mathcal{G}_{aa'} + \mathcal{G}'_{aa'} (I_x - z_M^2 / 2)] + \\ & 2 \sum_a E_a (\sum_c x_c W_{Mca} - \sum_{c < c'} x_c x_{c'} W_{cc'a}) - \\ & 2 \sum_c (E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} x_a x_{a'} W_{aa'c} + \\ & 2 \sum_a E_a \{ \sum_c x_c (2x_M / \nu_{M(a)} - x_c / \nu_{c(a)}) U_{Mca} - \\ & 2 \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (x_c / \nu_{c(a)} - x_{c'} / \nu_{c'(a)}) U_{cc'a} \} - \\ & 2 \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (x_a / \nu_{a(c)} - x_{a'} / \nu_{a'(a)}) U_{aa'c} + \\ & \sum_a E_a \{ [(z_M + z_a) / z_a] W_{W,Ma} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (z_M/2+1/F)\sum_c E_c[(z_c+z_a)/(z_c z_a)]W_{W,ca}\}+ \\
& \sum_a x_a\{[(z_M+z_a)^2/(z_M z_a)]U_{W,Ma}- \\
& 2\sum_c x_c[(z_c+z_a)^2/(z_c z_a)]U_{W,ca}\}+ \\
& 4\sum_a x_a(V_{W,Ma}-3\sum_c x_c V_{W,ca})+ \\
& 4\sum_a E_a\{\sum_c' x_c Q_{W,Mca}-2\sum_{c<c'}\sum_c x_c x_{c'} Q_{W,cc'a}\}- \\
& 4\sum_c (2E_c-ME_c)\sum_{a<a'}\sum_c x_a x_{a'} Q_{W,aa'c}+ \\
& \sum_a E_a(\sum_c' \sum_{c'<c'} x_c x_{c'} X_{Mcc'a}-2\sum_{c<c'}\sum_{c'<c''}\sum_c x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a})- \\
& \sum_c (2E_c-ME_c)\sum_{a<a'}\sum_{a''}\sum_c x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c}+ \\
& \sum_{a<a'}\sum_a x_a x_{a'}\{F\sum_c' x_c Z_{Mcaa'}-(3F-MF)\sum_{c<c'}\sum_c x_c x_{c'} Z_{cc'aa'}\}- \\
& \sum_a E_a\{(1-E_M/2)[(z_M+z_a)/z_a]W_{W,Ma}- \\
& (z_M/2)\sum_c' E_c[(z_c+z_a)/(z_c z_a)]W_{W,ca}\} \quad (2)
\end{aligned}$$

对于阴离子 X:

$$\begin{aligned}
\ln(f_X) &= -z_X^2 A_x [(2/\rho) \ln(1+\rho I_x^{1/2}) + \\
& I_x^{1/2} (1-2I_x/z_X^2)/(1+\rho I_x^{1/2})] + \sum_c x_c B_{cX} g(\alpha I_x^{1/2}) - \\
& \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} [z_X^2 g(\alpha I_x^{1/2})/(2I_x) + \\
& (1-z_X^2/(2I_x)) \exp(-\alpha I_x^{1/2})] + \sum_c x_c B_{cX}^1 g(\alpha_1 I_x^{1/2}) - \\
& \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 [z_X^2 g(\alpha_1 I_x^{1/2})/(2I_x) + \\
& (1-z_X^2/(2I_x)) \exp(-\alpha_1 I_x^{1/2})] + 2\sum_a' x_a [\mathcal{G}_{Xa} - x_X (\mathcal{G}_{Xa} + \\
& \mathcal{G}'_{Xa} (I_x - z_X^2/2))] - 2\sum_{c<c'} \sum_c x_c x_{c'} [\mathcal{G}_{cc'} + \mathcal{G}'_{cc'} (I_x - z_X^2/2)] - \\
& 2\sum_{a<a'} \sum_a' x_a x_{a'} [\mathcal{G}_{aa'} + \mathcal{G}'_{aa'} (I_x - z_X^2/2)] + \\
& 2\sum_c E_c (\sum_a' x_a W_{Xac} - \sum_{a<a'} \sum_c x_a x_{a'} W_{aa'c}) - \\
& 2\sum_a (E_a - {}^X E_a) \sum_{c<c'} \sum_c x_c x_{c'} W_{cc'a} + \\
& 2\sum_c E_c \{\sum_a' x_a (2x_X/v_{X(c)} - x_a/v_{a(c)}) U_{Xac} - \\
& 2\sum_{a<a'} \sum_a x_a x_{a'} (x_a/v_{a(c)} - x_{a'}/v_{a'(c)}) U_{aa'c}\} -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2\sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c<c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} (x_c/v_{c(a)} - x_{c'}/v_{c'(a)}) U_{cc'a} + \\
& \sum_c E_c \{[(z_X+z_c)/z_c] W_{W,cX} - (z_X/2+1/F) \\
& \sum_a E_a [(z_c+z_a)/(z_c z_a)] W_{W,ca}\} + \\
& \sum_c x_c \{[(z_X+z_c)^2/(z_X z_c)] U_{W,cX} - \\
& 2\sum_a x_a [(z_a+z_c)^2/(z_c z_a)] U_{W,ca}\} + \\
& 4\sum_c x_c (V_{W,cX} - 3\sum_a x_a V_{W,ca}) + \\
& 4\sum_c E_c \{\sum_a' x_a Q_{W,Xac} - 2\sum_{a<a'} \sum_c x_a x_{a'} Q_{W,aa'c}\} - \\
& 4\sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c<c'} \sum_c x_c x_{c'} Q_{W,cc'a} + \\
& \sum_c E_c (\sum_a' \sum_{a'<a'} x_a x_{a'} X_{Xaa'c} - 2\sum_{a<a'} \sum_{a''}\sum_c x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c}) - \\
& \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c<c'} \sum_{c''}\sum_c x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a} + \\
& \sum_{c<c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} \{F\sum_a' x_a Z_{cc'Xa} - (3F-{}^X F)\sum_{a<a'} \sum_c x_a x_{a'} Z_{cc'aa'}\} - \\
& \sum_c E_c \{(1-E_X/2)[(z_c+z_X)/z_c] W_{W,cX} - \\
& (z_X/2)\sum_a' E_a [(z_c+z_a)/(z_c z_a)] W_{W,ca}\} \quad (3)
\end{aligned}$$

式中: A_x 为 Debye-Hückel 参数; I_x 是以摩尔分数为基础的离子强度; $\rho = 2\ 150[d/(DT)]^{1/2}$, d 、 D 分别是溶剂水的密度和介电常数; x_i 和 z_i 分别是物种 i 的摩尔分数和 i 离子的电荷数; α 和 α_1 为常数, 在本研究中, 设定 $\alpha = 13.0$, $\alpha_1 = 2.0$ 。其它参数的意义为

$$E_c = x_c z_c / (\sum_c x_c z_c)$$

$$E_a = x_a z_a / (\sum_a x_a z_a)$$

$$F = 1/[1/2(\sum_c x_c z_c + \sum_a x_a z_a)]$$

$$v_{c(a)} = z_a / (z_c + z_a)$$

$$v_{a(c)} = z_c / (z_c + z_a)$$

$${}^i F = F(1 - (z_i/2)F)$$

$${}^M E_c = -z_M E_c / (\sum_c x_c z_c) \quad (c \text{ 不包含 } M)$$

$${}^M E_c = [z_M / (\sum_c x_c z_c)](1 - E_M) \quad (c \text{ 包含 } M)$$

$${}^X E_a = -z_X E_a / (\sum_a x_a z_a) \quad (a \text{ 不包含 } X)$$

$${}^X E_a = [z_X / (\sum_a x_a z_a)](1 - E_X) \quad (a \text{ 包含 } X)$$

$$g_{ij} = [z_i z_j / (4I_x)] [J(x_{ij}) - J(x_{ii}) / 2 - J(x_{jj}) / 2]$$

$$g'_{ij} = -g_{ij} / I_x +$$

$$[z_i z_j / (8I_x^{1/2})] [x_{ij} J'(x_{ij}) - x_{ii} J'(x_{ii}) / 2 - x_{jj} J'(x_{jj}) / 2]$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A_x I_x^{1/2}$$

