

落入式量热法对熔盐储热材料热力学性质的研究

吴冰^{1,2}, 尹楠^{1,2}, 胡金玲³, 魏小兰³, 赵红^{1,4}, 史全²

(1. 大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 热化学实验室, 大连 116023;

3. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; 4. 四川轻化工大学化学与环境工程学院, 自贡 643000)

摘要 熔盐储热材料是当前高温储热技术领域备受关注的储热介质, 对于其热力学性质的研究与理解是开展熔盐储热材料研究的重要基础. 本文建立了高温落入式量热装置, 并用于熔盐储热材料热力学性质的研究; 通过测量标准物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的焓值确定量热装置的测量准确度为 $\pm 0.5\%$; 利用测得的高纯度Sn固-液相变前后的焓值, 分析得到量热装置的相变温度、焓值与差示扫描量热方法测量结果偏差分别为 $\pm 0.12\%$ 和 $\pm 1.30\%$. 使用该量热装置测量了 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)在350~750 K温区的焓值, 通过数据拟合分别得到了固相与液相的焓值多项式方程, 计算得到相变温度与相变焓值. 结果表明, 落入式量热法能够准确测量熔盐储热材料焓值、相变温度与相变焓值等热力学性质, 可为熔盐储热材料热力学性质的研究提供可靠的量热实验手段.

关键词 落入式量热法; 太阳熔盐; 硝酸钾; 硝酸钠; 相变焓; 相变温度; 焓

中图分类号 O642 文献标志码 A doi: 10.7503/cjeu20250170

Thermodynamic Property of Molten Salt Thermal Energy Storage Materials Using Drop Calorimetric Technique

WU Bing^{1,2}, YIN Nan^{1,2}, HU Jinling³, WEI Xiaolan³, ZHAO Hong^{1,4*}, SHI Quan^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;

2. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,

Dalian 116023, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of

Technology, Guangzhou 510640, China; 4. College of Chemistry and Environmental Engineering,

Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract As heat storage media, molten salt thermal storage materials have received considerable attention in the field of high-temperature thermal storage technology. Research and understanding of their thermodynamic properties are fundamental to advancing molten salt thermal storage materials. In this study, a high-temperature drop calorimeter was developed for investigating the thermodynamic properties of molten salt thermal energy storage

收稿日期: 2025-06-20. 网络首发日期: 2025-08-15.

联系人简介: 史全, 男, 博士, 研究员, 主要从事热化学与量热技术、材料热力学和相变材料方面的研究.

E-mail: shiquan@dicp.ac.cn

赵红, 女, 博士, 教授, 主要从事纳米材料制备与应用、锂离子电池材料及电催化剂的开发方面的研究.

E-mail: zhaohong@suse.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22273100)、辽宁省科技计划项目(批准号: 2024JH2/102600006)和大连化学物理研究所创新项目(批准号: DICP I202440)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22273100), the Science and Technology Planning Project of Liaoning Province, China(No.2024JH2/102600006) and the Innovation Project of Dalian Institute of Chemical Physics, China(No.DICP I202440).

materials. The accuracy of the drop calorimeter was determined to be $\pm 0.5\%$ by measuring the enthalpy of the standard material of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. By measuring the enthalpy values of high-purity Sn before and after its solid-liquid phase transition, the measurement deviations for phase transition temperature and enthalpy from the differential scanning calorimetry (DSC) measurement results were determined to be $\pm 0.12\%$ and $\pm 1.3\%$, respectively. The enthalpy values of NaNO_3 , KNO_3 , and solar salt ($60\%\text{NaNO}_3\text{-}40\%\text{KNO}_3$) were measured by the drop calorimeter in the temperature range of 350—750 K. Polynomial equations for the enthalpy of both the solid and liquid phases were obtained through data fitting, and the phase transition temperatures and enthalpy values were calculated. The results of this study indicate that the drop calorimetry method can accurately measure the enthalpy, phase transition temperature, phase transition enthalpy, and other thermodynamic properties of molten salt thermal storage materials, providing a reliable calorimetric experimental method for their thermodynamic research.

Keywords Drop calorimetric technique; Solar molten salt; Potassium nitrate; Sodium nitrate; Phase transition enthalpy; Phase transition temperature; Enthalpy

熔盐储热材料因其优异的储热性能与稳定的物理化学性质,成为当前储热技术领域广泛研究与应用的储热介质^[1]. 储热材料的热力学性质是评价其储热性能的关键参数,也是相关储热系统设计与应用的重要指标^[2-5]. 焓是基础热力学性质之一,通过焓值的测量与研究不仅能够获得储热材料的热容和特定温区储热量等重要参数,还可以研究储热材料发生相转变过程的热力学特性,为储热材料研究与开发提供基础热力学数据. 然而,在当前熔盐储热材料研究中,大多关注于新型储热材料体系的开发与相关储热系统设计与应用等方面,对于其基础热力学性质的研究相对较少,无法从热力学角度充分理解材料结构与性能的关联规律.

