

无机水合盐中水的状态与相变潜热的关系

展佳 秦善[†] 高静

造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; [†]通信作者, E-mail: sqin@pku.edu.cn

摘要 选择3种典型的样品 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝)进行测试, 利用热重-差式扫描量热(TG-DSC)同步测试仪检测样品的热效应, 并通过拉曼光谱进行结构分析。结果表明, 对于在相变点以脱结晶水为主的相变材料, 水在晶体中的状态不同, 会使相变材料在脱水过程中产生不同的热效应, 直接影响相变潜热的大小, 但并非所有无机水合盐的相变潜热都随着结晶水数目增多而增大。大部分无机水合盐所带结晶水数目越少, 每摩尔水的平均潜热越高。通过对在相变点脱去部分结晶水的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 与在相变点脱去全部结晶水的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的对比研究认为, 对于前人关于无机水合盐的潜热大小与结晶水数目之间普遍存在定量关系这一结论是否具有普适性还有待进一步研究。

关键词 无机水合盐; 晶体结构; 相变潜热

中图分类号 Q611; TQ026

Storage of Water in Inorganic Salt Hydrates and the Implications to Latent Heat in Phase Changes

ZHAN Jia, QIN Shan[†], GAO Jing

The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: sqin@pku.edu.cn

Abstract The dehydration processes of three selected inorganic salt hydrates, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, were respectively investigated to obtain the influence of water on the latent heat. Simultaneous DSC (differential scanning calorimetry)-TG (thermogravimetry) combined with Raman spectroscopy were employed to monitor the dehydration processes and the structural variations. The result reveals that for those salt hydrates which dehydrate mainly crystal water at melting point, the role of water in the structure directly influences not merely the thermal effect but the latent heat. For most salt hydrates, the water content exhibits a negative correlation with the latent heat for per mole water. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ melts to a salt hydrate with fewer moles of water, whereas $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ melts to its anhydrous form. Previous studies claim that there exists a quantitative relationship between the latent heat of salt hydrate and the number of crystal water. However, the comparison of the dehydration processes of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ indicates that whether this conclusion is generally applicable needs further study.

Key words inorganic salt hydrate; crystal structure; latent heat

热能的储存分为显热储能和潜热储能。显热储能是利用材料所固有的热容进行的, 潜热储能则利用材料在相变时吸热或放热来实现能量的储存或释放^[1-2]。这种材料在相变过程中可以保持恒温, 储

热密度大, 易于设计, 使用方便, 因此在太阳能热利用、废热余热回收、电力“移峰填谷”、热管理系统及建筑节能等领域有着广泛的应用前景^[3-4]。作为相变材料的一个种类, 无机水合盐价格便宜, 储

热密度大, 溶解热大, 是中、低温相变材料中最重要的一类, 广泛应用于建筑工程与日常生活中^[5]。对于相变潜热量的获取, 一般采用差示扫描量热法(DSC)进行测试和T-history法进行估算^[6]。Linnow等^[7]研究了无机水合盐的水合反应机理。关于水合盐中水的状态与相变潜热的关系报道较少。如果能找到二者之间的联系, 将对无机水合盐相变储热材料的开发有较大的意义。

在结晶水合物中, 水通常以配位水、阴离子水和晶格水的形式存在^[8]。配位水指水分子通过配位键与金属离子直接结合, 阴离子水是通过氢键与酸根阴离子相联结, 而晶格水不与任何离子联结, 但在晶格中占据确定位置。

对于 $A_xB_y \cdot nH_2O$ 结晶水合物, 根据 n/x 值与阳离子配位数 c 的关系, 可以分为以下 3 类^[9]。

1) 如果 $n/x=c$, 每个阳离子与 n/x 个水分子配位, 且这些水合配位多面体是独立的, 这类水合物占绝大多数, 结晶水以配位水的形式存在。

2) 如果 $n/x < c$, 则没有足够的水分子来形成独

立的多面体, 这类水合物的结构有两种形式: 阳离子通过共享多面体之间的水分子而被水配位; 阳离子部分为 H_2O 分子配位, 部分为阴离子配位。

3) 如果 $n/x > c$, 晶体中 H_2O 分子数比配位离子所需的配位数多, 则 H_2O 与阳离子配位后, 剩余的 H_2O 分子以阴离子水或晶格水的形式存在。

