

中低温熔盐电解质的研究进展

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6月9日; 录用日期: 2025年7月14日; 发布日期: 2025年7月24日

摘要

中低温熔盐具有很多优点, 其在冶金、电解、能源等领域具有广泛的应用价值。根据中低温熔盐的特点, 本文分析了硝酸盐、卤化盐、交互熔盐及复合熔盐的种类、化学组成、熔点、热分解温度、比热、粘度等热力学性质, 归纳了现有实验技术对上述熔盐体系进行改造提高其综合热性能的成果, 比较分析了各种热力学模型和实验方法开发熔盐体系的优缺点, 总结了熔盐体系可能的应用价值。最后展望了如何采用新方法开发新型低熔点耐高温混合熔盐, 以及采用新的实验技术手段对其进行掺杂改性以提高其热力学性能。

关键词

中低温熔盐, 电解质, 储能, 蓄热, 相变

Research Progress of Molten Salt Electrolytes with Moderate and Low Temperature

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

Received: Jun. 9th, 2025; accepted: Jul. 14th, 2025; published: Jul. 24th, 2025

Abstract

Medium and low-temperature molten salts have many advantages and possess extensive application

*通讯作者。

文章引用: 徐子豪, 徐芳, 程继方, 王军涛. 中低温熔盐电解质的研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(7): 1487-1495.
DOI: 10.12677/ms.2025.157158

value in fields such as metallurgy, electrolysis, and energy. According to the characteristics of medium and low-temperature molten salts, this paper analyzes the thermodynamic properties such as the types, chemical compositions, melting points, thermal decomposition temperatures, specific heats and viscosities of nitrates, halides, alternating molten salts and composite molten salts, and summarizes the achievements of the existing experimental techniques in improving the comprehensive thermal performance of the above molten salt systems. The advantages and disadvantages of developing molten salt systems by various thermodynamic models and experimental methods were compared and analyzed, and the possible application values of molten salt systems were summarized. Finally, it looks forward to how to develop new types of low-melting-point and high-temperature resistant mixed molten salts by adopting new methods, and how to dope and modify them by using new experimental technical means to improve their thermodynamic properties.

Keywords

Medium and Low-Temperature Molten Salt, Electrolyte, Energy Storage, Thermal Storage, Phase Change

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

熔盐通常是指无机盐及其混合物，由于组成无机盐的阳离子和阴离子种类各异，这导致熔盐的组成和数量异常丰富。常见的熔盐有硝酸盐型、氯化盐型、碳酸盐型、硫酸盐型、氟化盐型等。不同熔盐体系的优缺点具有显著的特征。氯化盐、硫酸盐和氟化盐的熔点很高，其中，氟化盐的毒性很大，混合硫酸盐的相图很复杂，氯化盐中的氯离子对钢铁管道的腐蚀性比较强烈。硝酸盐的热容较大。考虑到熔点、热分解温度、粘度等性质，被使用和研究最多的熔盐是硝酸熔盐和氯化熔盐，以及它们的混合物。根据熔盐的熔点数值可以将其划分为三类：高温熔盐，熔点约为 500℃ 及以上；中温熔盐，熔点约为 300℃~500℃；低温熔盐，熔点约为 300℃ 及以下。熔盐的用途很多，其中一方面是用作熔盐电解质，其性能主要受其熔点的限制。对于高温熔盐，其工作温度通常在 500℃~900℃，不仅能耗较高，而且易发生严重的副反应[1]-[3]。显然，降低熔盐的熔点，将有利于电解的进行，因此中低温熔盐电解质值得关注。

2. 中低温熔盐电解质的应用分类

熔盐电解质根据其用途可以分为以下 4 类：用作热电解池、电沉积电解液、高温溶剂、熔盐蓄热流体，下面简单分开论述。

2.1. 热电池电解质

热电池一般是由电极、电解质、加热装置、隔热装置等组成，工作时通过加热装置将固体电解质熔化成液态，为电极反应提供导电介质，进而激活电池。其性能主要取决于电解质的性质，故而热电池电解质的特点是：较低的熔点、导电性良好、热稳定性较高、电化学惰性[4] [5]。

2.2. 电沉积电解液

传统的热还原工艺制备合金材料存在着高污染、高能耗的问题，熔盐电解法可以较好解决上述问题

[6]。目前制备合金材料常用的电解液分别为离子液体和中低温熔盐。然而离子液体存在成本较高、易吸水的缺点，在使用时需要惰性气体的保护。因此，中低温熔盐的研发对制备合金的电解液有着重要的意义。

2.3. 高温溶剂

熔盐生长法因其具有良好的溶解性、丰富的离子来源、较温和的反应温度、利于晶体生长的电解质环境，被广泛用于制备各种光、电、磁功能材料[7] [8]。

2.4. 低熔点高温流体蓄热介质

低熔点高温流体蓄热材料具有许多特点，例如：熔点低避免冻堵管道不会增加使用成本，比热容较大单位质量蓄热量更多，蒸汽压低避免使用高压管道等设备，高温液态下粘度低便于流动输运热量。因此，中低温熔盐在太阳能光热发电、工业余热回收等各方面均有广泛的使用。

