

纳米 SiO₂ 对三元硝酸盐热物性的影响

胡繁昌 李德英 熊亚选 王振宇

(北京建筑大学供热供燃气通风及空调工程北京市重点实验室,北京 100044)

摘 要 为改善混合熔盐的性能,以分析纯 LiNO₃、NaNO₃、KNO₃ 配制出摩尔比为 38:15:47 的三元硝酸盐,并分别将质量分数为 0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、1.3%、1.5% 的纳米 SiO₂ (10nm) 加入其中,制备出 6 种不同的纳米熔盐。利用同步热分析仪对三元硝酸盐和纳米熔盐的熔点、熔化潜热、比热和分解温度进行实验研究,结果表明添加纳米 SiO₂ 能够显著增强三元硝酸盐的熔化潜热、比热和分解温度,但对其熔点的影响不明显。与三元硝酸盐相比,添加 SiO₂ 纳米材料后的纳米熔盐的熔点最大降低 1.2℃,熔化潜热最高增加 17.5J/g,分解温度增大 9.3~19.6℃,比热平均提高 14.7%~24.5%。

关键词 纳米 SiO₂,硝酸盐,熔点,熔化潜热,比热,分解温度

Influence of SiO₂ nanoparticle on the thermal property of ternary nitrate

Hu Fanchang Li Deying Xiong Yaxuan Wang Zhenyu

(Key Laboratory of HVAC, Beijing University of Civil Engineering and Architecture,
Beijing 100044)

Abstract In order to improve the performance of mixed molten salts, ternary nitrate salt was prepared by analytical reagent LiNO₃, NaNO₃ and KNO₃ (38:15:47 by molar ratio), and added SiO₂ nanoparticles (10nm) with mass fraction of 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.3% and 1.5%, respectively, 6 different nano-molten salts were prepared. Experimental study on the melting point, fusion latent heat, specific heat and decomposition temperature of ternary nitrate and nano-molten salt used simultaneous thermal analysis (STA). The results showed that the addition of SiO₂ nanoparticles can significantly enhance the latent heat of fusion, specific heat and decomposition temperature of ternary nitrate, and its effect on melting point was not obvious. Compared with ternary nitrate, the melting point of nano-molten salt was decreased by a maximum 1.2℃, the latent heat of fusion was increased by up to 17.5J/g, increased 9.3~19.6℃ of decomposition temperature, and the specific heat increased by 14.7~24.5%.

Key words SiO₂ nanoparticle, nitrate salt, melting point, fusion latent heat, specific heat, decomposition temperature

由于当前能源储量日益减少以及环境日趋恶化,开发新能源和使用高效能源具有重要的意义。目前,聚光太阳能热发电(CSP)在诸多新能源利用技术中展现出优良的发展前景,其大规模储热能力让人们认识到不间断利用太阳能的可能性^[1]。目前,在传热流体(HTF)^[2-3]、热能存储(TES)^[4-5]以及相变材料(PCM)^[6]等能源体系中,熔盐由于拥有工作温度范围广、高热稳定性等优点而成为一个热门研究材料。在工程应用中,已验证了使用熔盐作为传热流体可有效地提高聚光太阳能热发电系统的效率^[7]。

熔盐储热材料主要包含碳酸盐、氯化盐、氟化盐

和硝酸盐,其中硝酸盐由于具有优异的传热性能,适合作为太阳能电站中储热介质^[8],目前由硝酸盐组成的三元混合熔盐在工业中也得到了广泛使用^[9]。熔盐的熔点、熔化潜热、比热、热导率、分解温度等热物性的优化,对于增强系统的传热效率和稳定性有着至关重要的作用^[10]。因此,随着大规模储能需求的不断提高,研究出熔点更低、稳定性更高、蓄热能力更强的新型混合熔盐材料成为主要方向。熔盐可以通过混合纳米材料来改变其热物性^[11],如文献[12-13]指出,在三元混合硝酸盐中添加纳米粒子可以提高熔盐的比热。Chieruzzi 等^[14]通过研究添加不同纳米 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等材料对硝酸钾热物性的