虽然水存在的方式不同, 但满亚辉^[9]认为, 相变潜热与结晶水数目有着定量关系: 1) 在相变点直接熔化形成熔体的相变方式, 其相变材料的摩尔潜热等于结晶水的个数与 12 kJ/mol 的乘积; 2) 在相变点以脱结晶水为主的相变方式, 摩尔潜热则等于结晶水个数与 7 kJ/mol 的乘积。按照这一结论, 我们将部分无机水合盐的热物性数据^[10-12]进行汇总整理, 如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 有的无机水合盐在相变温度点直接熔化形成熔体(如 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 但是每摩尔水的相变潜热也为 7 kJ ; 并非所有无机水合盐的摩尔潜热都随着结晶水数目的增加而增大^[13], 大部分所带结晶水数目越少, 水的摩尔潜热越大。对于

表 1 部分无机水合盐相变材料的热物性
Table 1 Melting point and latent heat of selected salt hydrates

无机水合盐	相变温度/°C	质量潜热/(kJ·kg ⁻¹)	摩尔潜热/(kJ·mol ⁻¹)	每摩尔水平均潜热/(kJ·mol ⁻¹)
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34.0	115.5	35.6	5.9
CaCl ₂ ·12H ₂ O	29.8	174.0	56.9	4.7
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29.7	192.0	42.1	7.0
FeCl ₃ ·6H ₂ O	37.0	223.0	60.3	10.1
FeCl ₃ ·2H ₂ O	56.0	90.0	17.9	8.9
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	47.0	155.0	62.6	7.0
Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	60.5	126.0	44.1	7.4
K ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	45.0	145.0	43.5	6.2
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	14.0	109.0	30.7	5.1
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	48.0	99.0	22.6	7.5
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	167.0	42.8	7.1
Mg(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	142.0	31.2	7.8
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	148.0	42.5	7.1
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	115.0	28.9	7.2
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	40.0	279.0	99.9	8.3
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	241.0	77.6	7.8
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36.1	134.0	39.8	6.6
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45.0	110.0	28.7	7.7
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	55.0	68.0	15.3	7.7

带多种形式结晶水的相变材料而言, 表现的趋势则不大相同。对于在相变点发生脱水反应的这类无机水合盐, 其相变潜热主要来源于 3 个部分^[9]: 水合盐脱水过程的热效应, 脱水后无机盐溶解于结晶水中的溶解热, 溶解过程中产生的浓差热效应。本文选择 3 种典型的无机水合盐(具有明显分步脱水现象的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾)、分步脱水但在相变温度点脱去部分结晶水的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以及在相变温度点脱去全部结晶水的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝))为研究对象, 对其热效应进行测试和分析, 发现在相变点以脱结晶水为主的这一类无机水合盐, 水在晶体结构中的存在形式会对相变潜热产生影响, 但在实验中并未观察到水的数目与相变潜热之间存在定量的关系。

1 样品与测试

将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的分析纯样品分别取样研磨。为防止在研磨过程中失水, 在较低温度下进行研磨, 并确保样品粒度均匀。在北京大学分析测试中心的 Q600 热重-差热(TG-DSC)分析仪上进行升温脱水测试, 天平灵敏度为 $0.1 \mu\text{g}$ 。在氮气氛围下, 分别采用不同升温速率对样品进行加热。然后, 将样品及其加热产物在北京大学地球空间与科学学院 Renishaw in-Via Reflex 拉曼光谱仪上进行结构分析。激光波长为 532 nm , 采谱时间为 5 秒, 累加 10 次, 进行分段采谱。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水与相变潜热关系

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ ($Z = 2$)。

在晶体结构中, Cu 离子呈八面体配位 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2]$ (图 1(a)), 被 4 个 H_2O 和两个 O 围绕, 第五个 H_2O 与 Cu 八面体中的两个 H_2O 和 $[\text{SO}_4]$ 中的两个 O 连接, 呈四面体状, 在结构中起缓冲作用。