3. 中低温熔盐电解质的研究进展

3.1. 硝酸盐

对于目前已知的熔盐及其混合物，通常混合硝酸盐的熔点最低，被人们广为研究，其基础物理性质和化学性质已经被人们所熟悉，也被应用于工业领域。混合硝酸盐的特点除了熔点较低之外，其相变焓和高温液态粘度数据也是很合适的。因此，混合硝酸盐是一大类被人们所研究的熔盐体系。

Wang 等[9]设计了一种用于储热的新型硝酸盐/亚硝酸盐熔盐，通过开发基于遗传算法(GA)优化的反向传播(BP)神经网络，预测了 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_2$ 和 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ 二元体系共晶点的组成，并使用热力学亚正规溶液模型(SSM)计算了其相图。经实验验证，BP-GA 和 SSM 方法最大预测误差分别为 7.9%和 6.0%。 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_2$ 和 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ 共晶盐的液态使用温度范围分别为 $152.4^\circ\text{C}\sim 612.2^\circ\text{C}$ 和 $232.4^\circ\text{C}\sim 602.0^\circ\text{C}$ 。 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_2$ 熔盐的显热储能密度为 729.8 kJ/kg ，比 Solar 二元熔盐高约 63.5%。

Vaka 等[10]制备了四种摩尔比不同的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 二元熔盐体系(60:40, 50:50, 55:45, 57.5:42.5)，并对其热力学性质进行了实验测定，其结果如下：DSC 差热分析实验表明，该体系摩尔比为 60:40 时熔点最低，仅为 65°C ，且随着 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 摩尔分数的减小，在 $150^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内，平均比热容从 $2.136\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 上升到 $2.729\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 。热重分析实验表明，该体系摩尔比为 60:40 时在 215°C 左右时热稳定性最高，达到 500°C ，适合作为储热和传热流体应用在光热发电站。

Wang 等[11]通过热力学模型优化完成了 $\text{KNO}_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 及其子二元体系的相图热力学计算，并对该体系的热力学性质、长期热稳定性、显热储能密度和经济性进行了实验测量，分析得出了以下结论：该三元熔盐的熔点为 139.8°C ，共晶点成分为 42.0 mol% KNO_2 、48.5 mol% NaNO_3 和 9.5 mol% KNO_3 ，分解温度为 652.0°C ，平均比热容约为 $1.48\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ ，平均密度约为 1.95 g/cm^3 ，平均导热系数约为 $0.40\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ，并且在 500°C 恒温 500 h 后仍表现出优异的长期储热能力。

Li 等[12]制备了一种新型三元共晶盐，其组成为 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2$ (成分为 47:24:29, wt%)，对该三元共晶盐和 Hitec 三元熔盐进行了热力学性质的测定和比较，结果表明：该三元共晶盐与 Hitec 的熔点相近，热分解温度略大于 Hitec，密度、粘度、热容均低于 Hitec，但熔化焓却比 Hitec 高 7.8 J/g ，适合作为光热发电的储热传热介质。

Li 等[13]使用静态熔融法成功制备出一种新型多组分硝酸熔融盐体系—— $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ (成分为 16:48:36, wt%)，并对其热力学性质进行了测定，结果表明：该共晶盐的熔点和熔融焓分别为 382.1 K 和 57.9 J/g ；即使温度高达 771.1 K ，该共晶盐的失重仍小于 3.0%；在 $423\sim 773\text{ K}$ 的温度范围内，液态盐的平均比热容为 $1.55\text{ J/g}\cdot\text{K}$ ，导热系数和密度的平均值分别为 $0.587\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 和 1.9533 g/cm^3 ；在 $423\sim 773$

K 温度区间内, 粘度范围为 7.35~1.67 mPa·s。

Wang 等[14]选用共形离子溶液(CIS)模型计算出 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - KNO_3 三元体系相图。预测结果表明: 该体系存在一种最低液相线温度为 116.5℃的混合物, 其组成为 32.4 mol%的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、12.4 mol%的 NaNO_3 和 55.2 mol%的 KNO_3 。随后, 对预测的混合物进行了差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)测量。结果显示, 该盐混合物熔点较低, 为 $115.6^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, 与预测混合物的熔点(116.5°C)相符, 且热稳定温度为 $500^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

安周建等[15]采用静态熔融法, 合成了一种新的相变材料 NaNO_3 - KNO_3 - NaNO_2 - LiNO_3 , 通过差热分析、热重分析、X 射线衍射分析、傅里叶变换红外光谱分析等方法, 对该材料的熔点、潜热、比热容和循环稳定性等热物理性能进行了一系列表征, 筛选出配比 $m(\text{NaNO}_3):m(\text{KNO}_3):m(\text{NaNO}_2):m(\text{LiNO}_3) = 6.32:47.83:36.10:9.75$ 的熔盐作为最终的优选盐。实验结果表明: 优选盐具有显著的性能优势, 其熔点低至 79.02°C , 潜热为 176.71 J/g , 固相和液相的平均比热容分别为 1.96 和 $2.09 \text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$, 分解温度达到 600°C 以上; 经过 100 次高低温循环测试后, 优选盐仍表现出良好的热循环稳定性。