基金项目:国家自然科学基金(51206004);北京市自然科学基金重点项目(3151001)

作者简介:胡繁昌(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为建筑储热材料及节能技术。

影响中发现,纳米 SiO_2 对硝酸钾热物性改善效果更加显著。Seo 等^[15]研究了在三元硝酸盐掺入同一质量分数不同尺寸的纳米 SiO_2 颗粒对其比热的影响,结果发现,添加纳米颗粒加后,混合熔盐的比热增强约 13%~16%。同时,纳米熔盐在不同因素条件下的热物性一直在被国外学者深入研究^[16]。

由于 LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 三元硝酸盐的熔点低,具有良好的热稳定性,可作为有效的储热材料^[17]。本实验首先制备出三元硝酸盐(LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3),研究了在该三元硝酸盐中添加不同质量分数的纳米 SiO_2 颗粒对其熔点、熔化潜热、比热以及分解温度热物性的影响,为三元硝酸盐在聚光太阳能发电技术中的应用提供了理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 (99.0%) 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纳米 SiO_2 (平均粒径 10nm),深圳晶材化工有限公司。

仪器:电子分析天平(ME104 型,精度 0.1mg),梅特勒-托利多仪器上海有限公司;超声波清洗仪(GT-2013QTS 型),广东固特超声股份有限公司;电热恒温干燥箱(202-3AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司;同步热分析仪(STA 449 F3 型),德国 Netzsch(耐驰)公司,该同步热分析仪具有差式扫描量热(DSC)功能及热重(TG)分析功能,可测量出样品的熔点、熔化潜热、比热以及分解温度,其中样品比热的参照物为蓝宝石。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 SiO_2 三元硝酸盐的配制

实验测试前,需进行纳米 SiO_2 三元硝酸盐(以下简称纳米熔盐)的配制。本次实验共配制 6 种不同的纳米熔盐,纳米 SiO_2 含量(wt,质量分数,下同)分别为 0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、1.3%、1.5%。

(1)按比例分别称取分析一定量的纯硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾,其摩尔比为 LiNO_3 : NaNO_3 : KNO_3 = 38:15:47;再称取一定质量的纳米 SiO_2 颗粒分别溶解在超纯水中,其中每克硝酸盐溶于 10mL 超纯水,纳米 SiO_2 与超纯水的比例为 1mg:8mL。

(2)将配制好的纳米 SiO_2 颗粒悬浮液置于超声波清洗仪内,震荡 80min,使其在超纯水中分散均匀;再将配制好的硝酸盐溶液与纳米 SiO_2 悬浮液混合,置于超声波清洗仪内继续震荡 100min。

(3)将混合均匀后的纳米熔盐溶液放置于真空干燥箱中,温度设置为 90℃以蒸干混合溶液中的超纯水;再在 180℃下充分干燥 24h,除去样品中的结晶水。

纳米熔盐的配制流程如图 1 所示。

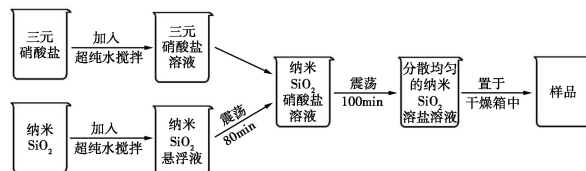


图 1 纳米熔盐配制流程图

1.2.2 测量方式

将干燥好的纳米熔盐样品放入铝坩埚中,采用同步热分析仪测量样品的热物性,每组样品分别测量 3 次,以保证 DSC 测量的可靠性。实验仪器采用高纯氮气作为保护气和吹扫气,气流速度均为 30mL/min,加热温度范围为 40~300℃。整个热过程包含两次升温、一次降温:样品先以 10K/min 的升温速率从 40℃开始加热到 300℃;然后将温度从 300℃降低至 40℃,降温速率为 10K/min。样品测试前,需在同步热分析仪中放入两个相同无试样的空坩埚进行基线测量,样品的热物性均以该基线为基础进行分析。

