

# 应用固体与分子经验电子理论分析硝酸盐的价电子结构与性能的关联性\*

孔海涛 张晓鹏 唐玮 赵兴 杨震宇 郭永权<sup>†</sup> 李宝让<sup>‡</sup>

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(2025年6月12日收到; 2025年8月24日收到修改稿)

在能源结构转型背景下, 开发高效储热材料是提升太阳能热发电技术的关键。硝酸熔盐因热稳定性优异、储热密度高而被广泛应用, 但其性能优化多依赖传统实验与模拟方法, 存在效率低、成本高等问题。本研究引入固体与分子经验电子理论 (EET), 系统分析了硝酸盐  $MNO_3$  ( $M = Li, Na, K$ ) 及其分解产物亚硝酸盐  $MNO_2$  的价电子结构、结合能和熔点, 揭示了其物性与价电子结构之间的关联机制。计算的键长、结合能和熔点与实验相符。结果表明: 其结合能与价电子成正相关; 熔融源于  $M-O$  键的断键, 其价电子对数与熔点呈显著正相关。研究了二元硝酸盐的液相线与价电子结构的关联性, 计算的液相线与实验相符。通过优化价电子结构, 可调控液化温度。应用热动力学理论预测二元硝酸熔盐的结合黏度、电导率和热导率。通过物性综合优化, 筛选出  $0.5LiNO_3-0.5NaNO_3$  等低液化温度、低黏度、高电导率、高热导率的二元硝酸盐成分。本研究为硝酸熔盐成分设计提供了电子结构层面的依据。

**关键词:** 硝酸盐, 价电子结构, 熔点, 结合能

**PACS:** 61.66.Fn, 64.70.D-, 61.50.Lt, 71.15.Ap

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250755

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250755

## 1 引言

全球正面临能源短缺与温室效应加剧的双重挑战, 在此背景下, 太阳能作为一种清洁可再生能源, 已成为国内外学术界的研究热点<sup>[1,2]</sup>。其中, 聚焦型太阳能热发电 (concentrated solar power, CSP) 因其高效的能量转换特性, 在可再生能源领域占据重要地位<sup>[3,4]</sup>。CSP 技术的核心优势在于其集成储热系统可有效克服太阳能的间歇性缺陷, 赋予系统稳定可调的功率输出特性, 从而显著提升其工程应用价值<sup>[5]</sup>。值得注意的是, 开发高性能传热流体是实现储热系统高效运行的关键技术瓶颈<sup>[6]</sup>。

在众多传热介质中, 以碱金属硝酸盐为代表的熔融盐体系, 凭借其优异的热稳定性与储热密度, 被视为理想的储热介质。解析熔融硝酸盐的相图特征以获取液化温度较低的共晶混合物, 对设计宽温域储热流体 (heat transfer fluid, HTF)、提升 CSP 系统循环效率具有重要理论价值<sup>[7-9]</sup>。然而, 多元复合熔盐体系结构复杂, 不同组元间的成分分配比组合呈现出多种可能的情况。当前研究主要采用两种技术路线: 其一基于实验方法, 通过固定组元配比变化或固定配比制备样品, 应用差示扫描量热法 (DSC)、热膨胀法、X 射线衍射 (XRD) 等技术表征熔盐性能<sup>[10-16]</sup>; 其二采用理论模拟方法, 通过分子动力学模拟或热力学相图计算探究组元成分与性

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB2405202) 资助的课题。

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: libr@ncepu.edu.cn

能之间的作用机制<sup>[17-19]</sup>. 但现有两种方法存在显著局限性: 实验研究需要制备大量样品, 耗费大量资源且筛选成本高昂; 而理论计算则面临计算量庞大、周期冗长等问题, 这些因素共同制约着多元熔盐体系的深入研究与技术发展.

固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory, EET) 是建立在正空间, 不同于建立在倒空间的第一性原理密度泛函理论 (DFT), 计算简单, 无需复杂微积分和数理方程, 计算周期短, 可以同时计算多种物理性能. 其物理性能建模是基于原子的价电子结构参数, 即分布在原子外壳层的 s, p, d 轨道上的各种电子数和原子单键半距. 经过四十余年发展, 已广泛应用于多种材料体系, 如金属和合金的杨氏模量<sup>[20]</sup>、结合能和熔点<sup>[21]</sup>、材料相变机理<sup>[22,23]</sup>、薄膜表面表征<sup>[24,25]</sup>、结构陶瓷的力学性能<sup>[26]</sup>、磁性功能材料的磁性<sup>[27,28]</sup>、光伏材料吸收线<sup>[29]</sup>、液态金属电池开路电压<sup>[30]</sup>、熔盐电解质的工作温度优化<sup>[31]</sup>及钢材的腐蚀机制<sup>[32]</sup>. 计算性能与实验测量相符, 甚至可以预测未测量的性能. 本文应用 EET 系统研究硝酸盐 (LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>)、亚硝酸盐 (NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>) 及二元硝酸熔盐体系 (LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>) 的价电子结构, 计算其熔点 (或液化温度)、键能及结合能等. 文章通过揭示电子结构与物理性能间的关联性, 为硝酸熔盐体系的研究和发展提供了新的理论指导.

