

四元体系 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 相图预测及 相关相变储能材料的研究

尹 霞¹ 陈启元¹ 王文磊¹ 曾德文^{*1,2}

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083

(² 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要: 应用修正的 BET 热力学模型对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系和 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系在 273~320 K 的相图进行预测, 并找到一个相变温度较低的四元共晶点 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{NO}_3$, 其质量百分数组成为: 25.5% 的硝酸铵, 28.4% 的硝酸锂, 13.8% 的硝酸镁和 32.3% 的水, 通过实验对共晶点组成材料的吸放热行为进行测定, 发现其熔化温度为 286.3 K, 且 DSC 测试其相变热焓为 $192.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明该材料可用作潜在的低温相变储能材料。

关键词: BET 模型; 溶解度; 相图; $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$; 相变储能材料

中图分类号: O642.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)09-1873-05

Phase Diagram Prediction of the Quaternary System $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and Research of Related Phase Change Materials

YIN Xia¹ CHEN Qi-Yuan¹ WANG Wen-Lei¹ ZENG De-Wen^{*1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(² Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The modified BET thermodynamic model was applied to predict phase diagram of the systems $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ from 273 K to 320 K, in which one quaternary eutectic point (its composition: 25.5% NH_4NO_3 , 28.4% LiNO_3 , 13.8% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and 32.3% H_2O) with low melting temperature was found. The exothermal and endothermal behavior and DSC measurement of the predicted eutectic point were measured and the results showed that the melting temperature is 286.3 K and melting heat is $192.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, and the predicted material is expected to be used for the potential low temperature phase change material.

Key words: BET model; solubility; phase diagram; $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$; phase change material

相变储能材料作为一种新型可再生环保能源, 因其廉价安全、储热密度大、吸放热性能稳定等特点, 受到各国研究者的密切关注。其作用原理是, 当环境温度低于或高于相变温度时, 储能材料自发向环境放热或从环境吸热以调节环境温度。锂、镁盐等由于具有较大的热焓, 是潜在相变储能材料的重要组成部分。我们通过研究发现^[1,2]在含 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、

LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 等的熔盐体系中, 存在相变温度分别为 60 ℃左右和室温范围的相变材料, 但未见更低低温相变材料。相变温度在 5~15 ℃范围的低温相变材料, 可用在平均气温高于 30 ℃的夏季, 将夜晚低谷的电储能以缓解白天高峰时段的用电需求, 实现用电的削峰填谷。目前国际上寻找相变材料的常用方法是“配方法”^[3], 虽简单易行, 但极

收稿日期: 2012-02-16。收修改稿日期: 2012-04-06。

湖南省自然科学基金(No.11JJ2011), 中南大学中央高校基本科研业务费, 科技部“863”计划(No.2012AA052503)和中科院知识创新重要研究课题(No.KJCX2-YW-H2O)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dewen_zeng@hotmail.com

为耗时耗财,且所找的一般均为非共晶点材料。研究表明^[4-11],借助合适的热力学模型构建相关体系的完整相图,进而对温度适宜的共晶点的储放热性能进行实验验证,是准确寻找相变储能材料行之有效的方法。

应用修正的 BET 模型^[12-15],我们在前期的研究^[2]中发现并验证, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中分别存在共晶温度为 288 K 和 298 K 左右的相变材料。据相图的基本原理,在 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中可能存在低温相变储能材料,且作为储能材料而言,锂盐价格昂贵,而在 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中锂的含量很可能低于其在三元体系中的含量,若能在保障储放热性能的前提下,减少原料成本,则为储能材料实现市场化提供必要的条件。

本文应用修正的 BET 模型对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系从 273~320 K 的相图进行预测,并对相图中温度适宜的共晶点组成材料进行储放热性能研究。

