

三元熔盐体系LiCl-NaCl-KCl的相图预测及热力学研究

徐子豪¹, 徐芳¹, 程继方², 王军涛^{1*}

¹湖北科技学院核技术与化学生物学院, 湖北 咸宁

²谷波技术(常州)有限公司, 江苏 常州

收稿日期: 2025年5月19日; 录用日期: 2025年6月17日; 发布日期: 2025年6月26日

摘要

采用Kohler模型预测了LiCl-NaCl-KCl三元体系的相图, 获得了一个三元共结晶点, 其熔点为343.0℃, 摩尔分数组成为: $x(\text{LiCl}) = 0.5543$, $x(\text{NaCl}) = 0.0886$, $x(\text{KCl}) = 0.3571$ 。根据其组成制备了混合熔盐样品, 进行了差式扫描量热法(DSC)熔点测试、热重(TG)动态热稳定测试、高温长时间静态热稳定性测试和高温密度测试。DSC测试结果显示熔点为347.9℃, 相变焓为86.2 J/g; 热稳定性实验结果表明其热稳定温度为700℃; 高温密度测试表明共晶点熔盐在450℃~700℃之间的液态密度为1.98~2.07 g/cm³。该熔盐共晶混合物拥有适中的熔点, 较高的热稳定温度, 适合用作熔盐电解质, 也能用作工业余热回收, 以及用于太阳能光热发电的蓄热材料。

关键词

光热发电, 相图预测, Kohler模型, 氯化盐, 蓄热

Prediction of Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Ternary Molten Salt System LiCl-NaCl-KCl

Zihao Xu¹, Fang Xu¹, Jifang Cheng², Juntao Wang^{1*}

¹School of Nuclear Technology and Chemistry & Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei

²Gwave Technology (Changzhou) Co., Ltd., Changzhou Jiangsu

*通讯作者。

文章引用: 徐子豪, 徐芳, 程继方, 王军涛. 三元熔盐体系 LiCl-NaCl-KCl 的相图预测及热力学研究[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1331-1339. DOI: 10.12677/ms.2025.156141

Abstract

The phase diagram of the LiCl-NaCl-KCl ternary system was predicted using the Kohler model. The predicted results show that there exists one ternary eutectic point with a melting point of 343.0°C and a molar fraction composition of $x(\text{LiCl}) = 0.5543$, $x(\text{NaCl}) = 0.0886$, and $x(\text{KCl}) = 0.3571$, respectively. Then, differential scanning calorimetry (DSC) experiment, thermogravimetric (TG) test, Static thermal stability test under high temperature for a long time and molten salt density test were carried out. The DSC results show that the melting point of the predicted mixed molten salt is 347.9°C, and the corresponding latent heat of phase transition is 86.2 J/g. TG and long-term static thermal stability experiments show that the thermal stability temperature of the predicted eutectic mixed salt is 700°C. And the liquid density test of molten salt is 1.98~2.07 g/cm³ with the temperature range 450°C~700°C. This molten salt eutectic mixture has a moderate melting point and a relatively high thermal stability temperature. It is suitable for use as a molten salt electrolyte and can also be used as a heat storage material for industrial waste heat recovery and solar thermal power generation.

Keywords

Concentrating Solar Power, Phase Diagram Prediction, Kohler Model, Chloride Salt, Thermal Storage

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

“碳达峰与碳中和”政策要求降低对传统化石能源的依赖，减少环境污染，提高清洁可再生能源的应用比例。在常见的清洁可再生能源中，太阳能受到国内外研究者的广泛青睐[1]-[3]。尤其是聚光型太阳能热发电技术，被视为最具潜力的清洁能源之一[4]。汇聚太阳光产热换热生成高温高压的水蒸气推动汽轮机发电，这一技术目前基本成熟而建设了众多光热发电站，取得了较好的经济效益和环保效益[5]-[8]。太阳能光热发电技术有多种，其中塔式光热发电技术通常设置高温蓄热单元从而实现 24 小时连续发电，且装机规模可以很大、成本相对较低，因此极具潜力。