Zhang 等[16]制备了四元硝酸/亚硝酸混合盐($16.67 \text{ wt}\% \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 44.17 \text{ wt}\% \text{ KNO}_3 + 5.83 \text{ wt}\% \text{ NaNO}_3 + 33.33 \text{ wt}\% \text{ NaNO}_2$)和太阳盐($40 \text{ wt}\% \text{ KNO}_3 + 60 \text{ wt}\% \text{ NaNO}_3$), 并在 500°C 、 565°C 、 600°C 的恒温条件下对其进行了长期热稳定性实验, 结果表明: 该四元硝酸/亚硝酸混合盐对比 Solar 二元熔盐, 熔点和初晶温度的平均值降低了 119°C 和 24°C ; 分解温度、比热容和热导率分别提高 54.0°C 、 $0.07 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、 $0.11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

Bonk 等[17]对四元 CaNO_3 - KNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 体系的低熔点混合物进行了研究, 测量了该体系在 Li 浓度为 15~35 mol%范围内的热力学性质。由于严重的过冷效应, 通过 DSC 测量该体系的低熔点区域时, 未能确定该体系的共晶成分, 但通过测量的结果得出: Li_{25} 混合物(Ca-K-Na-Li 的摩尔比为 10:52.5:12.5:25)液相线温度最低, 为 109.8°C 。样品的比热容随 Li 浓度的增加而增加, 在 150°C ~ 350°C 之间, 体系的比热容值几乎与温度无关, 其数值为 1.52 ~ $1.61 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 。

Wang 等[18]采用 CALPHAD 方法对 NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - LiNO_3 四元体系中的六种二元硝酸盐体系的热力学参数进行优化, 并以此预测了该四元体系的共晶点成分。利用等成分法预测的共晶温度为 382.19 K , 共晶点的摩尔组成为 9.16% NaNO_3 、49.91% KNO_3 、13.93% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 27% LiNO_3 。采用 DSC 实验对该共晶盐进行验证, 实验结果表明, 共晶点温度为 383.9 K , 与预测结果吻合良好。热稳定性测试表明, 四元熔盐在高达 823 K 的温度下仍保持稳定。

罗海华等[19]基于相图热力学计算 CALPHAD 方法, 利用 PANDAT 软件对 NaNO_3 - NaNO_2 - KNO_2 三元体系开展相图热力学计算并获得该三元体系的共晶点成分分配比, 经测试实验结果和理论结果基本一致。在三元共晶点成分分配比的基础上添加 LiNO_3 制备了 NaNO_3 - KNO_2 - NaNO_2 - LiNO_3 四元熔盐, 通过实验优化筛选获得四元低熔点熔盐成分分配比, 其组成为 $w(\text{NaNO}_3) = 21.57\%$, $w(\text{KNO}_2) = 41.27\%$, $w(\text{NaNO}_2) = 17.16\%$, $w(\text{LiNO}_3) = 20\%$, 经 DSC 和 TG 测试该低熔点熔盐熔点为 84.2°C , 上限使用温度为 583.3°C , 步冷曲线实验测试其固-液相变温度为 78.9°C 。

Zhong 等[20]对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - MNO_3 ($\text{M} = \text{Na, Li, K}$)二元体系参数进行了热力学优化, 并将优化后的参数结合 Toop 模型和 Kohler 模型计算出 MgNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - LiNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - LiNO_3 三个三元体系相图和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 四元体系相图, 并通过 DSC、TG 等实验技术测定了其热力学性质。

3.2. 卤化盐

Yang 等[21]采用 CALPHAD 计算了 NaCl-FeCl_3 和 KCl-FeCl_3 二元体系, 其预测值与实验数据吻合良

好, 获得了一组可靠的 NaCl-KCl-FeCl₃ 体系热力学参数, 并使用此套参数结合 PANDAT 软件对该体系相图进行理论计算, 利用 DSC、TG 进行验证。结果显示: 预测的该体系的两个共晶点温度($T = 138.6^{\circ}\text{C}$ 和 $T = 140.0^{\circ}\text{C}$)与实验数据($T = 138.2^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 和 $T = 140.2^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$)高度吻合, 其实际共晶点分别位于 $138.2^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, 此时 $x(\text{NaCl}) = 0.35 \text{ mol}$ 、 $x(\text{KCl}) = 0.17 \text{ mol}$ 、 $x(\text{FeCl}_3) = 0.48 \text{ mol}$; 以及 $140.2 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$, 此时 $x(\text{NaCl}) = 0.34 \text{ mol}$ 、 $x(\text{KCl}) = 0.13 \text{ mol}$ 、 $x(\text{FeCl}_3) = 0.53 \text{ mol}$ 。该体系的熔化焓分别为 $70.05 \pm 1.18 \text{ J/g}$ 和 $75.18 \pm 1.27 \text{ J/g}$, 平均比热容分别为 $0.80 \pm 0.02 \text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$ 和 $0.90 \pm 0.02 \text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$, 分解温度分别为 $389.4^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 和 $399.6^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