2 结果与讨论

2.1 熔点及熔化潜热分析

实验对上述制得的三元硝酸盐及 6 种纳米熔盐的熔点及熔化潜热分别进行了测量,图 2 为三元硝酸盐与纳米熔盐的热流曲线图。从图中可看出,添加不同质量分数的纳米 SiO_2 颗粒能改变三元硝酸盐的熔点及熔化潜热。分析实验数据可知,三元硝酸盐的熔点为 129.5℃,融化潜热为 141.7J/g,与文献^[17-18]值基本吻合。

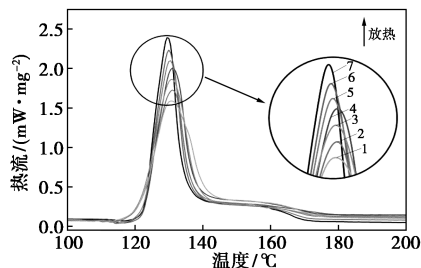


图 2 三元硝酸盐与纳米熔盐的热流曲线图

表 1 为三元硝酸盐与添加不同质量分数纳米 SiO_2 后纳米熔盐的熔点及熔化潜热值。由表可见,

随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,纳米熔盐的熔点有一定程度的降低,但整体下降程度较小。在纳米 SiO₂ 质量分数为 1.5% 时,熔点为 128.3℃,相比三元硝酸盐降低了 1.2℃,下降率为 0.93%,表明添加纳米 SiO₂ 对降低三元硝酸盐的熔点影响不大。

表 1 三元硝酸盐与纳米熔盐的熔点及熔化潜热

序号	材料	熔点/℃	熔化潜热/(J·g ⁻¹)
1	三元硝酸盐	129.5	141.7
2	0.3% SiO ₂	129.4	147.5
3	0.5% SiO ₂	129.1	149.0
4	0.7% SiO ₂	129.0	151.2
5	1.0% SiO ₂	128.6	153.5
6	1.3% SiO ₂	128.4	156.8
7	1.5% SiO ₂	128.3	159.2

图 3 为不同质量分数的纳米 SiO₂ 对三元硝酸盐熔化潜热的影响曲线图。由图可见,纳米熔盐的熔化潜热随着纳米 SiO₂ 质量分数的增大而发生明显变化,呈现逐渐增加的趋势。在纳米 SiO₂ 质量分数为 0.3% 时,熔化潜热值为 147.5J/g,较三元硝酸盐增加了 5.8J/g,增幅为 4.1%;纳米 SiO₂ 质量分数为 1.5% 时,熔化潜热值为 159.2J/g,增幅为 12.4%,影响显著。在添加纳米 SiO₂ 质量分数大于 0.3% 后,纳米熔盐的熔化潜热随纳米 SiO₂ 质量分数的增大呈近似直线升高趋势。这是因为纳米 SiO₂ 具有非常大的比表面积,在硝酸盐表面形成一层界面层,在该界面层的作用下,两物质之间增加了一个界面热阻,由于界面热阻对热流有很强的阻挡作用,熔盐在熔融过程中就需要更多的热量。因此,随着纳米 SiO₂ 添加量的增加,纳米熔盐的熔化潜热值增大。

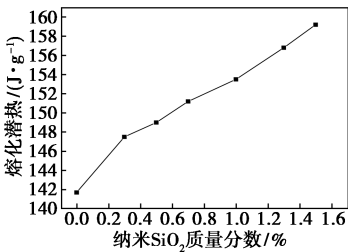


图 3 不同质量分数 SiO₂ 对三元硝酸盐熔化潜热的影响曲线图

2.2 比热分析

图 4 为三元硝酸盐与纳米熔盐在 180~260℃ 温度区间的比热曲线图。实验测得三元硝酸盐的比热在 1.41~1.46J/(g·K) 区间波动,以 180~260℃