$$J'(x_{ij}) = \partial J(x_{ij}) / \partial x_{ij}$$

$$J(x_{ij}) = x_{ij} / [4 + C_1 x_{ij}^{C_2} \exp(C_3 x_{ij}^{C_4})]$$

$$(C_1=4.581, C_2=-0.723\ 7, C_3=-0.012, C_4=0.528)$$

式中: B_{ca} 、 B_{ca}^1 、 $W_{W,ca}$ 、 $U_{W,ca}$ 、 $V_{W,ca}$ 为二元参数, 在本研究中, $B_{ca}^1 = 0$, W_{ijk} 、 U_{ijk} 、 $Q_{W,ijk}$ 为三元粒子相互作用参数, 在此, 忽略四元粒子相互作用参数 $Z_{cc'aa'}$ 、 $X_{cc'c'a}$ 、 $X_{aa'a'c}$ 。

文献[8]中公式(24)~(26)中存在的印刷错误, 本文已在此更正。

2 NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O 四元体系相图的计算

2.1 二元体系参数的确定

利用实验水的活度数据^[3, 12-15]分别拟合 NaNO₃-H₂O、LiNO₃-H₂O 和 KNO₃-H₂O 体系的二元模型参数, 其与温度的关系式见表 1。

为计算三元及四元体系的相图, 需知道体系中各固相的溶度积常数。对某一固相 $MX \cdot nH_2O_{(s)}$, 其溶解

平衡可表示为: $MX \cdot nH_2O_{(s)} = MX_{(aq)} + nH_2O_{(aq)}$, 达到平衡时, 溶度积常数 $k_{MX \cdot nH_2O}$ 可表达为

$$\ln k_{MX \cdot nH_2O} = \ln a_{MX(aq)} + n \ln a_{H_2O}$$

其中 a_{MX} 和 a_{H_2O} 分别为盐 MX 和水的活度。结合各体系的二元模型参数和二元溶解度数据^[16-18], 计算出 NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O 四元体系中各固相在不同温度下的 $k_{MX \cdot nH_2O}$, 并将其与温度的关系式拟合为:

$$\ln k_{MX \cdot nH_2O} = A + B/T + CT + D \ln T, \text{ 结果见表 2。}$$

2.2 三元体系相图的计算

以前的研究^[3]表明, 若仅用二元模型参数, PSC 模型不能准确计算相关三元体系的相图。故此分别用 NaNO₃-LiNO₃-H₂O、NaNO₃-KNO₃-H₂O 和 LiNO₃-KNO₃-H₂O 体系的溶解度及水活度数据拟合这三个体系的三元离子相互作用参数(见表 3), 并结合表 1~3 中所给参数计算了 3 个体系的完整相图(见图 1~3), 发现计算值与实验值一致。

2.3 NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O 四元体系相图及相变材料的预测

结合表 1~3 的数据, 对四元体系 NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O 在 273 K~358 K 的溶解度相图进行预测(见图 4), 并找到一个熔点为 295.6 K 的四元共晶点(图 4 中的 E 点), 其组成按质量分数为 NaNO₃: 5.9%, LiNO₃·3H₂O: 76.2%, KNO₃: 17.9%。