1 模型方法

应用 Stocks 和 Robinson 修正的 BET 模型^[12]计算二元盐-水体系的热力学性质,对于非理想混合溶液,我们在 Ally 等^[13]基于统计机理修正的应用于多元体系的 BET 模型基础上,用正规溶液模型表达盐-盐相互作用,具体关系式如下:

$$a_w m_s / (1 - a_w) = 1 / cr + ((1 - c) / cr) a_w \quad (1)$$

式中 a_w 为二元体系中水的活度, m_s 是盐的质量摩尔浓度,二元模型参数 c 和 r , 可通过拟合水活度的实验数据获得, w 代表水, s 代表盐。

$$a'_w = (N_w - \sum_i N_{i(M)}) / N_w \quad (2)$$

$$a_i = (N_i / \sum_i N_i) \{ (r_i N_i - N_{i(M)}) / (r_i N_i) \}^{r_i} \sum_{j \neq i} \exp(\frac{\Omega_{ij}}{RT} x_j^2) \quad (3)$$

式中 a'_w 为多元体系中水的活度, a_i 为组分 i 的活

度, N_i 为组分 i 的物质的量, $N_{i(M)}$ 为吸附在盐 i 表面上水的物质的量, 单位为 mol, r_i 为盐 i 的 BET 二元模型参数, x_i 为盐 i 在干基中的摩尔分数, 式中 $N_{i(M)}$ 可由以下公式(4)计算求得;

$$\frac{N_{i(M)} \sum_i N_{i(M)}}{(r_i - N_{i(M)})(N_w - \sum_i N_{i(M)})} = c_i \exp(-\frac{\Delta E_i}{RT}) \quad (4)$$

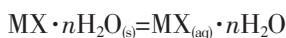
式中 c_i 是 BET 二元模型参数, $\Delta E_i = U_i - U_L$, U_i 为水在盐 i 上的单层吸附能, U_L 为纯水液化热, Ω_{ij} 为盐 i 和 j 的相互作用参数。

2 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系相图的计算

2.1 二元体系参数的确定

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 BET 二元参数采用 Voigt^[15]提供的数据, $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 BET 二元参数分别采用 Zeng 等^[2]和 Rains 等^[16]提供的数据(见表 1)。

在多元体系相图的计算中,需要利用体系中各固相的活度积常数值。对任意盐 $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 的溶解平衡表达式:



达到平衡时,活度积常数 $k_{\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}}$ 可表达为:

$$\ln k_{\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = \ln a_{\text{MX(aq)}} + n \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$$

a_{MX} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为盐 MX 和水的活度。利用二元参数和二元溶解度数据可计算出不同温度下的 $k_{\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}}$, 并将其与温度的关系式拟合为:

$$\ln k_{\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = A + B/T + C \ln T \quad (5)$$

$\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中各固相的 $\ln k$ 值列于表 2。

2.2 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图的计算

首先仅用表 1 和表 2 所给定的二元参数计算

表 1 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的二元 BET 模型参数
Table 1 Binary BET parameters of the system $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Salt	r^*		$\Delta E^{**} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		Parameter source
	a	b	c	D	
LiNO_3	2.77	0.000143	-6.58	0.005 49	[2]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5.58	0	0	-0.031 35	[15]
NH_4NO_3	1.63	0	0.89	0	[16]

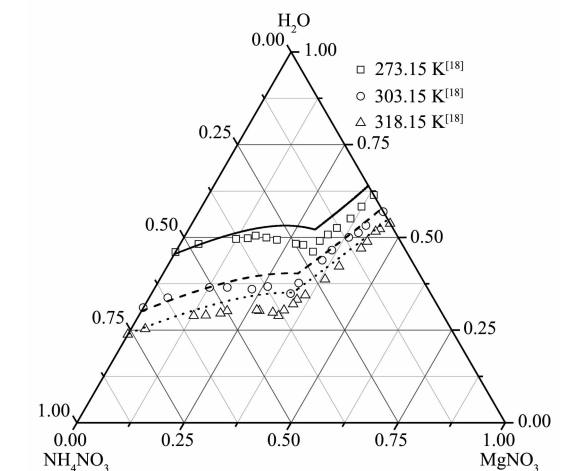
* $r = a + b(T/K)$; ** $\Delta E = c + d(T/K)$.