对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 进行热重和差示扫描量热分析, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 从室温升至 280°C , 结果见图 2。可以看到, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程分为 3 步。在第一次脱水过程中, 失水量为 15%, 第二次失水量为 14%, 3 次共失水 36%, 与 Paulik 等^[14]的研究结果基本上相符。对应的 DSC 曲线出现 3 个吸热峰, 3 次脱水对应的物相分别为 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (三水胆矾), $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (泼水胆矾) 以及 CuSO_4 (铜靛石), 取这 3 种脱水产物及原始样品进行拉曼光谱测试(图 3)。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼光谱特征峰主要出现在以下 3 个区间: 1) $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内水的振动; 2) $400 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 $[\text{SO}_4]$ 的振动, $[\text{SO}_4]$ 为 T_d 对称型, 包含 4 个振动模式, 这些峰位分别出现在 1106 , 983 , 622 和 454 cm^{-1} 附近, 当结构改变时会出现峰位的移动; 3) $100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的晶格振动^[15]。

样品 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 982 cm^{-1} 处存在最强的峰, 在 610 和 454 cm^{-1} 处有较弱的峰, 1100 cm^{-1} 附近的振动较弱, 分辨率较低, 一些相近的峰无法分辨。水在 3481 , 3197 和 3345 cm^{-1} 有非常宽的峰。对 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 进行拉曼光谱测试, 可以看到: 位于 982 cm^{-1} 的峰发生向高波数的偏移, 移动至 1007 cm^{-1} ; 位于 1100 cm^{-1} 附近的振动峰增强, 并移动至 1124 cm^{-1} ; 在 610 和 454 cm^{-1} 附近的峰变强, 并发生劈裂。对应地, 水位于 3478 cm^{-1} 处的振动峰消失, 其他峰位发生漂移, 并且 3197 和 3386 cm^{-1} 处的峰发生展宽。从 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的拉曼光谱中可以看到: 1206 cm^{-1} 的峰位明显增强; 1007 cm^{-1} 的振动

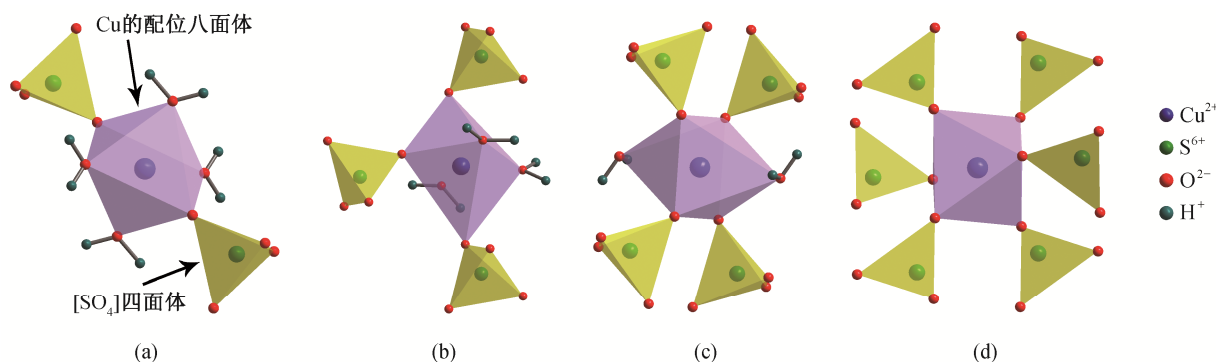


图 1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) 及其脱水产物 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b)、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) 和 CuSO_4 (d) 结构中 Cu 的配位八面体

Fig. 1 Coordinate octahedron of Cu in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) and dehydration product $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) and CuSO_4 (d)

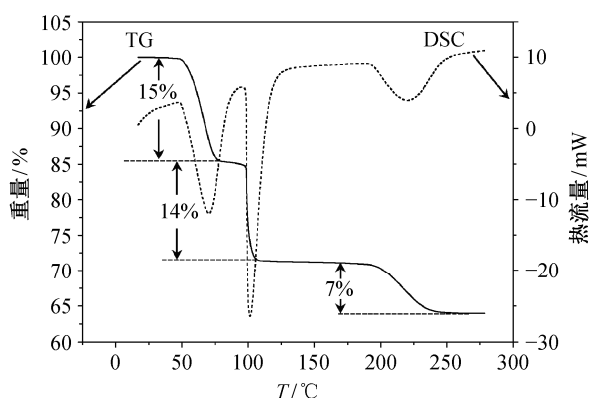


图2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热重-差示扫描量热分析曲线
Fig. 2 TG-DSC curve of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