太阳能光热电站使用的高温蓄热流体材料是其技术难点之一，目前国内外主要使用二元硝酸盐[9] [10] (NaNO_3 和 KNO_3 的质量比为 6 比 4)，工程上使用温度区间为 290°C~565°C [10]。二元硝酸盐在 565°C 长期使用容易发生热分解，因此在技术上要求开发具有更高热稳定温度的混合熔盐。根据热力发电原理，扩宽混合熔盐的液态温域范围可以提高发电效率并降低发电成本。因此，在尽可能降低熔盐熔点的同时，开发热稳定温度高达 700°C~800°C 的熔盐蓄热材料显得更为关键[11]-[13]。

在常见的无机盐中，亚硝酸盐和硝酸盐的熔点较低但是热分解温度大多不超过 550°C，硫酸盐和碳酸盐的热分解温度很高但是熔点也高，氯化盐的熔点稍高但其热稳定温度远超过 800°C (例如，氯化钠和氯化钾的热分解温度均超过 1400°C)。因此混合氯化盐作为高温蓄热材料吸引了研究者的兴趣[14]-[18]。在众多研究论文中，闫全英等[15]报道了一种 LiCl-NaCl 二元混合熔盐，熔点范围为 523.5°C~542.0°C，但未开展热稳定温度实验；孙李平等[16]报道了三元体系 NaCl-KCl-MgCl₂ 中当三种盐的质量比依次为 7:1:2

时,蓄热成本最低,材料的熔点为 399.6℃;魏小兰等[17]报道了四元混合熔盐 NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂,其液态使用温度范围为 480℃~700℃;刘波等[18]报道了一种五元混合熔盐 LiCl-NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂,其液态使用温度范围为 356.5℃~600℃。由此可见,多元氯化熔盐体系由于其适中的熔点和很高的热稳定温度,成为了当前国内外的研究热点。在众多氯化盐混合体系中,LiCl-NaCl-KC 是一个基础三元体系。它由常见的三种碱金属氯化盐混合而成,以其为基础可以往里面继续添加一种或者多种氯化盐形成新混合熔盐体系,预计新混合体系的最低熔点会进一步降低。因此 LiCl-NaCl-KCl 作为三元氯化盐混合体系,详细研究该三元体系的最低熔点组成是非常必要的。

研究熔盐蓄热材料一般采用两种方法,其一是实验配方法,第二种是相图计算法。例如,为了获得 NaCl-KCl-MgCl₂ 熔盐体系的最低熔点组成,孙李平采用配方法开展了 36 次平行实验,实验工作量较大[16];而为了获得五元混合体系 LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-CsNO₃-Ca(NO₃)₂ 的最低熔点组成,Raade 采用一套半自动化设备测试了惊人的 5000 多份熔盐样品[19]。由以上可知,采用单纯的配方法寻找混合熔盐体系的最低熔点组成显得耗时费力,工作量很大。而相图预测结合热力学实验验证法,可以直接通过相图计算获得混合熔盐体系的最低熔点组成,该方法省时省力,被国内外学者广泛采用[20]-[23],本课题组也采用该方法开展了一部分研究工作[9] [23]-[25]。

根据组成熔盐体系的阴阳离子所带电荷数可以将熔盐体系分为对称体系和不对称体系两类,其中 Kohler 热力学模型适用于计算对称熔盐体系的相图[26] [27]。本课题组在前期的研究工作中,采用 Kohler 模型成功预测了 LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ 体系的相图[9],再次验证了 Kohler 模型的可靠性。因此,本文采用 Kohler 模型预测了 LiCl-NaCl-KCl 三元体系的相图,根据相图获得了该体系的最低熔点(共晶点)组成及温度,并根据预测的最低熔点的组成配制了样品,开展了 DSC 实验、TG 热重分析、高温密度测试等实验。