之间比热平均值作为其液态时的比热值,分析得出三元硝酸盐比热为 1.43J/(g·K),与文献[15]的实验值基本一致。

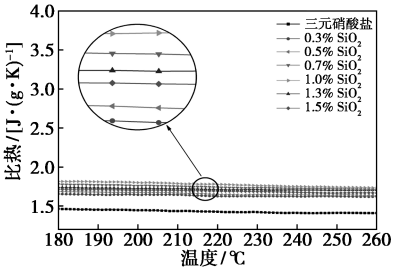


图 4 三元硝酸盐与纳米熔盐的比热曲线图

表 2 为三元硝酸盐和纳米熔盐在 180~260℃ 温度区间的比热值。从表中可看出,与三元硝酸盐相比,添加纳米 SiO₂ 后,纳米熔盐的比热显著增加。其中 SiO₂ 添加量为 0.3% 时,增加程度最小,为 14.7%;添加量为 1.0% 时,纳米熔盐的比热增加了 0.35J/(g·K),增幅达 24.5%。

表 2 三元硝酸盐与纳米熔盐的比热

样品	比热/[J·(g·K) ⁻¹]	增加率/%
三元硝酸盐	1.43	—
0.3% SiO ₂	1.64	14.7
0.5% SiO ₂	1.66	16.1
0.7% SiO ₂	1.74	21.7
1.0% SiO ₂	1.78	24.5
1.3% SiO ₂	1.72	20.3
1.5% SiO ₂	1.69	18.2

相关文献[19-20]的研究表明,添加纳米 SiO₂ 后的纳米熔盐比热增加的原因是 SiO₂ 纳米粒子与周围的熔盐分子有强烈的相互作用,促使纳米颗粒与熔盐之间形成大量的针状结构,而这些结构具有极大的比表面积,能显著提高表面能对比热的影响。同时,纳米 SiO₂ 粒子表面与周围液体分子形成半固体层,由于半固体层的作用以及熔融盐分子间距的减小,由此可能使比热得以提高。

2.3 分解温度分析

将三元硝酸盐与纳米熔盐进行样品热重测试,测试温度范围为 40~700℃。图 5 为三元硝酸盐的热重曲线图。从图中可看出,在 300~545℃ 内,质量变化很小,表明三元硝酸盐在该温度范围内没有发生分解。而在 545~680℃ 区间内,发生了热失重过程,失重率为 47.5%。数据分析表明,三元硝酸盐的分解温度约为 601.9℃。结合热流曲线可知,该三元硝酸盐的储能传热工作温度范围为 129.5~

601.9℃。将该三元硝酸盐与太阳能热电站中所应用的 3 种储能传热熔盐^[21]的工作温度范围进行对比,如表 3 所示。由表可见,三元硝酸盐的熔点分别比 Solar salt、Hitec 低 90.5℃、12.5℃,分解温度分别比 Solar salt、Hitec、Hitec XL 高 1.9℃、66.9℃、101.9℃。因此,在工作温度范围方面,LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ 配比的三元硝酸盐优于以上 3 种商业熔盐。

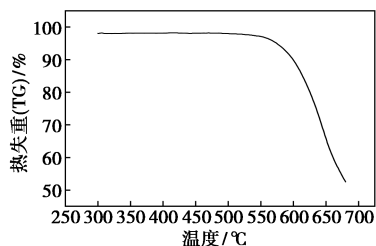


图 5 三元硝酸盐的热重曲线图

表 3 三元硝酸盐与 3 种商业熔盐工作温度对比

熔盐类型	质量分数组成	工作温度范围/℃
Solar salt	40% KNO ₃ +60% NaNO ₃	220.0~600.0
Hitec	40% NaNO ₂ +7% NaNO ₃ +53% KNO ₃	142.0~535.0
Hitec XL	48% Ca(NO ₃) ₂ +45% KNO ₃ +7% NaNO ₃	120.0~500.0
三元硝酸盐	38% LiNO ₃ +15% NaNO ₃ +47% KNO ₃	129.5~601.9