Wu 等[22]分别采用热力学亚正规模型(SSM)和缔合溶液模型(ASM)对 LiCl-KCl 体系和 KCl-ZnCl₂ 体系液相的吉布斯自由能进行计算, 并运用 Neumann-Kopp 方法计算了 KCl-ZnCl₂ 体系中的三个中间化合物 K₂ZnCl₄、KZn₄Cl₁₃ 和 KZn₂Cl₅ 的吉布斯自由能。计算出 LiCl-NaCl-KCl-ZnCl₂ 四元体系的两个共晶点, 结果显示两个共晶点的实际组成分别为: E1 的摩尔分数为 $x(\text{LiCl}) = 0.0742$, $x(\text{NaCl}) = 0.0828$, $x(\text{KCl}) = 0.3648$, $x(\text{ZnCl}_2) = 0.4782$; E2 的摩尔分数为 $x(\text{LiCl}) = 0.0815$, $x(\text{NaCl}) = 0.1059$, $x(\text{KCl}) = 0.1849$, $x(\text{ZnCl}_2) = 0.6277$ 。E1 共晶氯化盐在 $169.7^{\circ}\text{C} \sim 510.0^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内可用作储热材料; E2 共晶氯化盐可在 $168.9^{\circ}\text{C} \sim 500.2^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内用作储热材料。

Ahn 等[23]基于热力学原理, 预测并制备了两种用于热电池电解质的三元共晶盐, 其共晶点组成分别为 $0.54 \text{ LiBr}-0.23 \text{ KBr}-0.23 \text{ RbCl}$ (wt%, 简称 RbK)和 $0.17 \text{ LiCl}-0.16 \text{ LiBr}-0.67 \text{ RbCl}$ (wt%, 简称 RbLi), 并向两种共晶盐中添加 45 wt% MgO 作为粘结剂, 防止热电池高温工作时电解质流出。经 DSC 实验验证: 制备的两种共晶盐熔点分别为 275°C (RbK)和 312°C (RbLi)。通过单电池放电实验证实: 含 RbK 共晶盐的热电池可在 $325^{\circ}\text{C} \sim 375^{\circ}\text{C}$ 范围内正常工作。

Deng 等[24]采用高温烧结法, 以 MgO (掺杂 40 wt%)为粘结剂的四元 LiCl-LiBr-KBr-CsBr 熔盐电解质(质量比为 10.15:31.54:13.93:44.38), 通过实验测量, 该电解质的熔点为 239°C , 熔化焓为 59.08 J/g , 固、液态比热容分别为 $0.38 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)}$ 和 $0.88 \text{ J/(g}^{\circ}\text{K)}$ 。

Yin 等[25]通过热力学计算和实验验证, 开发了用于超高温储热的三元 NaCl-KCl-CaCl₂ 共晶盐。预测的 NaCl-KCl-CaCl₂ 共晶盐的共晶温度(481.3°C)与实验值(496.3°C)吻合良好。NaCl-KCl-CaCl₂ 系的实际共晶点为 $T = 496.3^{\circ}\text{C}$, $x(\text{NaCl}) = 0.408 \text{ mol}$, $x(\text{KCl}) = 0.075 \text{ mol}$, $x(\text{CaCl}_2) = 0.517 \text{ mol}$, 熔化焓为 171.5 J/g 。即使在 900.0°C 时, 重量损失也仅为 1.7 wt%, 确定其工作温度上限为 939.0°C , 液态平均比热容为 $0.80 \pm 0.15 \text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$ 。

Zhao 等[26]在现有热电池电解质体系的共晶成分中添加一种新的锂基卤化盐, 构建出四元锂基卤化盐电解质(LiF-LiCl-LiBr-LiI)以优化电解质的性能。并基于热力学模型计算了该四元电解质的各种性质, 其结果表明: 电解质的密度、溶解度和离子电导率与 LiI 的含量密切相关, 而粘度和热导率与 LiF 的含量高度相关。通过调整优化各种性能, 设计出体系组分最佳比例为 LiF-LiCl-LiBr-LiI (9.10:30.0:21.7:39.2)。该电解质的密度为 2.398 g/cm^3 , 离子电导率为 $4.486 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 热导率为 0.609 W/m , 测量得到的熔点为 609.1 K 。

Dumaire 等[27]利用 CALPHAD 方法对 NaCl-ThCl₄-PuCl₃ 体系的三个子二元体系进行参数拟合, 并通过此参数成功计算得出了 NaCl-ThCl₄-PuCl₃ 体系的两个共晶点, 其摩尔比分别为 $47.0 \text{ NaCl}-35.4 \text{ ThCl}_4-17.6 \text{ PuCl}_3$ 和 $57.4 \text{ NaCl}-22.3 \text{ ThCl}_4-0.3 \text{ PuCl}_3$, 温度分别为 597 K 和 598 K 。这种熔盐体系因其具有较低的熔点范围, 具有很大的潜力作为快中子谱 MSR 概念的燃料。