## 2 理论模型

固体与分子经验电子理论 (EET) 是在能带理论和 Pauling 的价键理论基础上发展而来的一种材料计算的理论, 主要包括 3 个基本假设和键距差方法 (BLD)<sup>[33,34]</sup>.

### 2.1 三个基本假设

**假设 1** 根据 EET 理论, 固体和分子中的原子态处于 h 态和 t 态, 分别对应能量低的稳态和能量高的激发态. 两种状态的电子结构由分布在原子壳层和 s, p, d 轨道的各种电子构成, 按电子应用性划分为 4 种电子: 分别是用于键合成键的共价电子、具有磁性的磁电子、位于原子内壳层的哑对电子、位于晶格间隙中参与导电的晶格电子, 其中原子单键半径为  $R(l)$ .

**假设 2** 依据量子力学态叠加原理, 假设 h 态和 t 态之间的每个杂化态都是不连续的量子化, 其中, 第  $\sigma$  杂化态可以通过基于 K 方程计算获得的 h 态和 t 态组分的加权和计算获得, 如补充材料 (S2) 式和 (S3) 式 (online) 所示.

**假设 3** 结构中两个相近原子 u 和 v 之间形成的 u—v 键的键距可以由修正的 Pauling 键距公式计算:

$$D_{uv}(n_\alpha) = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_\alpha (\alpha = A, B, \dots, N), \quad (1)$$

式中,  $D_{uv}(n_\alpha)$  为键距,  $n_\alpha$  为第  $\alpha$  条键上的共价电子对数,  $R_u(l)$  和  $R_v(l)$  分别代表 u 和 v 原子的单键半距,  $\beta$  表示电子云重叠的能力,  $\alpha = A, B, \dots, N$  代表任一键序号. 参数  $\beta$  取值如下:

$$\beta = \begin{cases} 0.71, & n_\alpha^M < 0.25 \text{ or } n_\alpha^M > 0.75, \\ 0.60, & 0.30 \leq n_\alpha^M \leq 0.70, \\ 0.71 - 2.2\varepsilon, & n_\alpha^M = 0.25 + \varepsilon \text{ or } n_\alpha^M = 0.75 - \varepsilon, \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $n_\alpha^M$  为晶体中最强键的共价电子对数,  $\varepsilon$  取值为 0—0.05.

### 2.2 键距差法

键长差方法 (BLD) 用于确定原子的价电子结构, 利用 3 种基本假设作为工具, 并使用数学中的“自洽方法”计算键长, 即应用假设 3 键长公式计算分布在各种键上的共价电子对数, 其中的键长为实验值. 然后应用共价电子总数按价数的加权平均计算最强键的最大共价电子对数, 并通过键数关系, 计算出所有键上的共价电子对数, 将这些共价电子对数代入键长方程, 计算出各种键长, 视为理论键长. 将其与实验键长的误差进行优化, 在一级近似条件下, 键长误差  $\Delta D \leq 0.05 \text{ \AA}$ , 认为计算结果是合理的. 具体信息见补充材料 S1.2 (online) 部分.

### 2.3 理论结合能

结合能由 4 种能量构成: 共价电子贡献的键合能、晶格电子贡献的电势能、d 磁性电子贡献的磁有序能以及原子内壳层电子贡献的凝聚能, 如下式所示<sup>[21]</sup>:

$$\begin{aligned} \bar{E}_c = & \sum_{\alpha} \bar{B}_{\alpha} \frac{I_{\alpha} n_{\alpha}}{D_{\alpha}} \bar{F}_{\alpha} + \sum_i \frac{b_i n_i}{D} f' \\ & + \sum_i b_i a m^{3d} - \sum_i b_i C_i W_i, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, 原子屏蔽系数  $b_i = \frac{313.95}{n - 0.36\delta}$  kJ·Å/mol,  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$  或  $13$ ;  $\delta = 2, 1, 0$ ;  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $I_\alpha$  是等同键数;  $f$  为成键能力, 可由 (4) 式计算;  $\bar{B}_\alpha$  和  $\bar{F}_\alpha$  分别为  $b$  和  $f$  的平均值, 可由 (5) 式计算;  $\bar{D}_\alpha$  为第  $\alpha$  条键的计算键距,  $\bar{D}$  为等效键距, 可由 (6) 式计算;  $f' = (2n_l/n_T)^{1/2}$ ,  $n_l$  是晶格电子数,  $n_T$  是总价电子数; 参数  $a$  和  $C_i$  取值分别为 0.1542 和  $0.907P$ ,  $P$  的取值对应于 B 亚族的 V, VI, VII 各族, 第 VIII 族的 Fe, Co, Ni, 以及 B I 和 B II 族元素分别依次为 6, 5, 4, 3, 2, 1 和 0 (0 对应 B I 和 B II 两族);  $W_i = (n_{d-p} + m^{3d})/z$ ,  $n_{d-p}$  是哑对电子数,  $m^{3d}$  是磁电子数,  $z$  为外壳电子总数.

$$f = \sqrt{\frac{n_s}{n_T}} + \sqrt{3\frac{n_p}{n_T}} + g\sqrt{5\frac{n_d}{n_T}}, \quad (4)$$