2. 模型方法

对于二元熔盐体系,它们的混合热力学函数值可以仅采用浓度来表示,如下[9] [24]:

$$H_{AB}^E = x_A x_B [h_0 + h_1 (x_B - x_A)] \quad (1)$$

$$S_{AB}^E = x_A x_B [s_0 + s_1 (x_B - x_A)] \quad (2)$$

$$G_{AB}^E = H_{AB}^E - TS_{AB}^E \quad (3)$$

式中, x_A ——组分 A 的摩尔分数; x_B ——组分 B 的摩尔分数; H_{AB}^E ——二元体系的过量焓, J·mol⁻¹; S_{AB}^E ——二元体系的过量熵, J·mol⁻¹·K⁻¹; G_{AB}^E ——二元体系的过量吉布斯自由能, J·mol⁻¹; h_0 ——经验参数; h_1 ——经验参数; s_0 ——经验参数; s_1 ——经验参数。

对于阳离子电荷数相等而阴离子相同的对称三元熔盐体系 AX-BX-CX, 可以采用 Kohler 模型(图 1) 预测其相图[9] [26] [27]。在 Kohler 模型中, G^E 是三元系中任意一点, 它的值与对应 3 个子二元体系的过量混合热力学数值 G_{AB}^{ex} 、 G_{BC}^{ex} 和 G_{CA}^{ex} 有关, 见图 1。

$$G^E = (1-x_C)^2 G_{AB}^{ex} + (1-x_A)^2 G_{BC}^{ex} + (1-x_B)^2 G_{CA}^{ex} \quad (4)$$

其中, 整体过量吉布斯自由能(G^E)与组分的过量吉布斯自由能(G_i^E)的关系为:

$$G_i^E = G^E + \sum_{j=2}^n (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G^E}{\partial x_i} \quad (5)$$

式中, i ——组分 A、B 和 C; j ——组分 A、B 和 C; δ_{ij} ——经验常数, 当 $j=i$ 时 $\delta_{ij}=1$; 当 $j \neq i$ 时 $\delta_{ij}=0$ 。

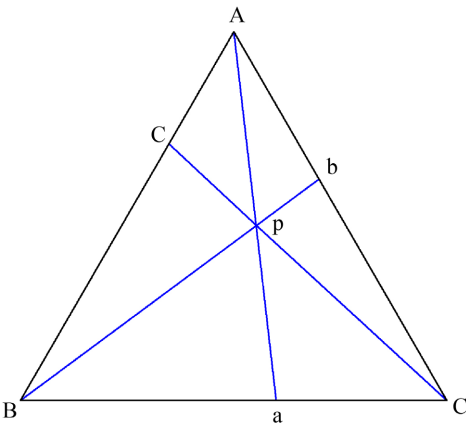


Figure 1. Kohler model
图 1. Kohler 模型

3. 相图预测

3.1. 纯盐的热力学数据

三种纯盐 LiCl、NaCl 和 KCl 的熔化吉布斯自由能数据可以用公式表示为：
 $\Delta_{fus} G^\theta = a + bT + cT^2 + dT \ln T + e/T$ [28], J·mol⁻¹, 相关参数见下表 1。
本模对于二元熔盐体系，它们的混合热力学函数值可以仅采用浓度来表示，如下[9] [24]：

Table 1. Thermodynamic data of pure salts
表 1. 纯盐的热力学数据

单盐	T/°C	a	b	c*10 ³	d	e*10 ⁻⁵
LiCl	610.0	4420	197.318	16.435	-31.966	0
NaCl	800.8	7735	202.091	11.925	-31.824	0
KCl	771.0	4755	215.399	12.734	-33.581	1.82

3.2. 二元体系的过量热力学数据

三个二元体系 LiCl-NaCl、LiCl-KCl 和 NaCl-KCl 的相图已经由 Sangster 等[26]进行了严格的评估、优化，给出了三个子二元系的过量热力学参数，见下表 2。