目前,研究者普遍采用以差示扫描量热(DSC)为主的热分析方法研究熔盐储热材料的热力学性质. 如, Tamme等^[6]采用DSC方法测量了 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 熔盐体系的相变性质,为120~300 °C温区工业与太阳能应用的储热材料开发提供了依据; Pflieger等^[7]对混合硝酸熔盐储热介质的热物性进行了研究,通过DSC和热重(TG)测量分析了熔盐的热容和热稳定性; Chen等^[8]研究了 SiO_2 纳米颗粒的掺杂对硝酸熔盐热物性的影响,通过DSC分析了熔盐的融化焓和凝固温度; Carling等^[9]采用DSC研究了 NaNO_3 和 KNO_3 的热容; Chieruzzi等^[10]研究了纳米颗粒掺杂工艺对熔盐热力学性质的影响,并采用DSC研究了其相变温度和相变焓. 此外,其它经典的精密量热方法也被应用于研究熔盐热力学性质. 如, Goodwin等^[11]采用高温落入式量热法研究了硝酸盐焓增量和相变性能; Kawakami等^[12]采用落入式水卡量热法对Hitec($\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3$)硝酸盐体系进行了研究,报道了不同比例的混合盐和单盐的相变焓和热容; Reinsborough等^[13]采用绝热量热法测量了硝酸盐在400~600 K温区的热容,研究了其相变与晶格热力学性质.

虽然DSC技术被广泛应用于熔盐热力学性质的研究,然而相比于经典精密量热技术其测量准确度较低,并且其毫克级的样品量无法准确代表大宗储热材料的性能;另外,一些熔盐在测试过程中会腐蚀DSC的坩埚,对DSC仪器产生不可逆的破坏. 经典的精密量热方法,尤其是高温落入式量热法具有较高的测量准确度以及克级的测试量,是研究熔盐储热材料理想的实验方法. 为了获得准确可靠的热力学数据研究熔盐热力学性质,本文建立了一台工作温区在400~1100 K之间的高温落入式量热装置,通过测量标准物质评价了仪器的性能,并利用本量热装置测量与研究了 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐($60\%\text{NaNO}_3\text{-}40\%\text{KNO}_3$)的热力学性质.

1 实验部分

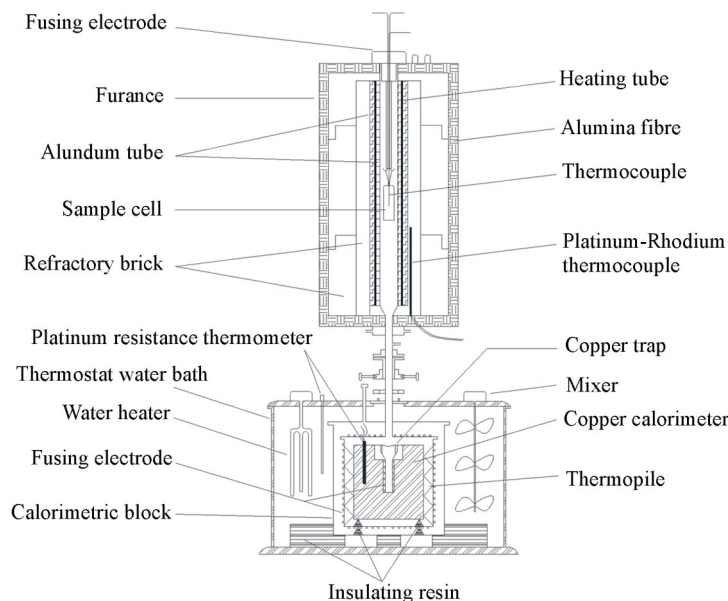
1.1 试剂与仪器

α 型氧化铝标准样品($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SRM 720, 纯度99.99%), 美国国家标准与技术研究院; 金属单质锡(Sn, 纯度99.9%), 天津希恩斯生化科技有限公司; 硝酸钠(NaNO_3 , 纯度99.7%), 成都科隆化工有限公司; 硝酸钾(KNO_3 , 纯度99.7%), 广州化学试剂厂.

Empyrean型X射线衍射仪(XRD, 扫描角度为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速率为 $5^{\circ}/\text{min}$, 工作电压为40 kV, 工作电流为40 mA), 英国Malvern Panalytical公司; Setsys16/18型热重分析仪(TGA), 法国Setaram公司; HTAC-I型400~1100 K高温落入式量热装置, 中国科学院大连化学物理研究自制.

1.2 实验过程

落入式量热装置是在大连化学物理研究所热化学实验室前期研究基础上建立的^[14], 其装置结构如Scheme 1所示, 主要包括高温加热炉、铜卡量热计和温度检测系统3个部分. 量热装置工作温区为400~1100 K, 其中加热单元为2.5 kW 硅化钼(MoSi_2)炉体, 硅化钼内外由两个高纯度氧化铝管保护, 可长期在1500 K高温下使用. 铜卡量热计位于高温炉正下方的恒温水浴中, 量热计由防护屏密封保护. 防护屏内为筒状绝热屏, 表面镀铬减小热辐射; 绝热屏内为一个重量为5 kg的圆柱体紫铜, 紫铜中间有一喇叭状的深井, 方便样品池落入. 紫铜块内部缠有加热丝且嵌入四线制Pt25铂电阻温度计, 用于铜卡量热计温度的测量及能当量的标定. 铜块外壁与绝热屏内壁之间设置有16对E型热电偶串联构成的示差热电堆, 用于检测绝热屏与铜块之间的温差. 量热计内部层与层之间为低导热的树脂支架支撑, 可有效减小量热体系热漏.