式中,  $n_s$ ,  $n_p$ ,  $n_d$  分别表示 s, p, d 轨道上的价电子数; 参数  $g$  表示朗德因子, 反映了 d 电子自旋-轨道耦合效应对化学键能力的贡献,  $g$  对第 4、第 5 和第 6 周期的元素分别定义为 1, 1.35 和 1.7.

$$\bar{B}_\alpha = \sqrt{b_u \cdot b_v}, \quad \bar{F}_\alpha = \frac{f_u + f_v}{2}, \quad (5)$$

式中,  $b_u$ ,  $b_v$  分别表示 u, v 原子的屏蔽系数;  $f_u$ ,  $f_v$  分别表示 u, v 原子的成键能力.

$$\bar{D} = \frac{\sum I_\alpha D_{uv}(n_\alpha)}{\sum I_\alpha}. \quad (6)$$

式中,  $D_{uv}(n_\alpha)$  表示 u, v 原子之间的键距.

## 2.4 键能

键能可由 (7) 式计算得到 [32]:

$$E_\alpha = \bar{B}_\alpha \frac{n_\alpha}{D_{uv}(n_\alpha)} \bar{F}_\alpha. \quad (7)$$

## 2.5 熔点模型

熔点模型是基于在固-液相变时热声子对最强键的熔断机制而构建的 [32]. 假设晶体结构骨架主要是由最强键支撑, 如果最强键被热声子的振动打断, 那么其他弱键肯定会断裂. 因此, 最强键的断裂导致结构骨架的崩溃, 并引发从固态到液态的相变. 在临界温度 (理论熔点)  $\bar{T}_m$ ,  $n$  mol 的声子的振动态能量  $\frac{3}{2}nR\bar{T}_m$  刚好等于最强键的键能  $U_B$ . 另一方面, 最强键的键能  $U_B$  可以通过结合能方程 (3) 计算一条键的能量, 由于熔点处铁磁有序结构消

失, 磁有序能为零, 电势能和内聚能对于最强键的贡献通过其键数加权平均值体现:

$$U_B = \bar{B}_A \frac{n_A}{\bar{D}_A} \bar{F}_A + b_l \frac{n_l}{I^\sigma \bar{D}} f' - \frac{\sum_i b_i C_i W_i}{I^\sigma}. \quad (8)$$

当温度升高到熔化温度时, 最强键的键能  $U_B$  等于  $n$  mol 热声子的振动能:

$$U_B = \frac{3}{2}nR\bar{T}_m. \quad (9)$$

则熔点可以用 (10) 式计算:

$$\bar{T}_m = \frac{1}{3/2nR} \left\{ \bar{B}_A \frac{n_A}{\bar{D}_A} \bar{F}_A + b_l \frac{n_l}{I^\sigma \bar{D}} f' - \frac{\sum_i b_i C_i W_i}{I^\sigma} \right\} \times 10^3 \text{ K}, \quad (10)$$

式中, 加权键数  $I^\sigma = \sum I_\alpha r_\alpha$ , 其中,  $r_\alpha = n_\alpha/n_A$ ,  $n_A$  表示最短键的共价电子对数; 普适常数  $R = 8.31$  J/mol, 因子  $10^3$  是由于  $R$  和  $b$  的单位换算关系引入的.

为了帮助读者进一步理解 EET, 补充材料 (online) 给出了 EET 具体计算流程.

## 3 结果与讨论

### 3.1 单元硝酸盐的价电子结构与性能

硝酸熔盐作为储能与储热领域的重要介质, 其性能研究备受关注. 基于固体与分子经验电子理论, 本研究系统分析了  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  及  $\text{KNO}_2$  的价电子结构及其与性能的关联机制. 根据文献及 PDF 卡片数据库显示, 典型硝酸熔盐的晶体结构特征如下:  $\text{LiNO}_3$  在室温至熔点区间保持稳定的菱方晶系 (方解石型) 结构, 空间群  $R\bar{3}c$ ;  $\text{NaNO}_3$  在 100—550 K 范围内呈现 II 型菱方结构 ( $R\bar{3}c$ ), 升温至 549.5 K 发生向 I 型结构 ( $R\bar{3}m$ ) 的相变;  $\text{KNO}_3$  在 299 K 时为  $\alpha$  相正交结构 ( $Pm\bar{c}n$ ), 受热转变为  $\beta$  相菱方结构 ( $R\bar{3}m$ ) 并在 403 K 稳定存在 [35–38]. 对于亚硝酸盐体系,  $\text{NaNO}_2$  在常温下为体心正交结构 ( $Im2m$ ), 热稳定性良好;  $\text{KNO}_2$  存在多晶型转变, 常温呈菱方结构 ( $R\bar{3}m$ ), 低温 (253 K) 转变为单斜相 ( $P2_1/c$ ), 高温 (313 K 以上) 则呈现 NaCl 型立方结构 [35,39,40].  $\text{LiNO}_2$  的晶体结构数据尚待完善. 相关高温相结构参数详见补充材料表 S1 (online) 及图 1.