Table 2. Parameters for the excess thermodynamic properties of the binary systems
表 2. 二元系的过量热力学参数

二元体系	h0	h1	h2	s0	s1
LiCl-NaCl	-4686	0	0	0	0
KCl-LiCl	-17570	-377	0	-7.627	4.958
KCl-NaCl	-2050	-272	0	0	0

3.3. 三元体系相图预测

采用表 1 和表 2 中的热力学参数，结合 Newton-Raphoson 迭代算法编写相图程序计算了 LiCl-NaCl-

KCl 三元体系的相图,如图 2。三元共晶点(图 2 中的 E 点)为 343.0℃,摩尔分数组成为: $x(\text{NaCl})=0.0886$, $x(\text{KCl})=0.3571$, $x(\text{LiCl})=0.5543$, 相应的质量分数浓度分别为 9.37% NaCl、48.14% KCl、42.49% LiCl。

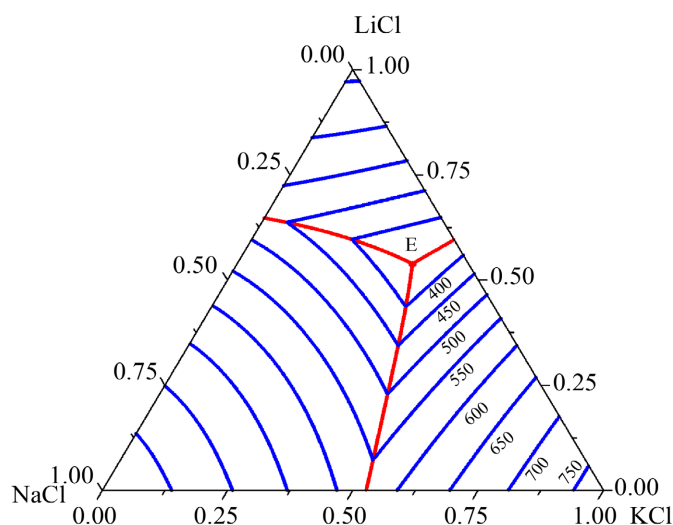


Figure 2. Predictive phase diagram of ternary system LiCl-NaCl-KCl
图 2. 三元体系 LiCl-NaCl-KCl 的预测相图

4. 混合熔盐的热性能测试

4.1. 实验所需的试剂和仪器

实验试剂: NaCl, KCl 和 LiCl 均为分析纯, 购买自国药集团化学试剂有限公司, 未进行重结晶提纯。实验用水为二次石英蒸馏水(电导 $< 1.5 \times 10^{-4}$ S/m)。

实验仪器: 诺巴迪材料科技有限公司 NBD-M1200-101C 型马弗炉; 天津市泰斯特仪器有限公司 101-3AB 电热鼓风干燥箱; 电子天平为德国 Sartorius BS224S 型; 手套箱为德国 MBRAUN UNIlab Plus 型; 差示扫描量热仪(DSC)为德国 NETZSCH Group DSC 200 F3 型; 真空干燥箱为上海一恒科学仪器有限公司 DZF-6020 型。

4.2. 样品的制备

4.2.1. 单盐样品烘干

处理无水 NaCl、KCl、LiCl: 先分别把三种单盐样品研磨成细粉, 然后把三种单盐样品放入 150℃ 的真空干燥箱中干燥 8 h 去除水分, 再将烘干后的单盐转移到干燥的手套箱内重新研磨, 最后把三种单盐样品置于玻璃干燥器中备用。

4.2.2. 三元混合样品的制备

按预测所得到的最低熔点组成称取混合盐共 25 g, 精确称取 NaCl、KCl、LiCl 三种盐于坩埚中, 用干燥玻璃棒搅拌后立即放置在马弗炉中加热熔化, 在 300℃ 环境中静态保温 1 h 预融化, 接着在 450℃ 环境中保温熔融 3 h, 以确保混合均匀。马弗炉保温程序结束后, 立即用不锈钢勺子搅拌, 并取出坩埚放入玻璃干燥器中使之自然冷却备用。