表2 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中固相的 $\ln k$ 与温度的关系
Table 2 Parameters $\ln k$ of solid phases in the system $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Solid phase	$\ln k^*$			Temperature range / K	Source of experimental solubility for the parameter fitting
	A	B	C		
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-148.57	1 330.0	23.92	273~301	[8]
LiNO_3	-25.212	-5 96.9	4.22	303~333	[8]
NH_4NO_3	52.449	-3 587.1	-7.3	278~368	[17]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-240.049	7 440.7	33.26	273~362	[17]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-5.148	-2 441.5	0	328~400	[17]

* $\ln k = A + B/(T/K) + C \ln(T/K)$.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的等温溶解度(见图1), 由图1可以看出模型预测值与实验值有一定偏差。为获得该体系准确的相图, 我们用该三元体系的溶解度实验数据^[18], 拟合得到盐-盐相互作用参数 Ω_{AB} 与温度的关系式: $\Omega_{AB} = -2\,079 - 6.667T$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。结合盐-盐相互作用参数, 我们重新计算 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 273~320 K 的相图(见图2)。由图2看出, 溶解度计算值与实验值吻合。

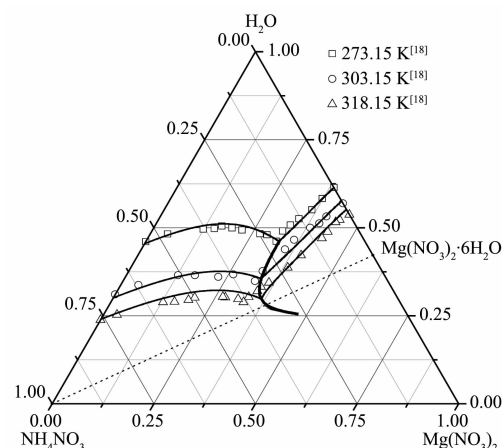


—: calculated isotherms at 273.15 K; - - -: calculated isotherms at 303.15 K; ···: calculated isotherms at 318.15 K

图1 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度的计算值与实验值比较

Fig.1 Predicted isotherms of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ compared with experimental data

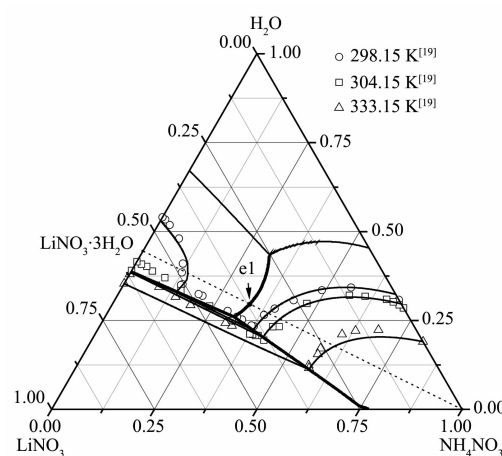
我们的前期工作中^[2]已用 BET 模型对 $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度相图进行计算(见图3和图4), 从中找到几个可用于相变储能材料的共晶点(图3中的 e1 和图4中的 e2、e3), 共晶温度在 289~299 K 之间。由此推测在 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系中可能存在相变温度稍低于 289 K 的共晶点。故此利用已获



—: predicted polytherm in this work, —: calculated isotherms in this work; ···: cross line

图2 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度的计算值与实验值比较

Fig.2 Predicted isotherms of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ compared with experimental data

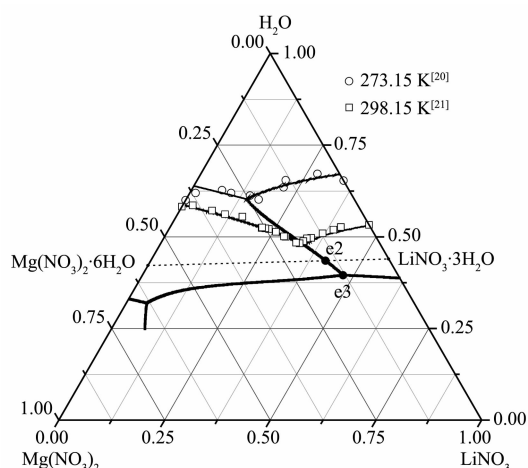


—: predicted polytherm^[2], —: calculated isotherms^[2]; ···: cross line

图3 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度的计算值与实验值比较

Fig.3 Predicted phase diagram of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