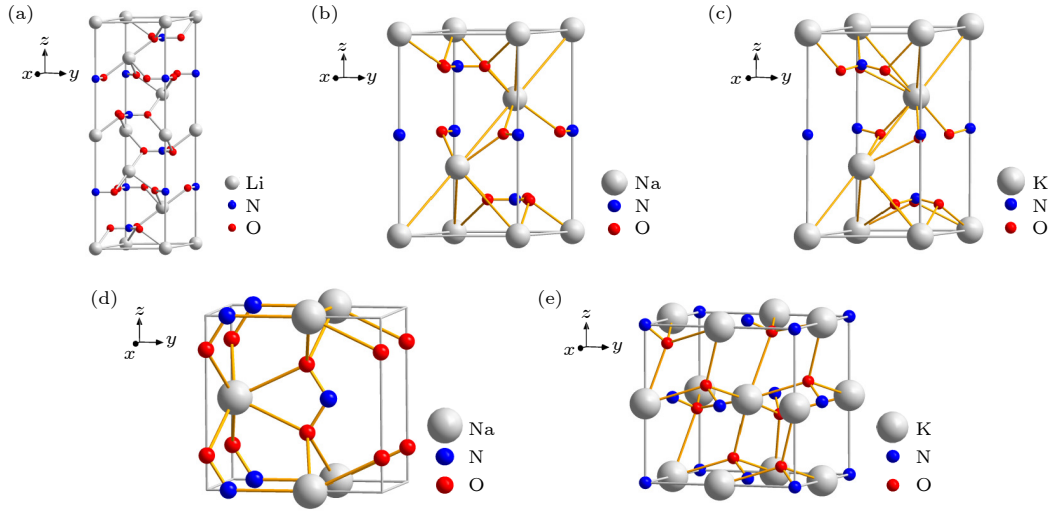

 图 1 单元硝酸熔盐的晶体结构示意图 (a)  $\text{LiNO}_3$ ; (b)  $\text{NaNO}_3$ ; (c)  $\text{KNO}_3$ ; (d)  $\text{NaNO}_2$ ; (e)  $\text{KNO}_2$ 

 Fig. 1. Diagram of the crystal structure of the unit nitrate molten salt: (a)  $\text{LiNO}_3$ ; (b)  $\text{NaNO}_3$ ; (c)  $\text{KNO}_3$ ; (d)  $\text{NaNO}_2$ ; (e)  $\text{KNO}_2$ .

基于固体与分子经验电子理论的键距差法, 通过选取各元素杂化表中合适的杂阶, 本研究确定了  $M\text{NO}_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 和  $M\text{NO}_2$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) 体系的价电子结构 (见补充材料表 S2 (online)). 结果表明: 硝酸盐体系中, Li 原子处于第四杂阶 (表 S3 (online)), K 原子处于第 4 杂阶 (表 S5 (online)), 而 Na 原子为第 3 杂阶 (表 S5); N 原子杂阶呈现差异性,  $\text{LiNO}_3$  中 N 原子为第 2 杂阶 (表 S6 (online)),  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  中则为第 1 杂阶 (表 S6). 该体系中 N 呈 5 价态, 故其  $n_c = 5$ , 存在一对自旋成对电子; O 原子统一表现为第 1 杂阶 (表 S7 (online)). 亚硝酸盐体系中, O 原子杂化状态与硝酸盐体系一致, Na, K 原子分别对应第 4 杂阶 (表 S4 (online)) 和第 3 杂阶 (表 S5), N 原子则保持第 1 杂阶 (表 S6).

硝酸盐 ( $M\text{NO}_3$ ,  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 与亚硝酸盐 ( $M\text{NO}_2$ ,  $M = \text{Na}, \text{K}$ ) 的实验键长  $D_{\text{uv}}$  ( $n_\alpha$ )、理论键长  $\bar{D}_{\text{uv}}$  ( $n_\alpha$ )、键距差  $\Delta D$ 、共价电子对数  $n_\alpha$  及键能  $E_\alpha$  详见补充材料表 S8 (online). 硝酸盐体系的最大  $n_\alpha$  值介于 1.3070—1.5684, 按 (5) 式可知  $\beta$  取值 0.71, 且  $\Delta D$  均小于 0.05 Å, 表明理论键长与实验值高度吻合. 如图 2 所示, 共价电子对数  $n_\alpha$  与键能  $E_\alpha$  呈正相关, 其中 N—O 键兼具最大  $n_\alpha$  与  $E_\alpha$  值, 显著高于 M—O ( $M = \text{Li}/\text{Na}/\text{K}$ ) 键及 O—O 键. 硝酸盐体系中 N—O 键能从小到大依次为  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , 亚硝酸盐体系则为  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ , 且硝酸盐体系的 N—O 键能普遍低于亚硝酸盐体系. 值得注意的是,  $\text{NaNO}_2$  的 N—O 键  $n_\alpha$  虽小于

$\text{NaNO}_3$ , 但其  $E_\alpha$  更高, 这归因于  $\text{NaNO}_3$  向  $\text{NaNO}_2$  转变过程中氮原子发生 s-p 轨道电子迁移, 导致成键因子  $f$  增大, 进而增强键合强度.