4.3. 熔盐样品的测试与表征

对制得的混合熔盐样品进行 DSC 熔点测量、熔盐液态密度测试、TG 测试和长时间静态高温热稳定

性测试,以得到其热力学性能参数。DSC 熔点测试使用德国耐驰公司型号为 DSC 200 F3 的差示扫描量热仪,在标准铝坩埚中称量 5~8 mg 的混合熔盐样品,采用标准铝盖压片,炉盖吹扫气和保护气均为高纯 N₂,气流为 20 mL/min,升降温速率均为 10°C/min;高温静态热稳定性测试使用诺巴迪材料科技有限公司制造的型号为 NBD-M1200-101C 的马弗炉,称量制备好的 25 g 混合熔盐样品放入 100 ml 的刚玉坩埚中,分别在 550°C、600°C、650°C、700°C、725°C 和 750°C 的温度下保温,保温时长 50 h,间隔 5 小时取出坩埚放入干燥器中冷却,然后称重记录样品的质量数据。

5. 实验结果和讨论

5.1. DSC 熔点测试分析

作为蓄热储能流体材料,熔盐的熔点数据非常重要,直接关系到熔盐材料性能的高低。很多文献将熔盐测试 DSC 数据的外推起始温度 onset 作为熔盐样品的熔点。图 3 是本文中熔盐样品的 DSC 测试图。根据本文相图预测结果可知,三元体系 LiCl-NaCl-KCl 的最低熔点温度为 343.0°C,而由 DSC 测试得到的混合熔盐样品的熔点温度为 347.9°C,实验值与预测值相差了 4.9°C,两者吻合较好。

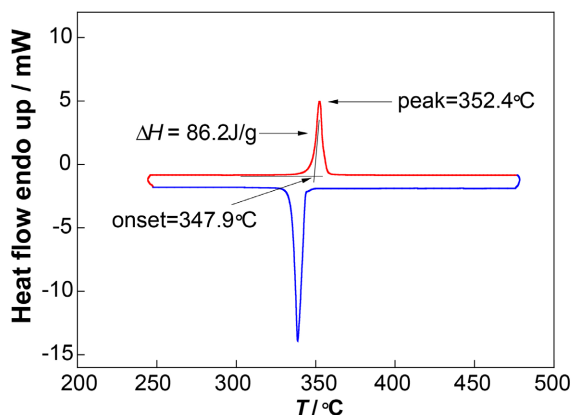


Figure 3. DSC plot for the predicted ternary eutectic point of LiCl-NaCl-KCl

图 3. 预测的 LiCl-NaCl-KCl 三元共结晶点的 DSC 曲线

5.2. 三元熔盐的热稳定性分析

热稳定温度(也叫热分解温度)是熔盐材料的重要参数,它揭示了熔盐材料被用作蓄热材料的最高使用温度。众多研究文献对于熔盐蓄热材料的热分解温度的表述并不一致。其中研究者 Raade [19]提出的观点较为合理,他指出:在 10°C/min 的 TG 升温曲线上,选取 300°C 时的样品质量分数为参考,在此基础上样品继续失重 3% 时对应的温度可以被当做热稳定温度。本工作采用 TG 实验技术对预测的 LiCl-NaCl-KCl 三元共晶点样品测试了热重曲线,结果见下图 4。由图 4 可知,样品在 300°C 时对应的质量分数为 99.87%,样品继续失重 3% 的质量分数为 96.87%,此时样品所处的温度为 708°C。因此, LiCl-NaCl-KCl 三元共晶点熔盐样品的热稳定温度为 708°C。