表 1 二元 PSC 模型参数

Table 1 Binary PSC model parameters

Electrolyte	$B_{ca}=B_1+B_2T$		$W_{W,ca}=W_1+W_2T$		$U_{W,ca}=U_1+U_2T$		$V_{W,ca}=V_1+V_2T$		T/K	Water activity used for fitting
	B_1	B_2	W_1	W_2	U_1	U_2	V_1	V_2		
NaNO ₃	-517.39	1.756 5	-3.066	0.008 12	-7.859	0.023 76	8.114	-0.027 21	298.15~424.9	[12-13]
LiNO ₃	100.6	-0.287	-7.125	0.009 98	2.70	-0.003 5	-8.848	0.022 33	298.15~373.4	[3, 14]
KNO ₃	-65.03	0.190 5	1.28	-0.002 4	-6.79	0.015 8	0	0	298.15~425.5	[3, 15]

表 2 NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O 体系中固相的 $\ln k$ 与温度(T)的关系

Table 2 Relationship between parameters $\ln k$ of solid phases in system NaNO₃-LiNO₃-KNO₃-H₂O and temperature

Solid phase	$\ln k=A+B/T+CT+D \ln T$				Solubility source
	A	B	C	D	
NaNO ₃	-84.734	1 317.8	0	13.137	[16]
LiNO ₃	74.431	-3 004.1	0	-11.015	[18]
LiNO ₃ ·3H ₂ O	7.898	-3 242.5	0	0	[18]
KNO ₃	1 366.210	-40 957.9	0.369 17	-236.448	[16-17]

表 3 三元 PSC 模型参数

Table 3 Ternary PSC model parameters

System	$W_{ijk}=a+bT$		$Q_{w,ijk}=c+dT$		$U_{ijk}=e+fT$		T/K	Water activity and solubility data for fitting
	a	b	c	d	e	f		
$\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	-13.432	0.031 6	23.229	-0.067 52	-1.071 3	0.003 6	298-323	[19-20]
$\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	-18.563	0.039 72	4.852	-0.014 4	-19.265	0.064 01	298-373	[14, 17, 21]
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	6.605	-0.026 04	-8.35	0.028	0	0	298-323	[16]

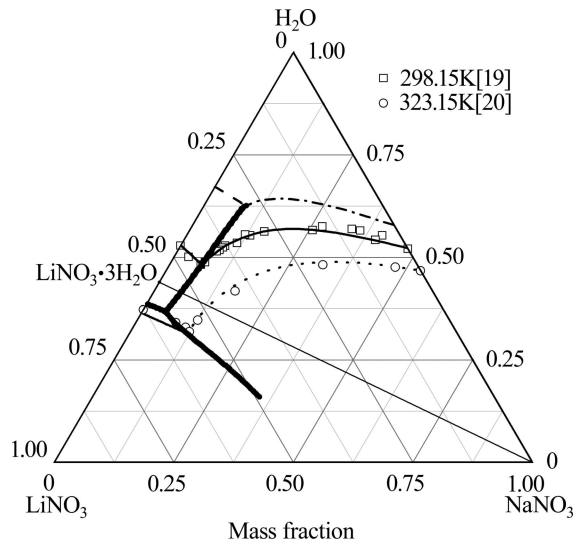


图 1 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图的计算值与实验值^[19-20]比较

Fig. 1 Comparison of calculated (lines) and experimental (symbols)^[19-20] phase diagram of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system (—: Predicted polytherm; ---: Calculated isotherm at 298.15 K;: Calculated isotherm at 323.15 K; ----: Calculated isotherm at 273.15 K)