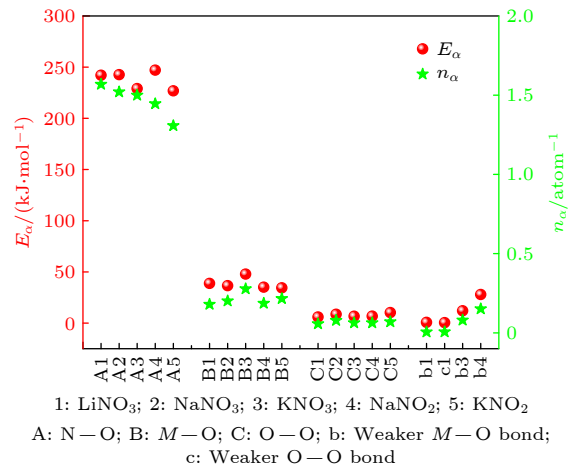

 图 2 键能  $E_\alpha$  和共价电子对数  $n_\alpha$  变化趋势

 Fig. 2. Variation trends of bond energy  $E_\alpha$  and covalent electron pair numbers  $n_\alpha$ .

应用 EET 理论系统计算了硝酸盐与亚硝酸盐体系的熔点与结合能, 计算值与实验值相符, 见表 1. 研究表明, M—O 键上的价电子对数  $n_\alpha$  是影响熔点的关键参数, 如图 3 所示, 二者呈现显著正相关性. 硝酸盐体系中熔点从大到小依次为  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ , 亚硝酸盐体系则为  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ , 该顺序与 M—O 键上的价电子对数的分布特征完全一致. 亚硝酸盐的结合能均低于硝酸盐, 说明亚硝酸盐具有更强的稳定性.

表 1  $MNO_3$  ( $M = Li, Na, K$ ) 和  $MNO_2$  ( $M = Na, K$ ) 的熔点和结合能计算结果

Table 1. Calculation results of melting points and cohesive energy for  $MNO_3$  ( $M = Li, Na, K$ ) and  $MNO_2$  ( $M = Na, K$ ).

$MNO_x$	$T_m/K^{[41]}$	$\bar{T}_m/K$	$\frac{ \Delta T_m }{T_m}/\%$	$n_{M-O}/atom^{-1}$	$E_c/(eV \cdot atom^{-1})^{[42]}$	$\bar{E}_c/(eV \cdot atom^{-1})$	$\frac{ \Delta E_c }{E_c}/\%$
LiNO <sub>3</sub>	527.5	518.56	1.6	0.1795	14.350	13.986	2.5
NaNO <sub>3</sub>	579.1	586.00	1.2	0.2009	13.833	13.821	0.1
KNO <sub>3</sub>	612.2	640.27	4.6	0.2779	13.654	12.683	7.1
NaNO <sub>2</sub>	554.0	563.54	1.7	0.1859	11.233	11.582	3.1
KNO <sub>2</sub>	713.0	691.66	3.0	0.2159	11.054	10.936	1.1

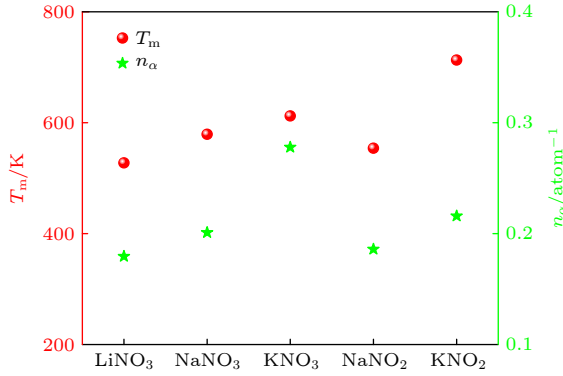


图 3  $MNO_x$  ( $M = Li, Na, K$ ) 的熔点  $T_m$  和  $M-O$  键的  $n_\alpha$  变化趋势

Fig. 3. Variation trends of melting points  $T_m$  and  $M-O$  covalent electron pair numbers  $n_\alpha$  in  $MNO_x$  ( $M = Li, Na, K$ ).

### 3.2 二元硝酸盐的价电子结构与性能

系统研究二元硝酸熔盐体系的价电子结构与物理性能关联性。选取  $(1-x)LiNO_3-xNaNO_3$ ,  $(1-x)LiNO_3-xKNO_3$  及  $(1-x)NaNO_3-xKNO_3$  三类体系, 分别在  $x = 0.1-0.9$  组分梯度及共晶点处进行建模计算。应用固溶模型计算实验键长, 即两种硝酸熔盐的键长按其组分加权平均。通过键距差分析、熔点判据等 EET 方法确定原子杂化状态。结构分析表明, 高温相中  $LiNO_3$  ( $R\bar{3}c$ ) 与  $NaNO_3/KNO_3$  ( $R\bar{3}m$ ) 虽存在等效键数的  $N-O$ ,  $O-O$  及  $M-O$  键, 但晶体对称性存在差异。基于单元体系计算结果, 优先以  $NaNO_3$  晶体结构为基体, 完成  $NaNO_3-KNO_3$  体系的价电子结构与液相线计算; 随后扩展至  $LiNO_3-NaNO_3$ ,  $LiNO_3-KNO_3$  体系的计算分析;