热重 TG 实验技术是一种动态热分析测试技术,该方法远离熔盐分解反应平衡,所得测量值并不准确。在太阳能光热发电工程实践中,熔盐蓄热材料在使用过程中长期处于密封的容器空间,其缓慢的热分解反应非常接近于分解平衡反应,因而适合采用长时间静态熔融实验测试样品的热稳定温度。在保温测试过程中给刚玉坩埚加了刚玉盖子,保温时长为 50 小时,分别在 550°C、600°C、650°C、700°C、725°C、

750℃下测试了样品的热失重分数，结果见下图 5。

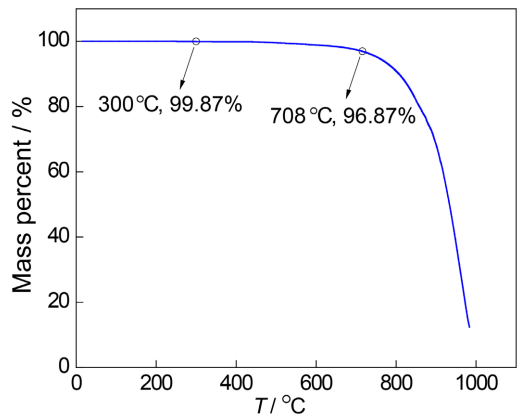


Figure 4. TG plot of predicted ternary eutectic point of LiCl-NaCl-KCl

图 4. 预测的 LiCl-NaCl-KCl 三元共结晶点的 TG 图

由图 5 可知，样品在 550℃、600℃、650℃和 700℃下的热分解非常轻微，在经历 50 小时恒温之后，样品在以上四个温度下的剩余质量分数分别为 99.85%、99.84%、99.76%和 99.68%，热分解很微弱，说明样品在 700℃下可以长时间稳定存在。在 725℃时样品开始出现明显的热分解行为，在保温 50 小时后样品的剩余质量分数为 97.65%，说明在此温度下样品的热分解不可忽略。在 750℃时样品的热分解现象迅速增加，在保温 50 小时之后，剩余质量分数仅为 93.41%，说明在此温度下样品的热分解现象比较激烈。

由于图 5 是采用长时间密闭热稳定测试方法，其数据比图 4 的热重快速测试方法更接近熔盐的工程使用条件，其数据的可靠性更高。因此根据图 5 数据可知，预测的 LiCl-NaCl-KCl 三元共晶点熔盐样品的热稳定温度为 700℃。

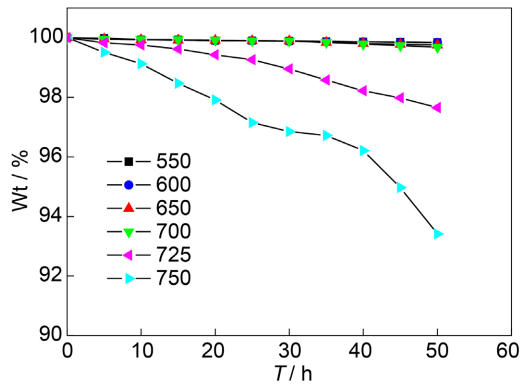


Figure 5. Mass loss curves of predicted eutectic point under the conditions of constant temperature

图 5. 预测的共晶点的恒温质量损失曲线

5.3. 液态熔盐密度分析

根据阿基米德浮力原理自行设计了高温液态密度测量设备，并测定了 LiCl-NaCl-KCl 三元共晶点熔盐样品在 450℃~700℃之间的液态密度数据，发现熔盐的液态密度遵循温度升高而下降的规律，密度数

值范围为 1.98~2.07 g/cm³, 实验测量数据见下图 6, 实验数据拟合所得方程为: $\rho = 2.2308 - 3.5943 \times 10^{-4} T$ 。