Scheme 1 Structural diagram of high temperature drop calorimeter

落入式量热法测量焓值基于热传递平衡的原理, 即热能总会由高温物质向低温物质进行传递. 在平衡初始期温度(T_0 , K)条件下, 质量为 $m(\text{g})$ 且等压热容为 $C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 的样品在高温炉中加热到一定的温度(T , K)时, 则样品在此温区获得的等压热量 $Q_p(\text{J})$ 为

$$Q_p = m \int_{T_0}^T C_p dT \quad (1)$$

据此, 可计算样品在 $T_0\sim T$ 温区的比焓变 $\Delta H_0^T(\text{J/g})$ 为

$$\Delta H_0^T = H_T - H_0 = Q_p/m \quad (2)$$

其中, 热量为 Q_p 的样品落入至已知能当量为 $H_1(\text{J/K})$ 的量热计中, 由于样品释放热量而使量热计温升为 $\Delta T(\text{K})$, 则样品释放的热量为

$$Q_p = H_1 \cdot \Delta T \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)可得:

$$\Delta H_0^T = H_1 \cdot \Delta T/m \quad (4)$$

如图1所示, ΔT 为样品落入后铜卡计的温升, 其中平衡期 T_0 和 T 的温度变率一般均小于 5 mK/min .

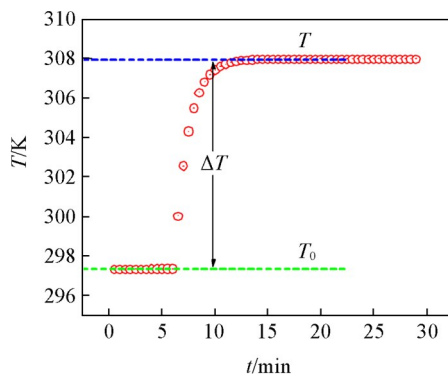


Fig. 1 Time-temperature curve of the sample dropping into the calorimeter

2 结果与讨论

2.1 高温落入式量热装置标定

量热装置建立后需要首先测量标准物质,并将实验值与标准物质的推荐值进行对比,确定量热装置的测量准确性.采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标准样品,标定实验测量温区为300~1100 K,测量温度间隔为100 K,且每个温度点重复3次,取其平均值.实验测量结果如图2所示,同时也将NIST对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标准样品焓值的推荐值绘于图3中.通过对比实验值与推荐值的百分比偏差(图3),确定量热装置焓值测量准确度在300~1100 K温区为 $\pm 0.5\%$.

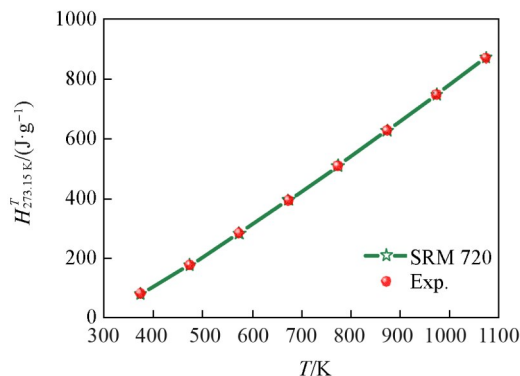


Fig. 2 Comparison of measured and standard enthalpy values for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

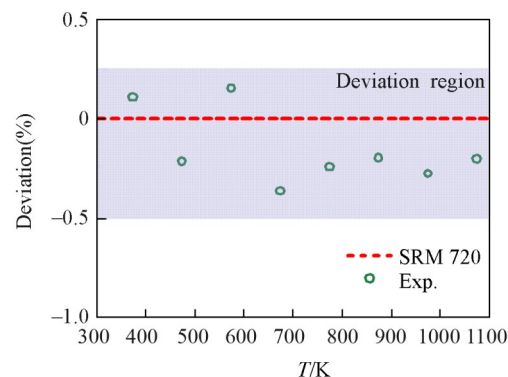


Fig. 3 Deviation of measured and standard enthalpy values for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

高纯度金属锡(Sn)因其显著的高温相变特性、精确熔点和化学稳定性,被广泛用作量热与热分析仪器测量焓值与温度的校准材料.通过测试Sn的相变焓,并对比标准值,验证落入式量热装置测定相变温度和焓值方面的准确性.

当有相变发生时,相变温度前后的焓值会出现较明显的拐点,这样的曲线并不是单一的线性关系,而是具有一种双重 Sigmoidal 形式的曲线.采用双曲线函数拟合并描述焓值随温度变化的曲线,通过 Origin 软件对温度-焓值曲线进行双重 Sigmoidal 形式的 BiDoseResp^[15]模型拟合[图4(A)],拟合模型如下式所示,拟合系数 $R^2=0.99992$.

$$H = A_1 + (A_2 - A_1) \left\{ P \left[1 + 10^{(\lg_{01} - T)h_1} \right] + (1 - P) \left[1 + 10^{(\lg_{02} - T)h_2} \right] \right\} \quad (5)$$

式中: $H(\text{J}\cdot\text{g})$ 为样品焓值; A_1 和 A_2 为两个温度响应的基线; P 为两个温度响应的加权比例; \lg_{01} 和 \lg_{02} 为两个 Sigmoidal 函数的中点; h_1 和 h_2 为固-液相温区 Sigmoidal 函数的斜率; $T(\text{K})$ 为自变量.

Sn 的实验温区为 373.15~623.15 K,非相变温区的测试间隔为 20 K,相变温区焓值因变化率较高而采用 10 K 测试间隔.对焓值拟合函数进行微分能够得到热容的相变峰函数,对该峰函数进行基线寻峰处理得到峰值,此峰值可确定为相变温度.如图4(B)所示,利用该方法可得到 Sn 的相变峰值温度为 503.53 K.