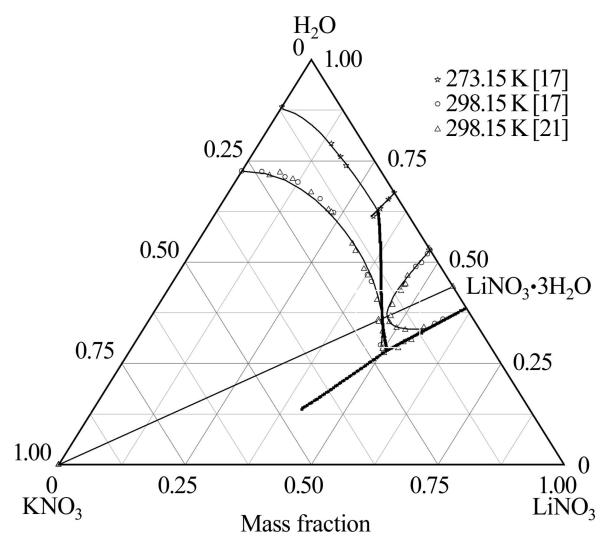


图 3 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图的计算值与实验值^[17, 21]比较

Fig. 3 Comparison of calculated (lines) and experimental (symbols)^[17, 21] phase diagram of $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system (—: Predicted polytherm; ---: Calculated isotherms)

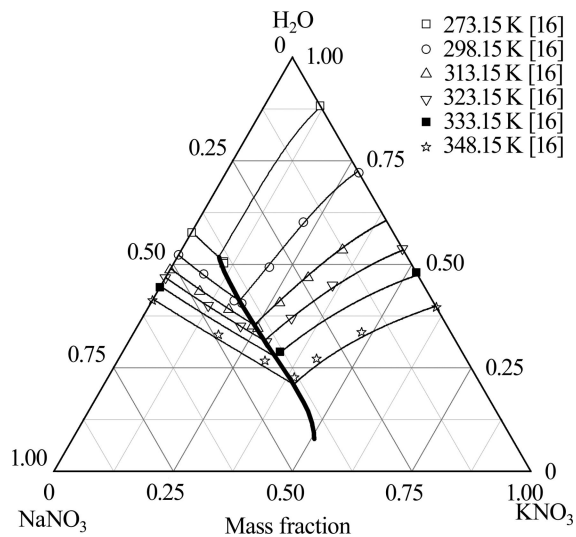


图 2 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图的计算值与实验值^[16]比较

Fig. 2 Comparison of calculated (lines) and experimental (symbols)^[16] phase diagram of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system (—: Predicted polytherm; ---: Calculated isotherms)

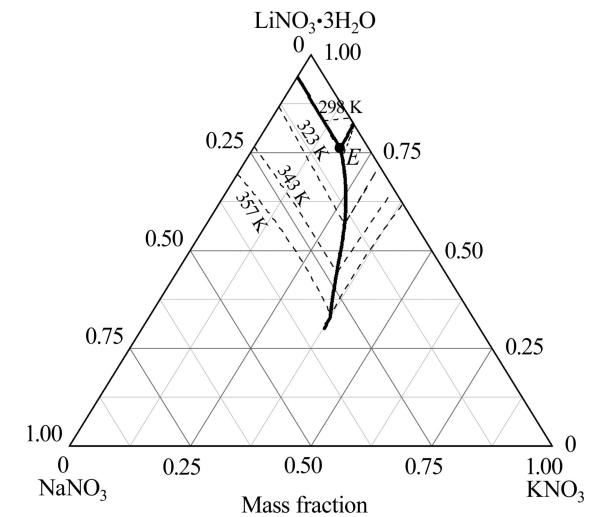


图 4 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度相图

Fig. 4 Solubility phase diagram of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system (—: Predicted eutectic line; ----: Predicted isotherms; ●(E): Predicted eutectic point)

3 储能材料吸放热性能检测

3.1 实验部分

对预测的四元共晶点 $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-NaNO}_3$ (图 4 中的 E 点) 的融化与结晶行为进行测定, 实验装置图在前期工作^[1]中已有介绍。首先按 E 点的比例配置 50 克储能材料样品, 然后将封装了样品的 100 mL 试管固定在 1 L 左右的空烧杯内, 再把烧杯放入恒温水浴槽(控温精度 ± 0.1 K), 并将一支与计算机相连的温度传感器插入样品中, 在线监测并记录样品的温度变化情况。测定融化或结晶行为前, 分别将水浴温度控制在高于或低于熔点温度 5~7 K, 待水浴的温度恒定后, 再将装有样品的试管放入空烧杯中, 检测样品的吸热和放热曲线。