3.3. 多元交互熔盐体系

Sang 等[28]在 Solar 二元熔盐的基础上分别添加了 KCl、K₂CO₃, 并通过基于 FactSage 的相图计算与

BP 算法的机器学习相结合,成功预测了两种三元熔盐体系的共晶点组成和熔点。并通过 DSC、TG 实验测量了其共晶盐的热力学性质,结果显示:两种体系的共晶盐的摩尔比: $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-KCl}$ 为 10:78:12, $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 为 47:46:7, 相应的熔点分别为 206.12℃ 和 207.24℃, 和预测结果相符。

Sang 等[29]通过热力学计算预测了用于超临界二氧化碳(sCO_2)太阳能发电的 $\text{KNO}_2\text{-KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 三元盐的共晶成分,通过实验和理论计算相结合的方式测定了该共晶盐的热物理性质,并进一步对其腐蚀性进行研究,结果表明:预测的共晶盐成分为 25.9 mol% KNO_2 -68.7 mol% KNO_3 -5.4 mol% K_2CO_3 , 其熔点为 342.1℃, 工作温度上限可达 750.1℃, 并且在加热-冷却循环中熔点和凝固点具有良好的热稳定性。

Lai 等[30]基于热力学原理计算了 NaCl-NaF 和 $\text{NaNO}_3\text{-NaF}$ 的热力学参数,并以此预测出 $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaF}$ 三元相图。经实验验证, $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaF}$ 盐的共晶点为 288.0℃, 含 0.059 mol NaCl 、0.036 mol NaF 和 0.905 mol NaNO_3 , 这与预测值(288.2℃, 含 0.059 mol NaCl 、0.036 mol NaF 和 0.905 mol NaNO_3)高度吻合。同时,通过实验测定该共晶盐的热力学性质:熔化焓为 211.0 J/g, 分解温度为 650.0℃; 在 350.0℃~470.0℃时,液相比热容为常数,平均值为 $1.760 \pm 0.030 \text{ J/(g}\cdot\text{℃)}$; 密度随温度呈线性下降,拟合方程为 $\rho = 2.149 - 7.038 \times 10^{-4}T \text{ g/cm}^3$ ($300^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$)。

Li 等[31]制备了新型 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-KCl}$ (组成为 33.12 wt% LiNO_3 -62.64 wt% KNO_3 -4.24 wt% KCl)三元混合熔融盐,并对其热力学性质和腐蚀性进行了综合测试分析。XRD 结果显示:三元混合熔融盐中仅存在 LiNO_3 、 KNO_3 和 KCl , 证明了制备方法的可靠性,表明三者具有良好的相容性; DSC 结果显示: LKK 三元混合熔融盐的相变温度为 117.4℃, 熔化焓为 148.5 J/g, 与二元 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 相比, 熔点降低了 12.2℃~14.1℃。

Huang 等[32]基于相图计算(CALPHAD)预测了 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 四元熔盐体系最低共晶点组成。通过经验公式预测和实验测量,确定了该体系的关键热力学性质,并对其长期热稳定性和商用性进行预测,其结果显示:该体系的实际共晶点的组成为 54.0 wt% NaNO_3 、36.0 wt% KNO_3 、6.0 wt% Na_2CO_3 、4.0 wt% NaCl , 熔点为 199.1℃, 熔化焓为 111.9 J/g, 比热容为 $1.56 \text{ J/(g}\cdot\text{℃)}$, 分解温度高达 620.0℃, 此时失重仅为 3.0 wt%。

何聪等[33]基于相同阳离子的原则,选取 3 种相同钠离子熔盐 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2CO_3 作为基盐,并通过 FactSage 软件对 $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 三元体系进行相图热力学计算,利用差示扫描量热仪对预测最低共熔点附近多组共晶盐进行热物性分析,结果发现,当三元体系熔盐 $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 物质的量比例为 0.92:0.064:0.016 时熔点最低,测得最低共熔点为 279.9℃,熔化焓为 194.1 J/g,与相图预测结果(291℃)基本一致。对该体系其他热物性进行测量,得到其分解温度为 595℃(质量损失率为 3%),比热容为 $1.60 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ (500℃),平均比热容为 $1.62 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 。

3.4. 复合熔盐

Han 等[34]通过在 $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ 三元氯盐中掺杂 Al_2O_3 纳米颗粒制备了纳米复合盐,并用 316 不锈钢空心球对纳米复合盐进行封装,制备了相变胶囊。通过实验测定了该纳米复合盐的热力学性质,其结论如下:该纳米复合盐的熔点为 398.8℃,焓变为 276.5 J/g, 固态时:热容为 $1.189 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, 密度为 1.80 kg/m^3 , 导热率为 $0.56 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 液态时,热容为 $1.472 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, 密度为 1.75 kg/m^3 , 导热率为 $0.48 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