用非线性最小二乘回归法对固、液相进行多项式拟合,如下式所示:

$$H_{298.15\text{K}}^T = AT^2 + BT + C \quad (6)$$

固、液相的焓值拟合函数如以下两式所示.将拟合函数延伸到相变温度点上,可计算得到固、液相在相变温度点所对应的焓值.

Sn 的固相函数:

$$H_{298.15\text{K}}^T = -(4.158 \times 10^{-4})T^2 + 0.346T - 105.756 \quad (7)$$

Sn 的液相函数:

$$H_{298.15\text{K}}^T = (5.202 \times 10^{-6})T^2 + 0.268T - 20.467 \quad (8)$$

式中: $H_{298.15\text{K}}^T$ (J/g)表示样品从温度为 T 的炉体内落入温度稳定在298.15 K的量热计中的比焓。

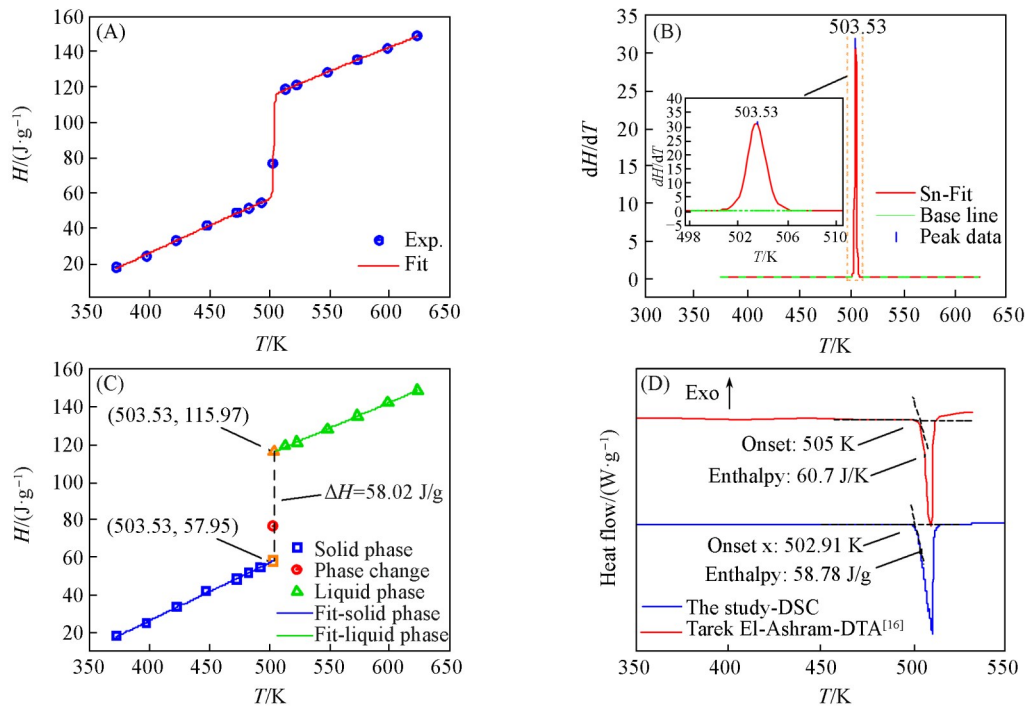


Fig. 4 Fitted curve of Sn enthalpy values(A), differential peak-seeking curve of enthalpy fitting(B), peak temperatures fitted for solid and liquid phases(C), DSC and DTA test curves of Sn(D)

如图4(C)所示,将相变温度所对应的固、液相焓值相减,可计算得到Sn的固-液相变焓为58.2 J/g,相变温度为503.53 K.该实验结果与DSC实验测量值进行了对比,如图4(D)所示,相变温度偏差为 $\pm 0.12\%$,相变焓偏差为 $\pm 1.3\%$,两种方法测得的结果符合较好.此外,也与文献[16]采用差热分析法(DTA)的测试结果进行了对比,相变温度和相变焓的偏差分别为 $\pm 0.3\%$ 和 $\pm 4.4\%$.

2.2 熔盐的制备与表征

量热实验测定的样品为 NaNO_3 和 KNO_3 单盐及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3).太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)由 NaNO_3 和 KNO_3 单盐制备获得,其制备过程如下:将 NaNO_3 和 KNO_3 置于120 °C的干燥箱中持续24 h脱去水分;然后将干燥后的单盐 NaNO_3 和 KNO_3 按质量比6:4混合均匀,用静态熔融法在马弗炉中升温至300 °C并保温3~4 h,使其形成均匀的液体后冷却至室温,最后得到(60% NaNO_3 -40% KNO_3)的太阳熔盐.