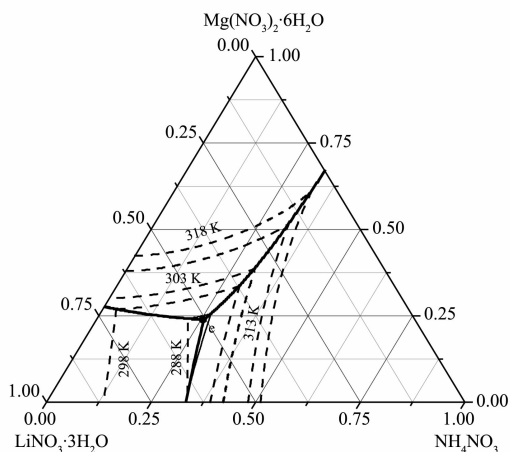
得的二元及三元参数,在缺乏 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系实验数据的情况下,计算该体系 273~320 K 的相图,结果见图 5。发现四元共晶点 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{NO}_3$ (图 5 中的 e 点),其质量百分数组成为:25.5%的硝酸铵,28.4%的硝酸锂,13.8%的硝酸镁和 32.3%的水,预测共晶温度为 285.8 K。



—: predicted polytherms^[2], —: calculated isotherms^[2], ...: cross line

图 4 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解度的计算值与实验值比较

Fig.4 Predicted the phase diagram of the system $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$



—: eutectic line, - - -: isotherms; ●: predicted eutectic point e

图 5 预测 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系相图

Fig.5 Predicted the phase diagram of the system $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ in this work

3 储热性能检测

3.1 实验部分

按照图 5 中的 e 点组成准确配制 50 g 样品,采用实验装置(见图 6)测定样品的熔化和结晶行为。首

先将封装了 50 g 样品的 100 mL 试管固定在 1 L 左右的空烧杯内,然后把烧杯置于恒温水浴槽中,烧杯内的温度即为恒温水浴的温度(精度: ± 0.1 K),另外在样品中插入一支与计算机连接的温度传感器,用以实时监测并记录样品的温度变化。测定熔化或结晶行为时,分别将水浴温度控制在高于或低于共晶温度 5~8 K,待水浴温度恒定后,再将装有样品的试管放入空烧杯中,检测样品的吸放热曲线。同时用等量的纯水代替样品做对比实验。本实验中所用的化学试剂均为分析纯。

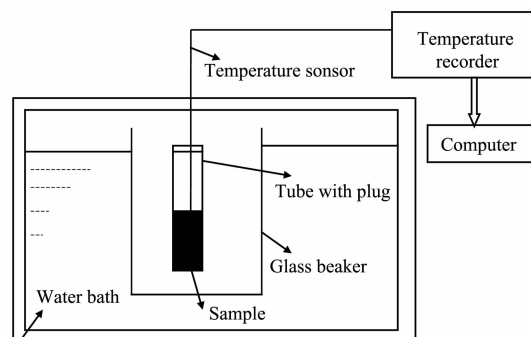


图 6 预测的相变材料吸放热测试装置图

Fig.6 Sketch map for measuring endothermal and exothermal behavior of the predicted phase change materials

按照图 5 中 e 点的组成配制样品,图 7 为记录的样品在升温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 DSC 图谱(DSC Q10 TA Instruments, 取样 7.9 mg)

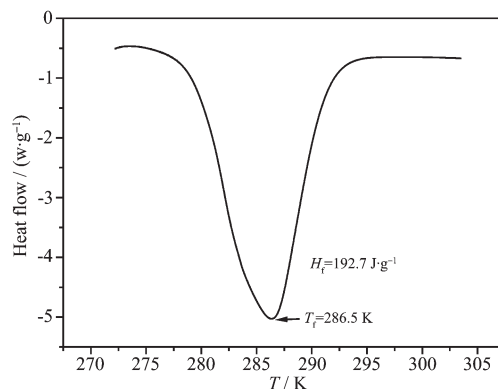


图 7 样品的 DSC 曲线

Fig.7 DSC of the sample

3.2 实验结果与讨论

按照 3.1 实验部分的具体操作过程,对共晶点组成样品(图 5 中的 e 点)的熔化和结晶行为进行检测,结果见图 8,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,而结晶时的相变温度低于熔化时的相变温度符合预期。由图