图 6 为三元硝酸盐与纳米熔盐的分解温度随 SiO₂ 质量分数的变化情况。从图中可以看出,添加纳米 SiO₂ 颗粒后,纳米熔盐的分解温度在不同程度的变大。与三元硝酸盐相比,提高了 9.3~19.6℃。其中,在纳米 SiO₂ 质量分数为 0.3%~1.0%时,分解温度不断增大,并在质量分数为 1.0%时,分解温度达到最大值 621.5℃,而后分解温度有一定程度的降低。

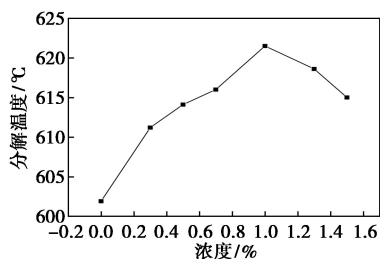


图 6 不同 SiO₂ 含量对三元硝酸盐分解温度的影响曲线图

3 结论

在三元硝酸盐 LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ 中分别添

加质量分数为 0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、1.3%、1.5%的 SiO₂ 纳米材料,对各样品的热物性进行测量和分析,结果如下:

(1)三元硝酸盐的熔点为 129.5℃,熔化潜热为 141.7J/g。在实验范围内其熔点随着纳米 SiO₂ 质量分数的添加变化不明显,而纳米 SiO₂ 的含量对三元硝酸盐的熔化潜热有显著的强化作用。随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,熔化潜热逐渐加大,在 SiO₂ 的质量分数为 1.5%时,熔点为 128.3℃,熔化潜热为 159.2J/g。

(2)实验测得三元硝酸盐的比热为 1.43J/(g·K),在纳米 SiO₂ 材料的影响下,纳米熔盐的比热平均增加 0.21~0.35J/(g·K)。当纳米 SiO₂ 质量分数为 1.0%时,比热达到最大值 1.78J/(g·K)。

(3)三元硝酸盐的工作温度范围为 129.5~601.9℃,优于 3 种常用的商业熔盐,具有一定的市场应用前景。相比于三元硝酸盐,添加纳米 SiO₂ 后能使分解温度提高 9.3~19.6℃。随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,纳米熔盐的分解温度先升高后降低,在质量分数为 1.0%时,分解温度达到最大值 621.5℃。

参考文献

- [1] Kenisarin M M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(3): 955-970.
- [2] Khanafer K, Tavakkoli F, Vafai K, et al. A critical investigation of the anomalous behavior of molten salt-based nanofluids[J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2015, 69: 51-58.
- [3] Vignarooban K, Xu X, Wang K, et al. Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems[J]. Applied Energy, 2015, 159: 206-213.
- [4] Cheng W J, Chen D J, Wang C J. High-temperature corrosion of Cr-Mo steel in molten LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ eutectic salt for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 132(132): 563-569.
- [5] Cingarapu S, Singh D, Timofeeva E V, et al. Use of encapsulated zinc particles in a eutectic chloride salt to enhance thermal energy storage capacity for concentrated solar power[J]. Renewable Energy, 2015, 80(1): 508-516.
- [6] Liu M, Gomez J C, Turchi C S, et al. Determination of thermophysical properties and stability testing of high-temperature phase-change materials for CSP applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 139: 81-87.
- [7] Wu M, Xu C, He Y. Cyclic behaviors of the molten-salt packed-bed thermal storage system filled with cascaded phase