采用XRD对 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)进行表征(图5).可见, NaNO_3 在 $2\theta=22.8^\circ, 29.5^\circ, 31.8^\circ, 35.5^\circ, 38.9^\circ, 42.5^\circ, 47.9^\circ, 48.4^\circ$ 和 59.8° 处出现的强衍射反射峰与标准卡

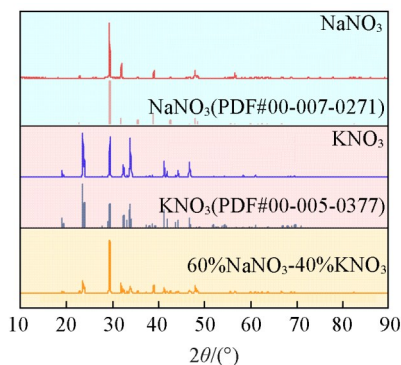


Fig. 5 XRD patterns of NaNO_3 , KNO_3 and 60% NaNO_3 -40% KNO_3

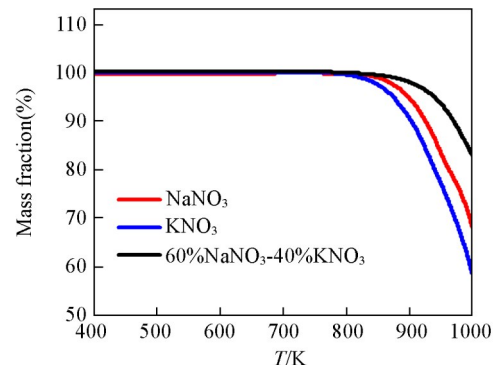


Fig. 6 TGA curves of NaNO_3 , KNO_3 and 60% NaNO_3 -40% KNO_3

片(PDF#00-007-0271)保持一致. KNO_3 在 $2\theta=19.0^\circ, 23.5^\circ, 29.4^\circ, 32.4^\circ, 33.6^\circ, 33.8^\circ, 41.1^\circ, 44.1^\circ$ 和 46.6° 处的强衍射反射峰与标准卡片(PDF#00-005-0377)保持一致. 太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)结果与 NaNO_3 和 KNO_3 对比,没有多余的衍射反射峰,表明制备得到的太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)主要成分为 NaNO_3 和 KNO_3 ,没有生成其它物质^[17].

在高温量热实验前,采用TGA对 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)进行热稳定性分析(图6),可见,当温度超过800 K后,样品陆续开始出现失重现象,因此量热实验采用的测试最高温度设置为750 K.

2.3 熔盐的热力学性质

采用本文落入式量热装置对 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)的焓值进行了测量,测试温区为350~750 K. 由于测量温区涵盖固-液相变温区,测量过程分为固相、液相和相变3段温区进行;在固相和液相温区内,测试温度间隔为50 K,每个温度点重复3次,重复性为 $\pm 1\%$. 为了准确获得相变温区的数据, NaNO_3 、 KNO_3 相变温区的测量温度间隔设定为5 K,太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)的测量温度间隔为10 K. 以上3个样品的焓值测量结果列于表1.

Table 1 Measured enthalpy of KNO_3 , NaNO_3 and 60% NaNO_3 -40% KNO_3

NaNO_3		KNO_3		60% NaNO_3 -40% KNO_3	
T/K	$H_{298.15\text{K}}^T/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	T/K	$H_{298.15\text{K}}^T/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	T/K	$H_{298.15\text{K}}^T/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Solid		Solid		Solid	
373.15	77.975	373.15	63.779	373.15	82.039
423.15	143.70	423.15	156.67	393.15	106.21
473.15	218.62	473.15	222.49	413.15	130.89
523.15	305.86	523.15	291.08	433.15	155.77
563.15	407.53	573.15	349.87	453.15	187.32
568.15	414.20	603.15	410.54	473.15	221.58
573.15	410.86			483.15	239.91
578.15	430.49			493.15	252.72
Liquid		Liquid		Liquid	
583.15	615.97	608.15	466.07	503.15	337.74
588.15	627.27	613.15	522.74	513.15	387.99
593.15	633.82	618.15	529.66	523.15	409.59
598.15	638.71	623.15	534.91	533.15	424.68
603.15	639.44	673.15	602.57	553.15	456.57
623.15	684.98	723.15	669.12	573.15	486.16
673.15	761.24			593.15	520.78
723.15	842.46			613.15	549.55
				633.15	579.85
				653.15	609.26
				673.15	633.44

将量热实验得到的焓值数据绘制于图7中,得到3个样品的温度-焓值曲线. 利用式(5)对曲线进行全温区的BiDoseResp模型拟合,拟合系数 R^2 值均大于0.998(图7).

基于上述拟合,确定 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)的相变温度分别为579.51, 607.53和501.98 K. 为了计算获得样品相变焓值,分别对其固、液相焓值进行多项式拟合,拟合结果列于表2. 通过比焓差值得到 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)相变焓分别为174.72, 96.25和106.56 J/g[图8(A)~(C)].

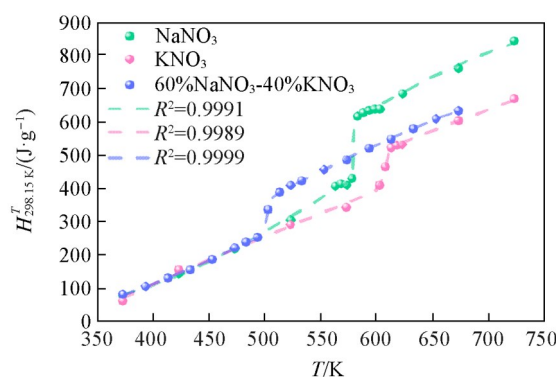


Fig. 7 Experimental and fitting values of enthalpy for NaNO_3 , KNO_3 and 60% NaNO_3 -40% KNO_3

Table 2 Polynomial fitting parameters of KNO_3 , NaNO_3 and 60% NaNO_3 -40% KNO_3