Kang 等[35]对 $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CO}_3$ 的三个子二元体系的热力学参数进行优化,并以此计算了该三元体系的相图,其结果显示:该体系的共晶温度为 735 K, 成分为 $x(\text{LiF}) = 28.41 \text{ mol}\%$, $x(\text{LiCl}) = 55.09 \text{ mol}\%$, $x(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 16.50 \text{ mol}\%$ 。然后对该共晶盐添加了不同质量分数 MWCNTs (0.2 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%), 并对新复合体系进行热力学性质的测量,其结果显示为:原体系的熔点随 MWCNTs 的添加变化可忽略不计; 添加适量的 MWCNTs 可使原体系的比热容、潜热、热扩散率和热导率分别提高 33.33%、23.53%、

11.00%和 13.43%。

Li 等[36]选取 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaCl}$ (质量比为: 87.36:8.59:4.05)三元混合熔盐作为 PCM, 并选择膨胀石墨(EG)作为熔盐的载体吸附材料, 制备了 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaCl/EG}$ 复合相变材料(CPCM)。通过实验测定了该相变材料和复合相变材料的热力学性质, 并对材料的组成和微观结构进行了表征。其结果表明: NaNO_3 、 LiNO_3 、 NaCl 和 EG 具有良好的相容性, $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaCl}$ 三元混合熔盐能够均匀分散在 EG 的多孔结构中, 未出现团聚现象; 该体系 PCM 的相变温度为 259.4°C , 熔化焓为 230.2 J/g , 与纯 NaNO_3 相比, 其熔点降低了 45.3°C , 相变潜热增加了 59.4 J/g 。

Li 等[37]采用冷压-热烧结法, 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ 共晶四元硝酸盐为相变材料(PCM), MgO 为结构支撑材料(SSM), 石墨为导热增强剂(TCE)制备出一种新型复合材料。并通过实验研究了该复合材料的微观结构、化学相容性、热性能及循环稳定性, 结果表明: 烧结前后 PCM、SSM 和 TCE 之间具有优异的化学和物理相容性; 该复合材料具有约 89.56°C 的极低熔点和 628°C 的较高分解温度, 在 $50^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围内的储能密度超过 626 kJ/kg 。

许荣玉等[38]选取 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2\text{-LiNO}_3$ 共晶四元硝酸盐为相变基体材料, 氧化镁为结构支撑材料, 石墨为导热增强剂, 制备了硝酸盐基复合相变材料并对其微观结构、化学相容性、热物理性能和循环稳定性进行了一系列表征。结果表明: 在不同质量比的样品中, 四元硝酸盐与氧化镁质量比为 6:4 时, 为复合材料的最佳配比, 且其负载质量分数 8% 的石墨后, 仍表现出优异的结构稳定性; 该复合材料的熔点较低, 约为 70°C , 分解温度达到 610°C ; 在 $50^\circ\text{C}\sim 580^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 储能密度可达 749 kJ/kg 。

Li、Leng、Han 等[39]采用冷压和热烧结方法, 以 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-KNO}_2\text{-LiNO}_3$ (质量比为 51.58:15.56:1.58:1.33:29.95)共晶五元硝酸混合盐作为相变材料, 埃洛石纳米管(HNT)作为骨架支撑材料, 天然石墨作为导热性增强添加剂, 制备出一种新型多元复合熔盐。实验测试结果表明: 该复合材料中五元盐、埃洛石纳米管和石墨各成分之间具有优异的化学相容性, 埃洛石纳米管的质量浓度达到 50 wt% 时效果最佳, 在此基础上添加 10 wt% 的石墨, 热导率可达约 $1.31\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。此时, 复合材料的熔点仅为 72.4°C , 热分解温度却高达 530°C 。

4. 小结与展望

近年来, 中低温无机熔盐电解质的研究集中在组分设计、熔点数据、储能性能、应用经济成本、热分解机理等方面, 取得了较为显著的进展。其熔点数据是最吸引人的指标之一, 实验室报道无机混合熔盐的熔点低至 50°C 左右, 可大规模应用的混合熔盐的熔点可望低至 100°C 以下。开发设计更复杂的多元体系, 包含多种阴离子和多种阳离子, 可望获得更低温度的多元无机熔盐体系。复杂多元体系所包含的子体系数量也急剧增多, 这对理论研究和实验验证带来了极大的挑战。借助最新计算机技术和 AI 智能工具辅助熔盐设计与研究是大势所趋, 主要集中在相图预测和计算, 以及模式识别方面。未来中低温无机熔盐的研究主要集中在以下几方面: 1) 更低的熔点; 2) 尽可能高的热分解温度; 3) 良好的导热性; 4) 尽可能大的储能密度; 5) 尽可能低的应用经济成本; 6) 腐蚀性较小; 7) 一旦泄漏, 对环境的副作用较低。

基金项目

本项目获湖北科技学院横向科研项目(2024HX198, 2024HX202, 2023HX244, 2022HX004, 2019HX074)、湖北科技学院校级科研项目(2019-21GP07, 2021-23GP02)支持。

参考文献

- [1] 薛正铎, 郭不拘, 牛子儒, 等. NaCl 和 LiF 对低温铝电解电流效率的影响[J]. 材料与冶金学报, 2024, 23(1): 16-22.
- [2] 匡野, 颜恒维, 杨光, 等. Na_2O 对 NaF-AlF_3 低温电解质中 Al_2O_3 溶解性能的影响[J]. 轻金属, 2023(6): 25-30.