最终构建二元体系液相线理论模型, 并与实验数据开展对比验证。

基于文献数据<sup>[10-12,43]</sup>, 本研究对二元硝酸盐共晶体系 ( $0.5NaNO_3-0.5KNO_3$ ,  $0.44LiNO_3-0.56KNO_3$ ,  $0.537LiNO_3-0.463NaNO_3$ ) 开展价电子结构分析 (补充材料表 S9, S10 (online)). 计算表明, 前两体系中的  $Na/K/Li$  原子价电子结构保持单元盐特征, 而  $0.537LiNO_3-0.463NaNO_3$  体系中  $Na$  原子发生杂化态转变 (第 3 $\rightarrow$ 第 4 杂阶), 伴随  $s-d$  电子轨道重构及单键半径收缩。键参数分析 (表 S10 (online)) 显示共晶体系键距差均小于  $0.05 \text{ \AA}$ , 理论键长与实验值高度吻合。基于热力学模型计算得到结合能与液化温度 (见表 2), 其与实验值的偏差均低于 10%。值得注意的是, 共晶点处  $M-O$  键的共价电子对数及键能较单元盐出现下降, 这种键稳定性的降低导致晶格振动更易引发键断裂, 从而降低共晶体系液化温度。

基于共晶点计算结果, 本研究进一步解析了二元硝酸盐体系的价电子结构特征。对于  $(1-x)NaNO_3-xKNO_3$  体系 (表 S11 (online)),  $N, O$  原子分别稳定在第 1 杂阶 (表 S6 和表 S7); 当  $x = 0.2, 0.3$  时,  $Na$  原子呈现第 2—3 杂阶 (表 S4), 其余组分的  $Na/K$  原子则分布于第 1—4 杂阶 (表 S5)。在  $(1-x)LiNO_3-xKNO_3$  体系 (表 S12 (online)) 中,  $N/O$  原子呈现激发态邻近的第 1—2 杂阶,  $Li/K$  原子分布于第 2—4 杂阶, 未出现基态杂化。而  $(1-x)LiNO_3-xNaNO_3$  体系 (表 S13 (online)) 的  $N$  原子呈现第 1—2 杂阶 (表 S6),  $O$  原子保持第 1 杂阶 (表 S7),  $Li/Na$  原子

表 2 二元共晶熔盐体系的计算和观测的液化温度和混合能

Table 2. Calculated and observed liquidus temperatures and mixing energy for binary eutectic molten salt systems.

共晶成分	$T_m/K^{[41]}$	$\bar{T}_m/K$	$\frac{ \Delta T_m }{T_m}/\%$	$E_c/(eV \cdot atom^{-1})^{[42]}$	$\bar{E}_c/(eV \cdot atom^{-1})$	$\frac{ \Delta E_c }{E_c}/\%$
$0.5NaNO_3-0.5KNO_3$	494.0	497.77	0.8	13.743	13.629	0.8
$0.44LiNO_3-0.56KNO_3$	410.5	406.49	1.0	13.948	13.179	5.5
$0.537LiNO_3-0.463NaNO_3$	473.5	439.77	7.1	14.111	13.671	3.1

分别占据第 1/3/4 和 3/4 杂阶 (表 S5). 值得注意的是, 所有体系均未发现 d 电子与磁电子分布, 其中 Li-Na 体系还表现出晶格电子缺失的特征.

基于键参数分析 (表 S14—S16 (online)), 二

元硝酸盐体系  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$ ,  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  及  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  的  $\Delta D$  值均小于  $0.05 \text{ \AA}$ , 满足理论判据要求. 进一步分析表明, 各体系均呈现特征性键能分布规律: N—O 键呈现最高

表 3  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$  二元复合熔盐体系的计算和观测的液化温度和混合能

Table 3. Calculated and observed liquidus temperatures and mixing energy for  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$  binary molten salt system.

$x$	$T_m/\text{K}^{[41]}$	$\bar{T}_m/\text{K}$	$\frac{ \Delta T_m }{T_m}/\%$	$n_{M-O}/\text{atom}^{-1}$	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})^{[42]}$	$\bar{E}_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$\frac{ \Delta E_c }{E_c}/\%$
0.1	563	566.42	0.6	0.199	13.815	13.705	0.8
0.2	546	556.96	2.0	0.1908	13.797	12.762	7.5
0.3	528	537.35	1.8	0.1763	13.779	12.924	6.2
0.4	512	522.50	2.1	0.1522	13.761	13.687	0.5
0.5	494	497.77	0.8	0.1479	13.743	13.629	0.8
0.6	514	509.20	0.9	0.1564	13.726	13.481	1.8
0.7	540	549.02	1.7	0.1769	13.708	13.209	3.6
0.8	565	558.5	1.2	0.1865	13.690	13.022	4.9
0.9	588	558.72	5.0	0.1947	13.672	12.812	6.3

表 4  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  二元复合熔盐体系的计算和观测的液化温度和混合能

Table 4. Calculated and observed liquidus temperatures and mixing energy for  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  binary molten salt system.