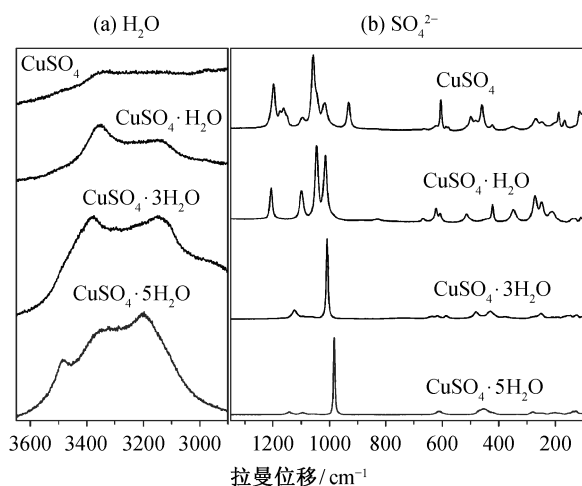


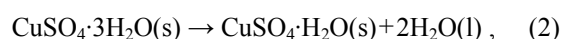
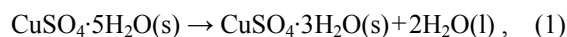
图3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及其脱水产物的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and its dehydration product

峰劈裂成 1045 和 1013 cm^{-1} 两个峰; 其他的峰位也发生偏移和强度的变化; 610 和 454 cm^{-1} 的峰也发生劈裂, 峰形比较复杂。同时, 水的拉曼光谱峰出现背底增高的情况, 并且峰强减弱, 3386 cm^{-1} 的峰发生向低波数的偏移, 在 3197 cm^{-1} 处强度减弱。取最终产物进行拉曼光谱测试, 可以发现, 1045 和 1013 cm^{-1} 峰减弱, 最强峰偏移至 1054 cm^{-1} , 并在 932 cm^{-1} 出现新的峰, 没有出现水的振动峰。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在整个脱水过程中, 第一次脱去仅以配位键与铜离子结合的水分子, 形成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 单斜晶系, 空间群为 $A2/a$ ($Z=4$)。在晶体结构中, Cu 呈歪曲的八面体配位 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_3]$, 周围有 3 个 O 和 3 个 H_2O (图 1(b))。第二次脱去另外两个配位水分子, 这两个水分子不仅有与铜离子结合

的配位键, 还带有氢键, 形成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 单斜晶系, 空间群为 $A2/a$ ($Z=4$)。晶体结构中 Cu 仍为六次配位 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4]$, 周围有 4 个 O 和两个 H_2O (图 1(c))。最后失去剩余的一个水分子, 形成 CuSO_4 , 斜方晶系, 空间群为 $Pnma$ ($Z=4$), Cu 与 6 个 O 配位, 形成 $[\text{CuO}_6]$ (图 1(d))。

为了便于分析, 将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水反应分成 3 个步骤:



查阅纯物质热化学数据手册^[16], 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$) 分别为

$$\Delta_f H_m^\theta \{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} = -2279.65 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_f H_m^\theta \{\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} = -1684.31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\theta \{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})\} = -1085.84 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_f H_m^\theta \{\text{CuSO}_4(\text{s})\} = -771.4 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_f H_m^\theta \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -285.84 \text{ kJ/mol}.$$

将数据带入反应式(1)~(3)可知: $\Delta H_{(1)} = 23.66 \text{ kJ/mol}$, 在这一反应当中, 脱去每摩尔仅以配位键与铜离子相结合的水分子所需要的能量为 11.83 kJ ; $\Delta H_{(2)} = 26.79 \text{ kJ/mol}$, 脱去每摩尔既以配位键又以氢键相连的水分子所需能量为 13.4 kJ ; $\Delta H_{(3)} = 28.6 \text{ kJ/mol}$, 脱去最后 1 mol 以氢键相连的水分子所需能量为 28.6 kJ ; 从总体上看, 平均脱去每摩尔水所需能量为 15.81 kJ 。可以看出, 对于单纯的脱水反应, 结晶水的存在形式对每摩尔水的脱水热效应有比较大的影响。

2.2 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的脱水热效应

作为一种相变材料, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的相变点为 41°C , 相变潜热为 279 kJ/kg , 每摩尔水的平均潜热为 8.32 kJ , 这一结果大于平均值 7 kJ 。虽然 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 有较大的储热密度, 但由于在升温过程中产生的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 形成沉淀, 导致在循环使用中降低了储热能力^[17], 会影响 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的实际应用。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 有两种结构, α 型 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 稳定存在, β 型则在 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 稳定。在升温过程中, 可以从 β 型转换为 α 型。B 型为单斜晶系, 空间群为 $I2/a$ ($Z=4$)。 Na^+ 与 6 个水分