- [3] 郑勇, 郑永军, 王振, 等. 原铝在离子液体中低温电解精炼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 51-55.
- [4] 刘一铮, 石斌, 冉岭, 等. 热电池电解质与隔膜材料研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(7): 3524-3537.
- [5] Zhang, Y., Zhao, Y., Niu, Y., Ren, J. and Hou, H. (2021) Halide and Nitrate Electrolytes of Thermal Batteries. *Journal of Energy Engineering*, **147**, Article ID: 03121002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ey.1943-7897.0000750](https://doi.org/10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000750)
- [6] 安亚辉, 刘凤国, 刘爱民, 等. $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-LiCl-KCl}$ 熔盐电解回收金属铝[J]. 过程工程学报, 2024, 24(7): 825-832.
- [7] 姚坤. 上转换发光材料 $\text{LiBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的低温自熔盐制备及发光机理研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西财经大学, 2023.
- [8] 李宇航, 王银斌, 魏强. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ 异质结的熔盐法制备及其析氢性能[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 51-58.
- [9] Wang, Y., Wang, Z., Lu, Y., Wu, Y. and Zhang, C. (2025) Phase Diagram Calculation and Neural Network Prediction of Nitrate/Nitrite Molten Salts with Wide Working Temperature Range for Thermal Storage System. *Energy*, **322**, Article ID: 135638. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.135638>
- [10] Vaka, M., Walvekar, R., Khalid, M. and Jagadish, P. (2020) Low-Melting-Temperature Binary Molten Nitrate Salt Mixtures for Solar Energy Storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **141**, 2657-2664. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09683-y>
- [11] Wang, Y., Ma, Y., Lu, Y., Gao, Q., Wu, Y., Wang, Y., *et al.* (2024) Phase Diagram Thermodynamic Calculation of $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2$ Ternary System Molten Salt and Its Thermophysical Properties Investigation for Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **96**, Article ID: 112422. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112422>
- [12] Li, J., Zhang, Y., Zhao, Y., Wang, M. and Yang, Y. (2021) Novel High Specific Heat Capacity Ternary Nitrate/Nitrite Eutectic Salt for Solar Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **227**, Article ID: 111075. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111075>
- [13] Li, N., Wang, Y., Liu, Q. and Peng, H. (2022) Evaluation of Thermal-Physical Properties of Novel Multicomponent Molten Nitrate Salts for Heat Transfer and Storage. *Energies*, **15**, Article No. 6591. <https://doi.org/10.3390/en15186591>
- [14] Wang, J., Xu, F., Hu, Y., Chen, Z. and Mao, C. (2020) Thermodynamic Investigation of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ System for Solar Thermal Energy Storage. *Thermochimica Acta*, **688**, Article ID: 178608. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178608>
- [15] 安周建, 李璐, 毛帅, 等. 硝酸盐基中低温储热相变材料的制备及热物性调控[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2025, 53(3): 116-126.
- [16] Zhang, C., Han, Y., Wu, Y. and Lu, Y. (2021) Comparative Study on High Temperature Thermal Stability of Quaternary Nitrate-Nitrite Mixed Salt and Solar Salt. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **230**, Article ID: 111197. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111197>
- [17] Bonk, A., Braun, M. and Bauer, T. (2022) Phase Diagram, Thermodynamic Properties and Long-Term Isothermal Stability of Quaternary Molten Nitrate Salts for Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, **231**, 1061-1071. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.020>
- [18] Wang, H., Wei, J., Luo, L., Wang, J., Xu, J., Yin, J., *et al.* (2025) Thermophysical Properties and Phase Diagram Analysis of Binary, Ternary and Quaternary Nitrates for the Thermal Energy Storage Applications. *Solar Energy*, **286**, Article ID: 113151. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.113151>
- [19] 罗海华, 沈强, 林俊光, 等. 新型低熔点混合熔盐储热材料的开发[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(6): 1755.
- [20] Zhong, Y., Wang, M., Wang, H. and Yuan, J. (2021) Thermodynamic Description of the Quaternary $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$ System and Investigation on the Novel $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Based Nitrate Salts with Low Temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **230**, Article ID: 111148. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111148>
- [21] Yang, Z., Yin, H., Guo, F., Chen, L., Lai, X., Chen, S., *et al.* (2023) Design Optimization and Key Thermo-Physical Properties of the NaCl-KCl-FeCl_3 Molten Salts for Low-Temperature Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **72**, Article ID: 108255. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108255>
- [22] Wu, S., Peng, H., Ao, J. and Xie, L. (2022) Design and Development of Novel $\text{LiCl-NaCl-KCl-ZnCl}_2$ Eutectic Chlorides for Thermal Storage Fluids in Concentrating Solar Power (CSP) Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **240**, Article ID: 111678. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111678>
- [23] Ahn, T., Cheong, H., Kang, S., Lee, J., Kim, M. and Choi, Y. (2022) Development of a Low-Melting-Point Eutectic Salt and Evaluation of Its Discharge Performance for Light Weight Thermal Batteries. *RSC Advances*, **12**, 21978-21981. <https://doi.org/10.1039/d2ra03436k>
- [24] Deng, Y., Tang, L., Zhu, J., Yang, W., Wang, J., Yuan, Z., *et al.* (2024) Low-Energy Consumption $\text{LiCl-LiBr-KBr-CsBr}$ Electrolyte for High-Energy Thermal Battery Application. *Ceramics International*, **50**, 20742-20748. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.199>