用分析纯试剂按图 4 中 E 点组成进行配样, 采用差示扫描量热仪(DSC Q10, TA 公司生产)对样品的热焓及熔点进行测试。取 15 mg 样品置于带盖样品盘中, 以 10 K/min 的速度从 263 K 升温至 323 K。

3.2 实验结果与讨论

储能材料(Phase change material, PCM)的融化结晶行为曲线如图 5。一般而言, 储能材料的升降温曲线与环境温度曲线之间面积即为储能材料吸放热能力, 且结晶时的相变温度均稍低于融化时的相变温度。由图 5 可见, 该材料在 292.4 K 附近有一段明显的降温平台, 表明材料在这一温度下凝固并向环境释放热量; 在 295 K 附近有一明显的升温平台, 这是由材料从环境吸收热量而融化导致。

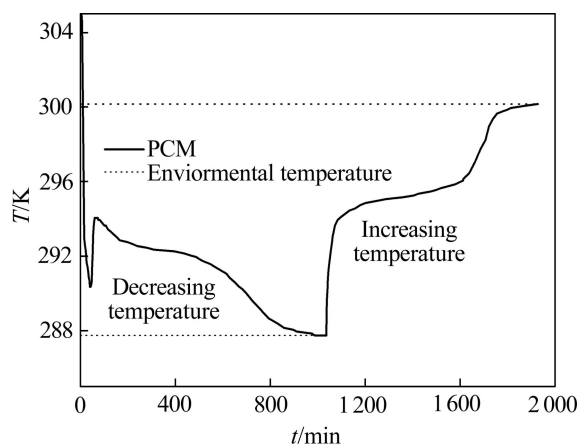


图 5 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-KNO}_3$ 储能材料的吸放热行为
Fig. 5 Releasing and storage heat behavior of PCM of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-KNO}_3$

由储能材料的 DSC 测定结果(图 6)可以看出, 测定的熔点为 295 K, 偏离预测值 0.6 K, 热焓为 200.1 J/g。

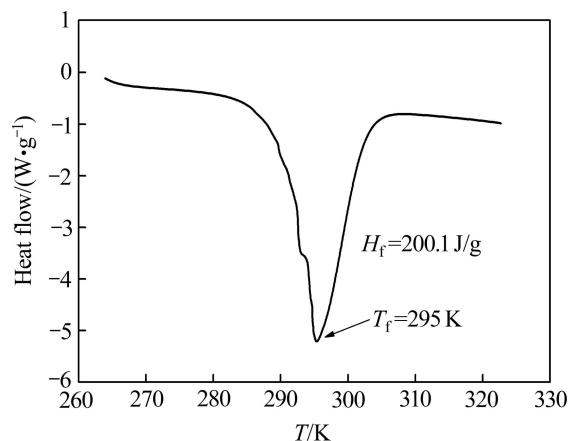


图 6 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-KNO}_3$ 储能材料的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of PCM of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-KNO}_3$

实验结果充分说明本文作者用 PSC 模型预测到的四元共晶点 $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O-NaNO}_3$, 其熔点正确, 且储能效果甚佳(热焓很大), 可望用作潜在的室温相变储能材料。

4 结论

1) 利用 PSC 模型对三元体系 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的相图进行计算和预测, 二元和三元模型参数通过拟合相关实验数据(如水活度、渗透系数或溶解度)得到。

2) 结合二元和三元 PSC 模型参数, 对四元体系 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的溶解度相图进行预测, 并找到一个熔点为 295.6 K 的共晶点 $\text{NaNO}_3(5.9\%)\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}(76.2\%)\text{-KNO}_3(17.9\%)$ 。

3) 对上述熔点为 295.6 K 共晶点组成进行融化结晶行为及 DSC 测试, 研究结果表明该材料从低温热源储热性能优异, 是潜在的室温相变储能材料。

REFERENCES

- [1] LI B H, ZENG D W, YIN X, CHEN Q Y. Theoretical prediction and experimental determination of room-temperature phase change materials using hydrated salts as agents[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 100: 685-693.
- [2] ZENG D W, LIU H X, CHEN Q Y. Simulation and prediction of solubility phase diagram for the separation of MgCl_2 from LiCl