8 看出,样品的熔点为 286.3 K,比预测的相变温度高 0.5 K,升降温平台明显,且其热焓值为 $192.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,说明该样品的相变潜热大,可用于相变储能材料。

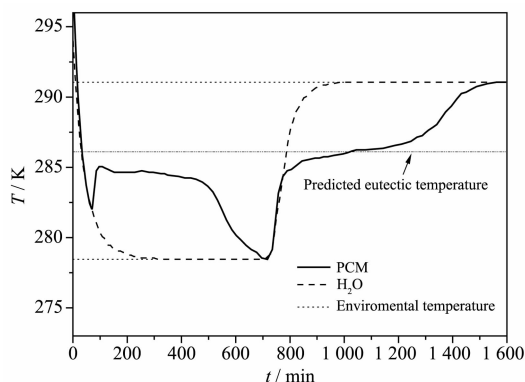


图8 预测的储能材料共晶点与纯水的储放热行为比较

Fig.8 Heat-releasing and -storage behavior of the predicted eutectic point comparing with pure water

4 结 论

本文首先利用修正的 BET 模型首先对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度相图进行计算,其中二元 BET 模型参数采用文献^[2,15-16]提供的数据,盐-盐相互作用参数通过拟合 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度实验数据得到。然后结合 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系已有的 BET 参数^[2],对 $\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系在 273~320 K 的相图进行计算。在预测的多温相图中找到一个温度为 285.8 K 的三元共晶点 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{-LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{NO}_3$,并对其储放热行为进行研究,同时进行 DSC 测试,结果表明该材料的相变潜热较大,实际相变温度为 286.3 K,可用作潜在的低温相变储能材料。

References:

[1] ZHOU Quan-Bao(周权宝), YIN Xia(尹霞), WANG Qiong(汪琼), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(15):

1725-1730
[2] Li B H, Zeng D W, Yin X, Chen Q Y. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2010**,**100**:685-693
[3] Nagano K, Ogawa K, Mochida T, et al. *Appl. Therm. Eng.*, **2004**,**24**:221-232
[4] Zeng D W, Xu W F, Voigt W, et al. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**,**40**:1157-1165
[5] Zeng D W, Voigt W. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2003**,**27**:243-251
[6] Zeng D W, Liu H X, Chen Q Y. *Hydrometallurgy*, **2007**,**89**: 21-31
[7] Zeng D W, Wu Z D, Yao Y, et al. *J. Solution Chem.*, **2010**, **39**:1360-1376
[8] Zeng D W, Ming J W, Voigt W. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**, **40**:232-239
[9] Voigt W, Zeng D. *Pure Appl. Chem.*, **2002**,**74**:1909-1920
[10] YIN Xia(尹霞), WU Yu-Shuang(吴玉双), WANG Qiong(汪琼). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27** (1):73-78
[11] YIN Xia(尹霞), WANG Qiong(汪琼), WU Yu-Shuang(吴玉双). *J. Hunan Univ.: Nat. Sci.(Hunan Daxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2011**,**38**(2):65-69
[12] Stokes R H, Robinson R A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**,**70**: 1870-1878
[13] Ally M R, Braunstein J. *J. Chem. Thermodyn.*, **1998**,**30**:49-58
[14] Abraham M, Abraham M C. *Electrochim. Acta*, **2000**,**46**:137-142
[15] Voigt W. *Montsh. Chem.*, **1993**,**124**:839-848
[16] Rains W O, Cownc R M. *Sep. Sci. Technol.*, **2006**,**41**:2629-2634
[17] Linke W F, Seidell A. *Solubilities, Inorganic and Metal-organic Compounds. 4th Ed.* Washington DC: Am. Chem. Soc., **1965**.
[18] Misane L, Allali S E, Kaddami M, et al. *Thermochimica Acta.*, **2000**,**356**:117-126
[19] Campbell A N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**,**64**:2680-2684
[20] Chernykh L V, Bulgakova T N, Skripkin M Y. *Zh Prikl Khim.*, **1998**,**71**:1425-1430
[21] Zbrank V, Eysseltova J. *Monatsh Chem.*, **2001**,**132**:1463-1475