$x$	$T_m/\text{K}^{[41]}$	$\bar{T}_m/\text{K}$	$\frac{ \Delta T_m }{T_m}/\%$	$n_{M-O}/\text{atom}^{-1}$	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})^{[42]}$	$\bar{E}_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$\frac{ \Delta E_c }{E_c}/\%$
0.1	514.3	493.85	4.0	0.1788	14.280	13.831	3.1
0.2	497.7	474.34	4.7	0.1766	14.211	12.952	8.9
0.3	477.9	481.83	0.8	0.1693	14.141	13.166	6.9
0.4	453.6	452.15	0.3	0.158	14.072	13.205	6.2
0.5	427.2	418.89	1.9	0.1471	14.002	13.195	5.8
0.56	410.5	406.49	1.0	0.1429	13.948	13.179	5.5
0.6	437.6	429.44	1.9	0.1472	13.932	12.678	9.0
0.7	476	458.42	3.7	0.1528	13.863	12.633	8.9
0.8	524.4	521.35	0.6	0.172	13.793	12.558	9.0
0.9	572.8	575.54	0.5	0.1964	13.724	12.878	6.2

表 5  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  二元复合熔盐体系的计算和观测的液化温度和混合能

Table 5. Calculated and observed liquidus temperatures and mixing energy for  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  binary molten salt system.

$x$	$T_m/\text{K}^{[41]}$	$\bar{T}_m/\text{K}$	$\frac{ \Delta T_m }{T_m}/\%$	$n_{M-O}/\text{atom}^{-1}$	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})^{[42]}$	$\bar{E}_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$\frac{ \Delta E_c }{E_c}/\%$
0.1	517.9	503.94	2.7	0.1773	14.298	13.97	2.3
0.2	507.1	485.17	4.3	0.1737	14.247	13.88	2.6
0.3	495.2	467.32	5.6	0.1702	14.195	13.796	2.8
0.4	482	450.07	6.6	0.1667	14.143	13.718	3.0
0.463	473.5	439.77	7.1	0.1645	14.111	13.671	3.1
0.5	482.5	469.06	2.8	0.1787	14.091	13.608	3.4
0.6	499.4	485.9	2.7	0.1827	14.04	14.255	1.5
0.7	520.1	512.96	1.4	0.179	13.988	13.799	1.4
0.8	538.7	564.38	4.8	0.1835	13.936	14.084	1.1
0.9	558.7	566.4	1.4	0.1881	13.885	13.986	0.7

键能及最大共价电子对数,  $M-O$  键 ( $M = \text{Li}/\text{Na}/\text{K}$ ) 次之,  $O-O$  键则表现出最低键参数值. 通过价电子结构参数计算得到各组分及共晶点的结合能与液化温度 (表 3—5). 计算结果显示, 三体系的结合能-混合能偏差及液化温度理论-实验偏差均低于 10%, 其中 Na-K 和 Li-K 体系的液化温度预测误差更优 ( $|\Delta T_m|/T_m < 5\%$ ), 理论预测与实验测定值高度吻合.

如图 4 所示, 三类二元硝酸盐体系 (Na-K, Li-K, Li-Na) 的液相线与对应  $M-O$  键共价电子对数



图 4 二元硝酸盐的液相线与共价电子对数  $n_{M-O}$  变化趋势 (a)  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$ ; (b)  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$ ; (c)  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$

Fig. 4. Variation trends of liquidus temperatures and  $M-O$  covalent electron pair numbers  $n_{M-O}$  in binary nitrate molten salts: (a)  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$ ; (b)  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$ ; (c)  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$ .

$n_{M-O}$  呈现显著协同变化规律, 其理论液相线与文献实验曲线 [12,13] 高度吻合. 研究表明, 共晶点组分呈现体系液相线和共价电子对数的最小值, 在共晶点左右两侧分别呈现液相线和共价电子对数的单调递减与递增特征. 这种液相线与  $M-O$  键共价电子对数的严格同步变化趋势, 揭示了  $M-O$  键电子结构对二元硝酸盐液相线的调控作用.

### 3.3 二元硝酸熔盐的其他物理性能

在实际应用中, 单元硝酸熔盐的综合性能常常难以满足储能、储热的要求, 一般采用二元硝酸熔盐来弥补单元熔盐的性能缺陷. 本节将利用热力学模型, 对二元硝酸熔盐的黏度 [44–48]、电导率 [44,49,50] 和热导率 [51–53] 进行理论预测, 将结果归一化处理分析, 筛选出综合性能优异的二元硝酸熔盐.

黏度是硝酸熔盐作为储热、储能介质的重要性质之一. 基于黏度计算模型, 对三种二元硝酸熔盐体系的黏度进行了计算. 其中单质  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  的黏度来源于实验值 [54–56], 结果如图 5 所示.  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  和  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  体系的黏度都随着  $x$  的增大而降低.  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$  体系的黏度随  $x$  的增大而升高.  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  的黏度为 2.4510—2.9319 mPa·s,  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  的黏度为 2.7389—2.9944 mPa·s,  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$  的黏度为 2.4844—2.7022 mPa·s.