- [25] Yin, H., Wang, Z., Lai, X., Wang, Y. and Tang, Z. (2022) Optimum Design and Key Thermal Property of NaCl-KCl-CaCl₂ 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>
- [26] Zhao, X., Guo, Y., Lu, S., Hui, Y., Yin, L., Yang, Z., *et al.* (2023) Design of Refined Quaternary Electrolyte LiF-LiCl-LiBr-LiI Used for the Liquid Metal Battery. *ChemPhysChem*, **25**, e202300546. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300546>
- [27] Dumaire, T., Ocadiz Flores, J.A., Konings, R.J.M. and Smith, A.L. (2022) A Promising Fuel for Fast Neutron Spectrum Molten Salt Reactor NaCl-ThCl₄-PuCl₃. *SSRN Electronic Journal*.
- [28] Sang, L., Lv, X. and Wu, Y. (2023) NaNO₃-KNO₃-KCl/K₂CO₃ with the Elevated Working Temperature for CSP Application: Phase Diagram Calculation and Machine Learning. *Solar Energy*, **252**, 322-329. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.02.009>
- [29] Sang, L., Lv, X., Wang, Y., Huang, J. and Wu, Y. (2023) Investigation of KNO₂-KNO₃-K₂CO₃ Mixed Molten Salts with Higher Working Temperature for Supercritical CO₂ Concentrated Solar Power Application. *Journal of Energy Storage*, **61**, Article ID: 106724. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106724>
- [30] Lai, X., Yin, H., Li, P., Liu, B., Gao, L. and Tang, Z. (2022) Design Optimization and Thermal Storage Characteristics of NaNO₃-NaCl-NaF Molten Salts with High Latent Heat and Low Cost for the Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **52**, Article ID: 104805. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104805>
- [31] Li, Y., Fu, Z., Zhou, S. and Zhu, Q. (2025) The Thermal Performance and Corrosiveness of a New Type of Molten Salt LiNO₃-KNO₃-KCl. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **162**, Article ID: 108600. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2025.108600>
- [32] Huang, H., Liu, W., Li, B., Wang, F., Yin, H. and Tang, Z. (2025) Design and Key Thermo-Physical Properties of NaNO₃-KNO₃-Na₂CO₃-NaCl with High Thermal Stability for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **283**, Article ID: 113459. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113459>
- [33] 何聪, 鹿院卫, 宋文兵, 等. 新型相同钠离子混合熔盐相图预测及物性测量[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(5): 1729.
- [34] Han, D., He, X., Hou, Y., Geng, B., Zhang, H., Guene Lougou, B., *et al.* (2024) Experimental Analysis on Improving Heat Storage Efficiency of High-Temperature Packed Bed System Using Spherical Capsules Filled with MgCl₂-KCl-NaCl/Al₂O₃ Nanoparticles Composite Phase Change Material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **277**, Article ID: 113106. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.113106>
- [35] Kang, Z., Xu, J., Liu, H., Lin, Y., Liu, X. and He, M. (2022) Thermophysical Properties of LiF-LiCl-Li₂CO₃ Eutectic Mixture/Multi-Walled Carbon Nanotubes for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **241**, Article ID: 111744. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111744>
- [36] Li, Y., Zhou, S.H., Wang, S., Ma, K.Q. and Zhu, Q.Z. (2023) Preparation and Thermal Properties of a Novel Ternary Molten Salt/Expanded Graphite Thermal Storage Material. *Journal of Energy Storage*, **74**, Article ID: 109273. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109273>
- [37] Li, Q., Wei, W., Li, Y., Li, C., Ge, R., Du, Y., *et al.* (2022) Development and Investigation of Form-Stable Quaternary Nitrate Salt Based Composite Phase Change Material with Extremely Low Melting Temperature and Large Temperature Range for Low-Mid Thermal Energy Storage. *Energy Reports*, **8**, 1528-1537. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.12.054>
- [38] 许荣玉, 陆海涛, 郭荷渡, 等. 低熔点四元硝酸盐基定型复合相变材料的制备与研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(5): 1451.
- [39] Li, C., Leng, G., Han, L., Li, Q., Lu, H., Xu, R., *et al.* (2023) Preparation and Characterization of Quinary Nitrate Salt Based Composite Phase Change Material with Low Melting Point for Low and Medium Temperature Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **74**, Article ID: 109277. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109277>