子结合形成规则的配位八面体 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$, 它和 $[\text{PO}_4]$ 四面体不共用氧原子及水分子。 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体排列成层, 其中 $[\text{PO}_4]$ 四面体占 1/3, 层与层之间由氢键联结。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在脱水过程中有 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2HPO_4 生成^[18]。由于中间相较多且不稳定, 故采取 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 两种升温方式进行 TG-DSC 测试, 从室温升温至 150°C 。结果见图 4。

在实验温度范围内, 随着温度升高, 样品只发生脱水反应。当升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 总失水量为 59%, 在热重曲线中可以发现样品在 104°C 前持续失水, 未出现稳定状态, 在 108°C 附近迅速失去最后 13.8% 的水, 形成 Na_2HPO_4 。在 DSC 曲线中, 可以发现 4 个吸收峰。当升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 总失水量为 60%, 在 80°C 后样品重量相对稳定, 失水量为 27.2%, 升温至 104°C 失去最后 32% 的水, 形成 Na_2HPO_4 。在 DSC 曲线中只出现 3 个峰, 前两个峰值较宽, 且温度相近。

取原始样品, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 85°C 所得产物以及最终产物进行拉曼光谱测试(图 5)。在 $400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱特征峰反映的是 $[\text{PO}_4]$ 的振动。 $[\text{PO}_4]$ 是 T_d 四面体对称模式, 但在热动力学过程中会发生结构破坏, 从而丢失结构的对称性, 导致峰的移动和劈裂。在 $2800\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰主要是水的振动引起的。

样品的拉曼光谱峰位, 981 cm^{-1} 出现最强峰, 868 cm^{-1} 和 516 cm^{-1} 出现振动峰, 407 cm^{-1} 和 385 cm^{-1} 有微弱的双峰, 1076 cm^{-1} 有弱的峰。对应地,

水的拉曼光谱振动峰, 3466 cm^{-1} 有较强的峰, 3350 cm^{-1} 有一鼓包。取中间产物进行拉曼光谱测试, 可以看到, 981 cm^{-1} 的峰位偏移到 949 cm^{-1} , 868 cm^{-1} 的峰位也发生漂移且强度减弱, 1076 cm^{-1} 的峰位发生劈裂, 1142 cm^{-1} 出现强的振动, 516 cm^{-1} 的峰发生劈裂并向高波数偏移, 400 cm^{-1} 附近的峰位也发生偏移。水的整个振动强度减弱, 最强峰偏移至 3440 cm^{-1} , 3375 和 3079 cm^{-1} 均出现峰位。取最终脱水产物进行拉曼光谱测试, 可以看到, 1127 和 1064 cm^{-1} 的峰增强, 最开始位于 981 cm^{-1} 的峰偏移到 998 cm^{-1} , 500 cm^{-1} 附近的峰出现较弱的劈裂, 559 cm^{-1} 出现较强的峰, 另有多小的振动。这表明 $[\text{PO}_4]$ 的对称性发生较大的变化, 且未出现水的拉曼光谱特征峰。

通过TG-DSC测试, 并依据Ghule等^[18]的拉曼光谱测试结果可知, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 85°C 时, 所取中间产物为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转变的物质。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 40°C 相变点发生的只是部分水分子的脱去, 即 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + (12-n)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 而其分解产物 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 又溶解在水中, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。在此相变过程中, 每摩尔水的平均潜热为 8.32 kJ 。

这里每摩尔水的平均潜热是用摩尔潜热除以全部水的数目求得, 并非除以脱去水的个数。因此, 对于 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + (12-n)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 这一脱水反应, 脱去每摩尔水所吸收的热量要大于 8.32 kJ 。