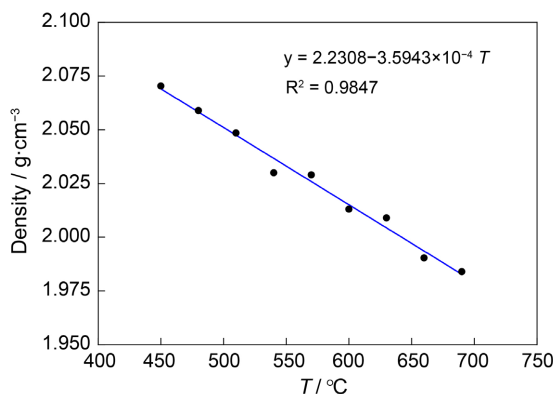


Figure 6. Liquid density of predicted LiCl-NaCl-KCl eutectic points at high temperature

图 6. 预测的 LiCl-NaCl-KCl 共晶点的高温液态密度

6. 结论

- 1) 采用 Kohler 模型预测了 LiCl-NaCl-KCl 三元体系的相图, 预测的共晶点温度为 343.0℃, 摩尔分数组成为: $x(\text{LiCl}) = 0.5543$, $x(\text{NaCl}) = 0.0886$, $x(\text{KCl}) = 0.3571$;
- 2) 根据预测的共结晶点组成配制了混合熔盐样品, DSC 实验测定其熔点为 347.9℃, 与预测值 (343.0℃) 很接近; 热稳定实验测得热稳定温度为 700℃;
- 3) 根据预测的共结晶点组成配制了混合熔盐样品, 在 450℃~700℃ 之间测定其高温液态密度为 1.98~2.07 g/cm³;
- 4) 预测得到的三元共晶混合熔盐在 347.9℃~700℃ 范围内可以保持稳定的液态, 可以用作高温蓄热传热材料。

基金项目

本项目获湖北科技学院横向科研项目(2024HX198, 2024HX202, 2023HX244, 2022HX004), 湖北科技学院校级科研项目(2019-21GP07, 2021-23GP02)支持。

参考文献

- [1] 刘明珠, 樊娆, 张萧宇, 等. SnO₂ 作散射层的光阳极膜厚对量子点染料敏化太阳能电池光电性能的影响[J]. 材料研究学报, 2023, 37(7): 554-560.
- [2] 杨高元, 向文灏, 刘德政, 等. 基于水热反应制备 SnO₂ 纳米棒阵列[J]. 材料研究学报, 2021, 35(4): 293-301.
- [3] 吴巧凤, 张富, 于月, 等. CsPbI₂Br 无机钙钛矿太阳能电池稳定性的研究进展[J]. 材料研究学报, 2020, 34(11): 811-821.
- [4] 尹航, 王强, 朱佳华, 等. 耦合光热发电储能-有机朗肯循环的先进绝热压缩空气储能系统热力学分析[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(12): 3749-3760.
- [5] 吉柏锋, 邢盼盼, 吴会平, 等. 移动型下击暴流作用下定日镜动力响应特性研究[J]. 可再生能源, 2023, 41(1): 30-38.
- [6] 晓林, 宓霄凌, 章颖缤, 等. 135MW_e塔式太阳能热发电站全生命周期碳排放研究[J]. 太阳能学报, 2023(2): 20-31.
- [7] Zeng, Z., Ni, D. and Xiao, G. (2022) Real-Time Heliostat Field Aiming Strategy Optimization Based on Reinforcement Learning. *Applied Energy*, **307**, Article ID: 118224. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118224>