Sample	Phase	$H_{298.15\text{K}}^T = AT^3 + BT^2 + CT + D$			
		A	B	C	D
NaNO_3	Solid	5.1446×10^{-6}	-4.1454×10^{-3}	2.1327	-407.49
	Liquid	-1.4824×10^{-5}	-2.9202×10^{-2}	-17.496	3829.30
KNO_3	Solid	2.2397×10^{-5}	-3.3356×10^{-2}	17.757	-3081.60
	Liquid		-1.5164	-1.5021	-356.76
60% NaNO_3 -40% KNO_3	Solid	-1.0931×10^{-5}	1.7355×10^{-2}	-7.4096	-999.64
	Liquid	-8.4975×10^{-6}	1.4252×10^{-2}	-6.3846	-1065.50

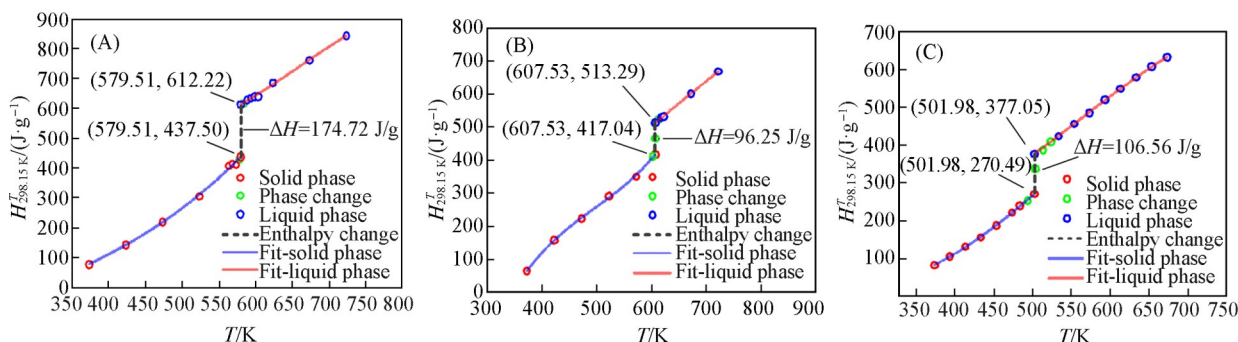


Fig. 8 Enthalpy values of solid and liquid phase, and phase transition of NaNO_3 (A), KNO_3 (B) and 60% NaNO_3 -40% KNO_3 (C)

将 NaNO_3 和 KNO_3 焓变实验结果与文献值^[9,11,12,18]进行对比[图9(A)和(B)]. Barin^[18]报道的 NaNO_3 和 KNO_3 在548.0和401.2 K出现了焓值突变,很有可能是由熔盐发生的固-固相变引起的;其中, NaNO_3 为三方晶系到立方晶系的转变, KNO_3 为正交晶系到三方晶系的转变;此类相转变焓值较小,通过落入式量热很难测得.除此之外, NaNO_3 与上述文献值对比,固相温区的焓值误差为 $\pm 3.2\%$,液相温区的焓值误差为 $\pm 4.9\%$; KNO_3 与上述文献值对比,固相温区的焓值误差为 $\pm 3.7\%$,液相温区的焓值误差为 $\pm 5\%$.部分温度点所对应的焓值误差较大,可能是部分文献发表的时间比较早,采用的温标和温度计的精度都有所差异,并且测试方法、样品纯度以及测试人员操作都有可能产生测量误差.

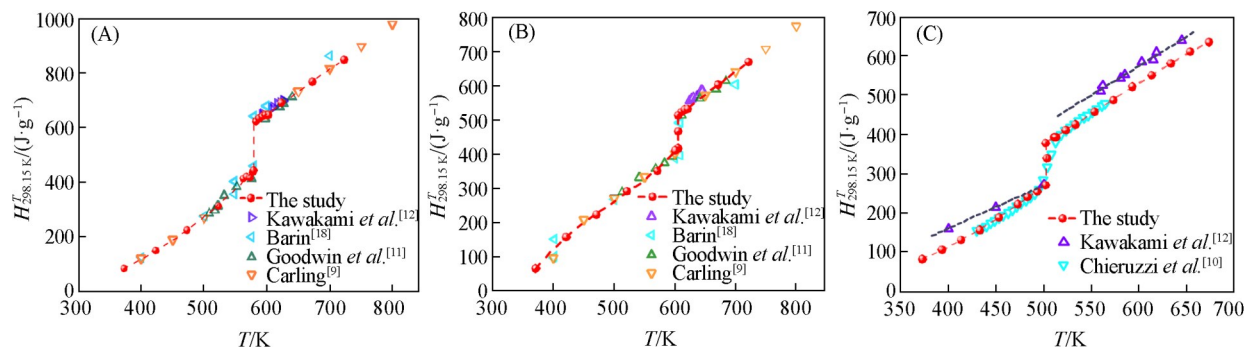


Fig. 9 Comparison of enthalpy of NaNO_3 (A), KNO_3 (B) and 60% NaNO_3 -40% KNO_3 (C) measured in this work with those in literature

太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)固、液相的焓值文献报道较少,其对比如图9(C)所示.实验值与Chieruzzi等^[10]报道的值较为接近,固相和液相焓值的最大误差为 $\pm 1\%$.与Kawakami等^[12]报道的实验结果对比,固、液相焓值的变化趋势基本一致,尤其是液相温区两者拟合趋势基本保持平行;然而,两者所对应焓的数值相差较大,可能是由样品的制备方法、纯度以及处理条件的差异引起的.