- change material capsules[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 93: 1061-1073.
- [8] Bauer T, Pfleger N, Breidenbach N, et al. Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage[J]. Applied Energy, 2013, 111: 1114-1119.
- [9] Peng Q, Ding J, Wei X, et al. The preparation and properties of multi-component molten salts[J]. Applied Energy, 2010, 87(9): 2812-2817.
- [10] Wu Y, Li Y, Ren N, et al. Improving the thermal properties of NaNO₃-KNO₃ for concentrating solar power by adding additives[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 263-268.
- [11] Khodadadi J M, Fan L, Babaei H. Thermal conductivity enhancement of nanostructure-based colloidal suspensions utilized as phase change materials for thermal energy storage: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 24: 418-444.
- [12] Seo J, Shin D. Enhancement of specific heat of ternary nitrate (LiNO₃-NaNO₃-KNO₃) salt by doping with SiO₂ nanoparticles for solar thermal energy storage[J]. Micro & Nano Letters, 2014, 9(11): 817-820.
- [13] Devaradjane R, Shin D. Nanoparticle dispersions on ternary nitrate salts for heat transfer fluid applications in solar thermal power[J]. Journal of Heat Transfer, 2016, 138(5): 051901.
- [14] Chieruzzi M, Miliozzi A, Crescenzi T, et al. A new phase change material based on potassium nitrate with silica and alumina nanoparticles for thermal energy storage[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1): 273.
- [15] Seo J, Shin D. Size effect of nanoparticle on specific heat in a ternary nitrate (LiNO₃-NaNO₃-KNO₃) salt eutectic for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 102: 144-148.
- [16] Myers Jr P D, Alam T E, Kamal R, et al. Nitrate salts doped with CuO nanoparticles for thermal energy storage with improved heat transfer[J]. Applied Energy, 2016, 165: 225-233.
- [17] Coscia K, Nello S, Elliott T, et al. Thermophysical properties of LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ mixtures for use in concentrated solar power[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2013, 135(3): 034506.
- [18] Coscia K, Elliott T, Mohapatra S, et al. Binary and ternary nitrate solar heat transfer fluids[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2013, 135(2): 021011.
- [19] Shin D, Banerjee D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(5-6): 1064-1070.
- [20] Dudda B, Shin D. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2013, 69: 37-42.
- [21] Kearney D, Herrmann U, Nava P, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2003, 125(2): 170-176.

收稿日期: 2018-08-22

宁波材料所在利用新颖凝固技术制备具有弹热效应的形状记忆合金研究中取得系列进展

近年来,中国科学院宁波材料技术与工程研究所新型磁相变材料团队报道了数十种材料的弹热效应,并系统研究了受控凝固对弹热制冷材料的性能影响。最近,作为一种新型变磁性形状记忆合金 Pd-In-Fe 单晶理论上能够得到 15% 的拉伸马氏体相变应变,具有巨大的弹热潜力。

团队用直接熔炼成型和退火的方法制备了 Pd-In-Fe 多晶合金,首次测量了 Pd-In-Fe 合金的弹热效应,发现 Pd_{59.3}In_{23.2}Fe_{17.5} 在 80MPa 的临界应力触发下得到 5.4K 的绝热温变。接下来,团队用循环过热与熔融玻璃复合的深过冷凝固技术制备 Pd-In-Fe 合金并研究了超弹性和弹热效应。该凝固技术通过熔融玻璃消除熔体中的杂质,使得合金在远低于液相线温度以下的温度形核凝固,避免了铸态合金的偏析凝固过程,直接获得了成分均匀的马

氏体相,同时由于深过冷过程引入大量内应力,在 361K 获得了独特的线性超弹性。线性超弹性的滞后损失与同等应变量的 Pd-In-Fe 退火样品的非线性超弹性相比减小了 75%。该深过冷合金在 154MPa 单轴应力作用下获得 3K 的绝热温变。这种独特的具有小滞后损失的线性超弹性有利于系统设计的紧凑性和小型化。

此外,团队通过液态金属冷却高温梯度定向凝固的方法制备了取向与偏离该晶向的 NiMnSn 大晶粒样品,构建出在同等加载条件下研究弹热温变和局域应变的晶粒取向依赖性的实验条件。引进结合红外热成像与数字图像关联技术,实现了在弹热测试过程中的温度和应变的面分布的实时监控,发现应变分布和温变分布具有明显的晶向依赖性,并且观察到了局域温变落后于应变的不同步现象。(新型)