- [8] 彭春华, 刘懿, 孙惠娟. 计及条件风险成本的含 EH-CSP 电站多源发电系统优化运行[J]. 中国电力, 2022, 55(1): 64-74.
- [9] 王军涛, 王文磊, 来梦泽, 等. 三元体系 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 相图预测及其热性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(15): 13001-13005.
- [10] 许利华, 侯晓东, 刘可亮. 塔式熔盐太阳能光热发电技术[J]. 能源研究与信息, 2020, 36(3): 135-142.
- [11] Gong, Q., Shi, H., Chai, Y., Yu, R., Weisenburger, A., Wang, D., *et al.* (2022) Molten Chloride Salt Technology for Next-Generation CSP Plants: Compatibility of Fe-Based Alloys with Purified Molten $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ Salt at 700 °C. *Applied Energy*, **324**, Article ID: 119708. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119708>
- [12] 魏小兰, 谢佩, 王维龙, 等. 含钙三元氯化物体系相图计算与熔盐热稳定性[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3074-3083.
- [13] Ding, W., Yang, F., Bonk, A. and Bauer, T. (2021) Molten Chloride Salts for High-Temperature Thermal Energy Storage: Continuous Electrolytic Salt Purification with Two Mg-Electrodes and Alternating Voltage for Corrosion Control. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **223**, Article ID: 110979. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110979>
- [14] Mohan, G., Venkataraman, M., Gomez-Vidal, J. and Coventry, J. (2018) Thermo-Economic Analysis of High-Temperature Sensible Thermal Storage with Different Ternary Eutectic Alkali and Alkaline Earth Metal Chlorides. *Solar Energy*, **176**, 350-357. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.10.008>
- [15] 闫全英, 刘超. 二元混合氯化盐的配制及热物性研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(6): 25-28.
- [16] 孙李平, 吴玉庭, 马重芳. 太阳能高温蓄热熔融盐优选的实验研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(9): 1092-1095.
- [17] 魏小兰, 谢佩, 张雪钊, 等. 氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423-2431.
- [18] 刘波, 魏小兰, 彭强, 等. 五元氯化物熔盐的制备及其传蓄热性能[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1815-1821.
- [19] Raade, J.W. and Padowitz, D. (2011) Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid with Low Melting Point and High Thermal Stability. *Journal of Solar Energy Engineering*, **133**. <https://doi.org/10.1115/1.4004243>
- [20] Mantha, D., Wang, T. and Reddy, R.G. (2013) Thermodynamic Modeling of Eutectic Point in the $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$ Quaternary System. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **118**, 18-21. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.06.023>
- [21] Peng, Q., Yang, X., Ding, J., Wei, X. and Yang, J. (2013) Design of New Molten Salt Thermal Energy Storage Material for Solar Thermal Power Plant. *Applied Energy*, **112**, 682-689. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.048>
- [22] Yin, H., Wang, Z., Lai, X., Wang, Y. and Tang, Z. (2022) Optimum Design and Key Thermal Property of NaCl-KCl-CaCl_2 Eutectic Salt for Ultra-High-Temperature Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **236**, Article ID: 111541. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111541>
- [23] Wang, J., Lai, M., Han, H., Ding, Z., Liu, S. and Zeng, D. (2014) Thermodynamic Modeling and Experimental Verification of Eutectic Point in the $\text{Li-NO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ Ternary System. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **119**, 1259-1266. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4218-0>
- [24] Xu, F., Wang, J., Zhu, X. and Liu, X. (2017) Thermodynamic Modeling and Experimental Verification of a $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ System for Solar Thermal Energy Storage. *New Journal of Chemistry*, **41**, 10376-10382. <https://doi.org/10.1039/c7nj02051a>
- [25] Wang, J., Xu, F., Hu, Y., Chen, Z. and Mao, C. (2020) Thermodynamic Investigation of the $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ System for Solar Thermal Energy Storage. *Thermochimica Acta*, **688**, Article ID: 178608. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178608>
- [26] Lin, P., Pelton, A.D. and Bale, C.W. (1979) Computation of Ternary Molten Salt Phase Diagrams. *Journal of the American Ceramic Society*, **62**, 414-422. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19091.x>
- [27] Songster, J. and Pelton, A.D. (1991) Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams of the 60 Common-Ion Ternary Systems Containing Cations Li, Na, K, Rb, Cs and Anions F, Cl, Br, I. *Journal of Phase Equilibria*, **12**, 511-537. <https://doi.org/10.1007/bf02645064>
- [28] Sangster, J. and Pelton, A.D. (1987) Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **16**, 509-561. <https://doi.org/10.1063/1.555803>