将相变温度与文献值进行对比.如图10所示, KNO_3 和 NaNO_3 的相变温度与文献值^[7,8,18-23]偏差为 $\pm 0.5\%$,太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)的相变温度与文献值^[10,12,24-26]的偏差较大.将相变焓与文献值^[8,18,21,22,25,27-29]进行对比(图11), KNO_3 和 NaNO_3 的相变温度与文献值偏差为 $\pm 5\%$,太阳熔盐

(60%NaNO₃-40%KNO₃)的相变焓与文献值^[10,12,24-26]的偏差也较大. 由图10和图11可看出, 无论是相变温度还是相变焓, 根据文献数据的离散程度在图中都体现了不同的偏差区域, 这类偏差区域的出现是不同实验方法和设备带来的误差. 而太阳熔盐(60%NaNO₃-40%KNO₃)的偏差区域更大, 进一步说明了太阳熔盐(60%NaNO₃-40%KNO₃)比单盐具有更大的不确定因素, 如前面提到的样品合成过程中产生的差异等. 此外, 从图中还可以看到, 实验测量结果位于文献偏差区域的中心位置, 从而说明高温落入式量热方法测试的可靠性, 具体偏差数值见表3.

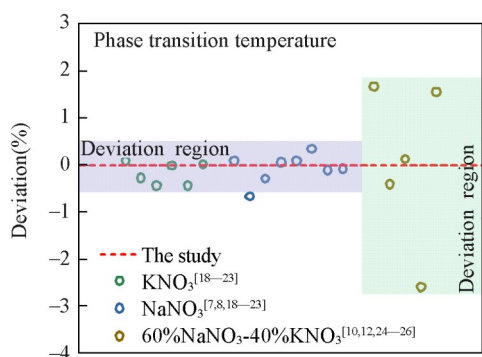


Fig. 10 Deviation of measured phase transition temperatures from literature values

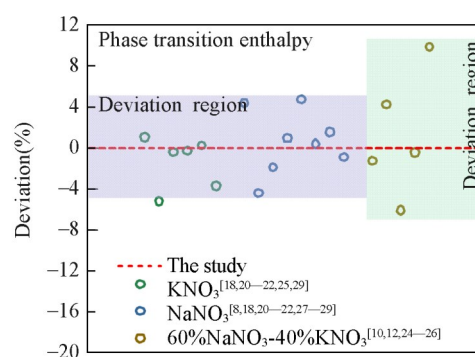


Fig. 11 Deviation of measured phase transition enthalpy from literature values

Table 3 Comparison of the phase transition temperatures and phase transition enthalpies of KNO₃, NaNO₃ and 60%NaNO₃-40%KNO₃ with literature values

Sample	T_m/K		Deviation (%)	$\Delta H_t/(J \cdot g^{-1})$		Deviation (%)
	The study	Ref.		The study	Ref.	
KNO ₃	607.53	607.00 ^[7,20]	0.09	96.25	95.20 ^[18]	1.09
	(603—613)	609.15 ^[19]	-0.27		101.24 ^[22]	-5.18
		610.15 ^[22]	-0.43		96.60 ^[21]	-0.36
		607.60 ^[18]	-0.01		96.50 ^[29]	-0.26
		610.15 ^[23]	-0.43		96.00 ^[25]	0.26
		607.40 ^[21]	0.02		99.80 ^[20]	-3.69
		606.55 ^[29]	0.16			
NaNO ₃	579.51	579.00 ^[7]	0.09	174.72	167.00 ^[8]	4.42
	(578—583)	583.35 ^[8]	-0.66		182.39 ^[18]	-4.39
		581.15 ^[19]	-0.28		178.00 ^[22]	-1.88
		579.15 ^[23]	0.06		173.00 ^[21]	0.98
		579.00 ^[18]	0.09		166.40 ^[29]	4.76
		577.50 ^[21]	0.35		174.00 ^[27]	0.41
		580.15 ^[22]	-0.11		172.00 ^[28]	1.56
		580.00 ^[20]	-0.08		176.30 ^[20]	-0.90
60%NaNO ₃ -40%KNO ₃	501.98	493.60 ^[26]	1.67	106.56	107.87 ^[26]	-1.23
	(493—513)	504.00 ^[12]	-0.40		102.00 ^[12]	4.28
		501.35 ^[10]	0.13		113.03 ^[10]	-6.07
		515.00 ^[24]	-2.59		107.00 ^[24]	-0.41
		494.15 ^[25]	1.56		96.00 ^[25]	9.91

3 结 论

建立了适用于熔盐焓值及热力学性质测量与研究的高温落入式量热装置. 通过测量标准物质

α - Al_2O_3 的焓值并与推荐值对比, 确定本量热装置在400~1100 K的焓值测量准确度为 $\pm 0.5\%$; 利用本落入式量热装置对高纯度Sn的相变温度和相变焓进行了测试, 通过BiDoseResp模型对固液相焓值拟合计算得到Sn的相变温度和相变焓值, 与DSC实验测试方法对比, 偏差分别为 $\pm 0.12\%$ 和 $\pm 1.3\%$, 验证了落入式量热法测试相变温度和相变焓值的可行性. 采用本落入式量热装置对 NaNO_3 、 KNO_3 及其太阳熔盐(60% NaNO_3 -40% KNO_3)进行测试, 获得其固相焓和液相焓的函数、相变温度和相变焓值, 并与文献值进行对比, 测试结果与文献数据符合较好. 研究结果表明, 落入式量热方法能够准确测得熔盐储热材料的关键热力学参数, 可为开展熔盐储热材料热力学性质研究与相关储热系统设计提供可靠的量热实验手段.