- brine using HCl as a salting-out agent[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89: 21–31.
- [3] ZENG D W, WU Z D, YAO Y, HAN H J. Isopiestic determination of water activity on the system $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 273.1 and 298.1 K[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2010, 39: 1360–1376.
- [4] ZENG D W, VOIGT W. Phase diagram calculation of molten salt hydrates using the modified BET equation[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2003, 27: 243–251.
- [5] YIN X, CHEN Q Y, ZENG D W, WANG W L. Phase diagram of the system $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2011, 35: 463–472.
- [6] 尹霞, 李琴香, 曾德文, 万艳鹏. 高溶解性盐体系热力学模型预测能力的比较研究 I: 二元体系[J]. *化学学报*, 2008, 66(15): 1815–1826.
- YIN Xia, LI Qin-xiang, ZENG De-wen, WAN Yan-peng. Comparison of thermodynamic models in high-solubility salt + H_2O systems I: Binary systems[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(15): 1815–1826.
- [7] STOKES R H, ROBINSON R A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, 70: 1870–1878.
- [8] CLEGG S L, PITZER K S, BRIMBLECOMBE P. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 9470–9479.
- [9] CLEGG S L, PITZER K S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: Generalized equations for symmetrical electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 3513–3520.
- [10] SIMONSON J M, PITZER K S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: The system $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90: 3009–3013.
- [11] PITZER K S, SIMONSON J M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: Theory and equations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90: 3005–3009.
- [12] PEARCE J N, HOPSON H. The vapor pressures of aqueous solutions of sodium nitrate and potassium thiocyanate[J]. *Journal of physical chemistry*, 1937, 41: 535–538.
- [13] BOBMANN E, RICHTER J, STARK A. Experimental results and aspects of analytical treatment of vapor pressure measurements in hydrated melts at elevated temperatures[J]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry*, 1993, 97: 240–245.
- [14] BRAUNSTEIN H, BRAUNSTEIN J. Isopiestic studies of very concentrated aqueous electrolyte solutions of LiCl , LiBr , LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-CsNO}_3$, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CsNO}_3$ at 100 to 150 °C[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1971, 3: 419–431.
- [15] BARRY J C, RICHTER J, STICH E. Vapour pressures and ionic activity coefficients in the system $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ from dilute solutions to fused salts at 425 K, 452 K and 492 K[J]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry*, 1988, 92: 1118–1122.
- [16] LINKE W F, SEIDELL A. Solubilities: inorganic and metal-organic compounds[M]. 4th ed. Washington DC: American Chemical Society; 1965.
- [17] 尹霞, 吴玉双, 李琴香, 曾德文. $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系相平衡研究[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(1): 45–48.
- YIN Xia, WU Yu-shuang, LI Qin-xiang, ZENG De-wen. Phase equilibrium of $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system[J]. *Chinese Journal Inorganic Chemistry*, 2010, 26(1): 45–48.
- [18] ZENG D W, MING J W, VOIGT W. Thermodynamic study of the system $(\text{LiCl} + \text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O})$ [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40: 232–239.
- [19] KURTOVA L V, BOLSHAKOVA L P, PLYUSHCHEV V E. Equilibria in the system $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C[J]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1963, 8: 1993–1994.
- [20] ANDRONOVA N P. Sodium nitrate-lithium nitrate-water system at 50.deg[J]. *Uchenye Zapiski-Yaroslavskii Gosudarstvennyi Pedagogicheskii Institut imeni K. D. Ushinskogo*, 1972, 103: 50–51.
- [21] SILVKO T A, SHAKHNO I V, PLYUSHCHEV V E. Solubility Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{NO}_3^-$, $\text{CO}_3^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ at 25.deg[J]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1968, 13: 2020–2026.

(编辑 李艳红)