2.3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的脱水热效应

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变点为 32.4°C , 相变潜热为

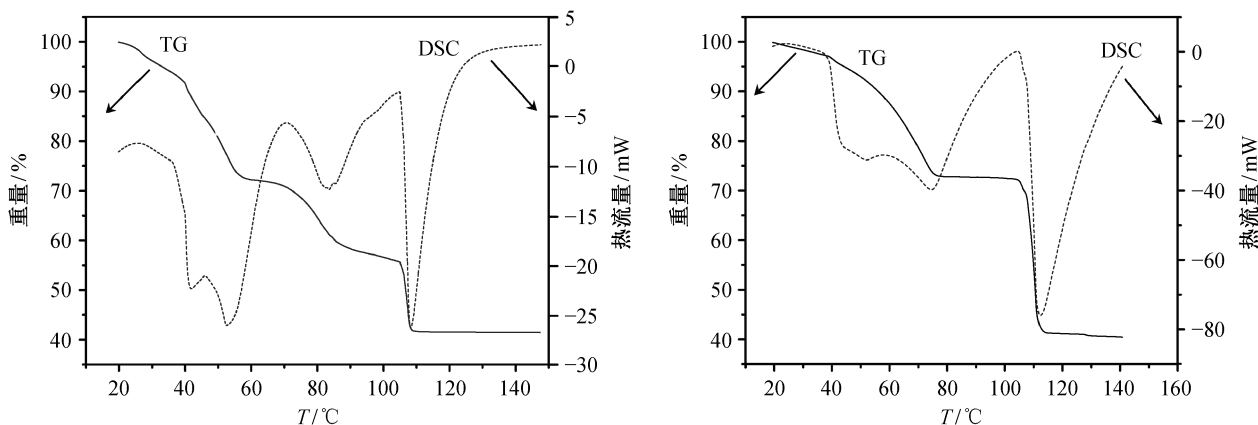


图 4 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的热重-差示扫描量热分析曲线
Fig. 4 TG-DSC curve of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

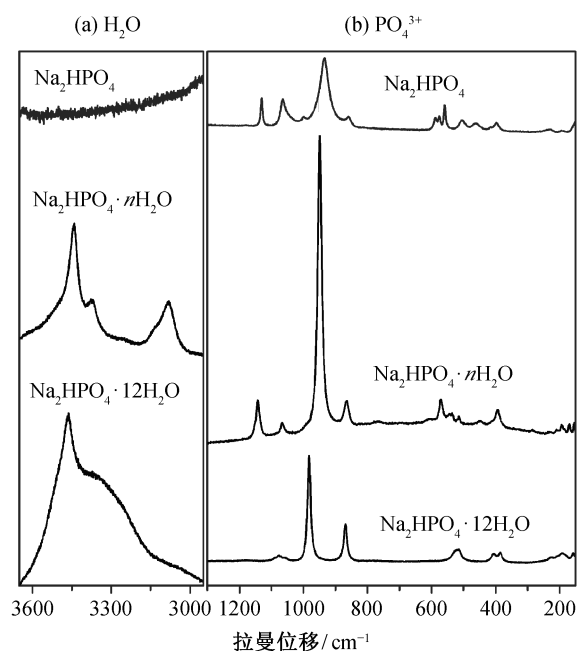


图5 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 及其升温产物的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and dehydration product

241 kJ/kg, 水的摩尔潜热为 7.8 kJ, 是研究最多、应用最广泛的相变材料之一^[19-20]。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ ($Z=4$), 其结构中的 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 八面体联结成锯齿状链, 链间以 $[\text{SO}_4]$ 与两个缓冲水分子以 $\text{OH}-\text{H}$ 键相联结。

TG-DSC 测试中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C , 在热重测试中, 样品一步脱水^[16], 总失水量为 54%, 与理论值 56%相近, 形成 Na_2SO_4 , 即无水芒硝, 斜方晶系, 空间群为 $Fddd$ ($Z=8$), 由 $[\text{SO}_4]$ 四面体与 $[\text{NaO}_6]$ 八面体组成。在 DSC 曲线中有两个吸收峰(图 6), 前一个吸收峰的热效应为相变潜热, 后一个吸收峰主要为水的蒸发热效应^[21]。

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变潜热主要包括以下 3 个部分^[21]: 1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 脱水过程中产生的热效应为 81.15 kJ, 脱去每摩尔水平均所需要的能量为 8.16 kJ; 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 溶解过程中产生的热效应为 -2.34 kJ; 3) 浓差热效应(影响较小, 可以忽略不计)。

从以上数据可以看出, 样品的溶解热效应远远小于样品的脱水热效应。由此可以判断, 对于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 这类无机水合盐相变储热材料, 脱水热效应是影响相变潜热的主要因素。