参 考 文 献

- [1] Rolka P., Przybylinski T., Kwidzinski R., Lackowski M., *Renewable Energy*, **2021**, *172*, 541—550
- [2] Bauer T., Pflieger N., Breidenbach N., Eck M., Laing D., Kaesche S., *Applied Energy*, **2013**, *111*, 1114—1119
- [3] Liu J., Xiao X., *Energy*, **2023**, *282*, 128732
- [4] Mazo J., Delgado M., Marin J. M., Zalba B., *Energy Build.*, **2012**, *47*, 458—466
- [5] Zhou W., Yang Z., Feng Y., Lin L., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2022**, *198*, 123422
- [6] Tamme R., Bauer T., Buschle J., Laing D., Müller-Steinhagen H., Steinmann W. D., *Int. J. Energy Res.*, **2008**, *32*, 264—271
- [7] Pflieger N., Braun M., Eck M., Bauer T., *Energy Procedia*, **2015**, *69*, 988—996
- [8] Chen S. H., Cheng X. M., Li Y. Y., Wang X. L., Zheng H. H., Zhong H., *Int. J. Energy Res.*, **2020**, *44*, 10008—10022
- [9] Carling R. W., *Thermochim. Acta*, **1983**, *60*, 265—275
- [10] Chieruzzi M., Cerritelli G. F., Miliozzi A., Kenny J. M., Torre L., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2017**, *167*, 60—69
- [11] Goodwin H. M., Kalmus H. T., *Phys. Rev.*, **1909**, *28*, 1—24
- [12] Kawakami M., Suzuki K., Yokoyama S., Takenaka T., *Heat Capacity Measurement of Molten NaNO_3 , NaNO_2 , KNO_3 by Drop Calorimetry, In VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, South African Institute of Mining and Metallurgy Fifth Floor, Johannesburg, **2004**, 201—207
- [13] Reinsborough V. C., Wetmore F. E. W., *Aust. J. Chem.*, **1966**, *20*, 1—8
- [14] Sun Y., Tan Z. C., Yin A. X., Chen S. X., Zhou L. X., *Bull. Sci. Technol.*, **1989**, *5*, 24—29(孙毅, 谭志诚, 尹安学, 陈淑霞, 周立幸. 科技通报, **1989**, *5*, 24—29)
- [15] Ma J., Guo J., Ahmad S., Li Z., Hong J., *Remote Sens.*, **2020**, *12*, 937
- [16] El-Ashram T., *Radiat. Eff. Defects Solids*, **2006**, *161*, 193—197
- [17] Sun L. W., Li X. L., Tang C. M., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2016**, *32*, 2327—2336(孙良伟, 李新利, 唐聪明. 物理化学学报, **2016**, *32*, 2327—2336)
- [18] Barin I., *In Thermochemical Data of Pure Substances*, 3 ed., VCH, Federal Republic of Germany, **2008**, *Vol. 1*, 906—1128
- [19] Rao K. M. P., Prabhu K. N., *Mater. Eng. Perform.*, **2020**, *29*, 1860—1868
- [20] Tripi V., Sau S., Tizzoni A. C., Mansi E., Spadoni A., Corsaro N., D' Ottavio C., Capocelli M., Licoccia S., Delise T., *J. Energy Storage*, **2021**, *33*, 102065
- [21] Takahashi Y., Sakamoto R., Kamimoto M., *Int. J. Thermophys.*, **1988**, *9*(6), 1081—1090
- [22] Qiao G., Lasfargues M., Alexiadis A., Ding Y., *Appl. Therm. Eng.*, **2017**, *111*, 1517—1522
- [23] Zhang H., *The Modification Research of Ternary Nitrates*, Wuhan University of Technology, Wuhan, **2014**(张晗. 三元硝酸盐的改性研究, 武汉: 武汉理工大学, **2014**)
- [24] McConohy G., Kruiženga A., *Solar Energy*, **2014**, *103*, 242—252
- [25] Costa S. C., Mahkamov K., Kenisarin M., Ismail M., Lynn K., Halimic E., Mullen D., *J. Energy Res. Technol.*, **2019**, *142*, 31203—31209
- [26] Huang Y., *Effect of in-situ Synthesized Nanoparticles on Thermal Properties of NaNO_3 - KNO_3* , Wuhan University of Technology, Wuhan, **2018**(黄毅. 原位合成纳米颗粒对Solar salt热物理性能的影响, 武汉: 武汉理工大学, **2018**)
- [27] Kourkova L., Svoboda R., Sadvovska G., Podzemna V., Kohutova A., *Thermochim. Acta*, **2009**, *491*, 80—83
- [28] Agyenim F., Hewitt N., Eames P., Smyth M., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2010**, *14*, 615—628
- [29] Orozco M. A., Acurio K., Vásquez-Aza F., Martínez-Gómez J., Chico-Proano A., *Materials*, **2021**, *14*, 7223

(Ed.: Y, K, S)