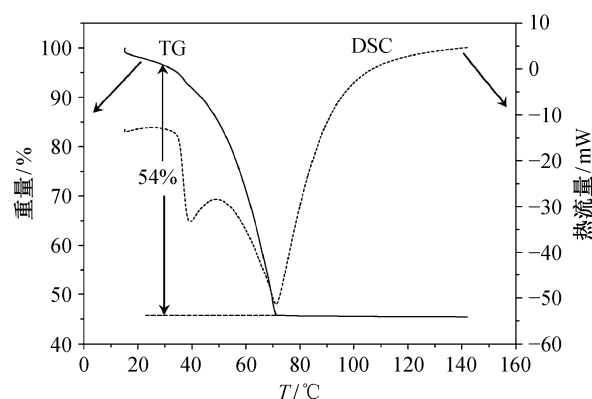


图6 芒硝的热重-差示扫描量热分析曲线
Fig. 6 TG-DSC curve of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

3 结论

本文研究发现, 对于在相变点以脱结晶水为主的无机水合盐相变储热材料, 摩尔潜热并非都随着结晶水数目的增加而增大。结晶水的存在形式不同, 脱水反应所需能量不同。大部分无机水合盐中, 随着结晶水数目的减少, 每摩尔水的潜热会增大。相对于溶解热效应, 脱水热效应是影响相变潜热的主要因素。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 同为相变材料, 前者在相变点脱去部分结晶水, 后者在相变点脱去全部结晶水, 在每摩尔水的平均潜热上也存在较大的差异。对于前人关于无机水合盐的潜热大小与结晶水数目之间存在定量关系这一结论是否具有普适性, 还有待进一步研究。

参考文献

- [1] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 2014, 65(10): 67-123
- [2] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 相变储能材料的研究进展. *广州化学*, 1999(3): 48-54
- [3] 苑坤杰, 张正国, 方晓明, 等. 水合无机盐及其复合相变储热材料的研究进展. *化工进展*, 2016, 35(6): 1820-1826
- [4] Wu Y, Wang T. Preparation and characterization of hydrated salts/silica composite as shape-stabilized phase change material via sol-gel process. *Thermochimica Acta*, 2014, 591: 10-15
- [5] Kuznik F, David D, Johannes K, et al. A review on phase change materials integrated in building walls.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(1): 379–391
- [6] Stanković S B, Kyriacou P A. Improved measurement technique for the characterization of organic and inorganic phase change materials using the *T*-history method. *Applied Energy*, 2013, 109(2): 433–440
- [7] Linnow K, Niermann M, Bonatz D, et al. Experimental studies of the mechanism and kinetics of hydration reactions. *Energy Procedia*, 2014, 48: 394–404
- [8] 苏侯香. 结晶水合物的脱水分解. 吕梁教育学院学报, 2007(1): 49–50
- [9] 满亚辉. 相变潜热机理及其应用技术研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010
- [10] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318–345
- [11] 张仁元. 相变材料与相变储能技术. 北京: 科学出版社, 2009
- [12] Akeiber H, Nejat P, Majid M Z A, et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 1470–1497
- [13] 满亚辉, 吴文健, 郭志强. 水合无机盐相变潜热影响因素的研究. *化工新型材料*, 2009, 37(6): 9–10
- [14] Paulik F, Bessenyey-Paulik E, Walther-Paulik K. Differential thermal analysis under quasi-isothermal, quasi-isobaric conditions (Q-DTA): part III. Mechanism of congruent and incongruent phase transformations of salt hydrates. *Thermochimica Acta*, 2005, 430 (suppl 1/2): 59–65
- [15] Chang H, Huang P J. Dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ studied by thermo-raman spectroscopy. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 1998, 45(1): 59–66
- [16] 巴伦. 纯物质热化学数据手册. 北京: 科学出版社, 2003
- [17] Lan X Z, Tan Z C, Shi Q, et al. Gelled $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with amylose-g-sodium acrylate: heat storage performance, heat capacity and heat of fusion. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2009, 96(3): 1035–1040
- [18] Ghule A, Bhongale C, Chang H. Monitoring dehydration and condensation processes of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ using thermo-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2003, 59(7): 1529–1539
- [19] 黄金, 柯秀芳. 无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展. *材料导报*, 2008, 22(3): 63–67
- [20] Feng G, Xu X, Li G, et al. Application of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ thermal storage in air-conditioning cooling water system. *Material Research Innovations*, 2015, 19(suppl 5): 983–987
- [21] 满亚辉, 吴文健. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变过程及其相变潜热的计算. *国防科技大学学报*, 2009, 31(2): 41–43