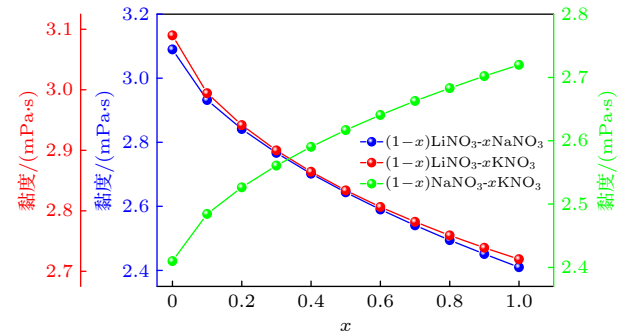


图 5  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  的黏度  
Fig. 5. Viscosity of  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  systems.

电导率、热导率同样是硝酸熔盐的重要物理性质. 由补充材料表 S17 (online) 拟合公式 [44,57] 可获取  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  的电导率和热导率数据. 利用计算模型, 对 3 种二元硝酸熔盐体系电导率和热导率进行了计算, 结果如图 6 所示. 3 种体系的电导率和热导率呈现相同的变化趋势, 均随着第 2

组元含量的增大呈现下降的趋势. 其中,  $\text{KNO}_3$  作为第二组元时, 显著降低了二元体系的电导率和热导率.  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{NaNO}_3$  的电导率为  $1.1779\text{--}1.3189\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.5249\text{--}0.5663\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $(1-x)\text{LiNO}_3-x\text{KNO}_3$  的电导率为  $0.7366\text{--}1.2699\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.3994\text{--}0.5524\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $(1-x)\text{NaNO}_3-x\text{KNO}_3$  的电导率为  $0.7190\text{--}1.1112\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.3942\text{--}0.5058\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

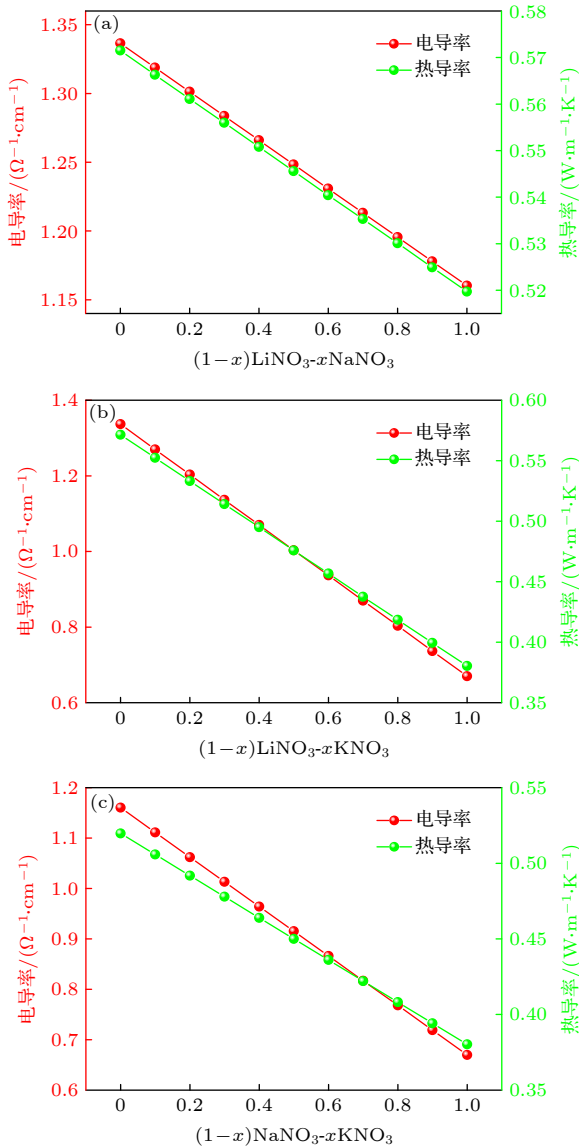


图6 二元硝酸熔盐体系的电导率和热导率 (a)  $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3$ ; (b)  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ ; (c)  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$   
Fig. 6. Electrical and thermal conductivities of binary nitrate molten salts: (a)  $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3$ ; (b)  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ ; (c)  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ .

将黏度、热导率、电导率的数据进行归一化处理, 绘制雷达图, 如图7所示. 结合液相线对比分析可得:  $0.5\text{LiNO}_3\text{--}0.5\text{NaNO}_3$  的理论熔点为  $441.20\ \text{K}$ ,

黏度为  $2.6436\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 电导率为  $1.2484\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.5456\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $0.5\text{LiNO}_3\text{--}0.5\text{KNO}_3$  的理论熔点为  $420.87\ \text{K}$ , 黏度为  $2.8337\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 电导率为  $1.0033\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.4759\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $0.6\text{NaNO}_3\text{--}0.4\text{KNO}_3$  的理论熔点为  $467.17\ \text{K}$ , 黏度为  $2.5904\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 电导率为  $0.9642\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 热导率为  $0.4639\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 这3种成分具有较低的液化温度, 较低的黏度、较高的电导率和热导率, 综合性能更佳, 更适合用于储热材料.

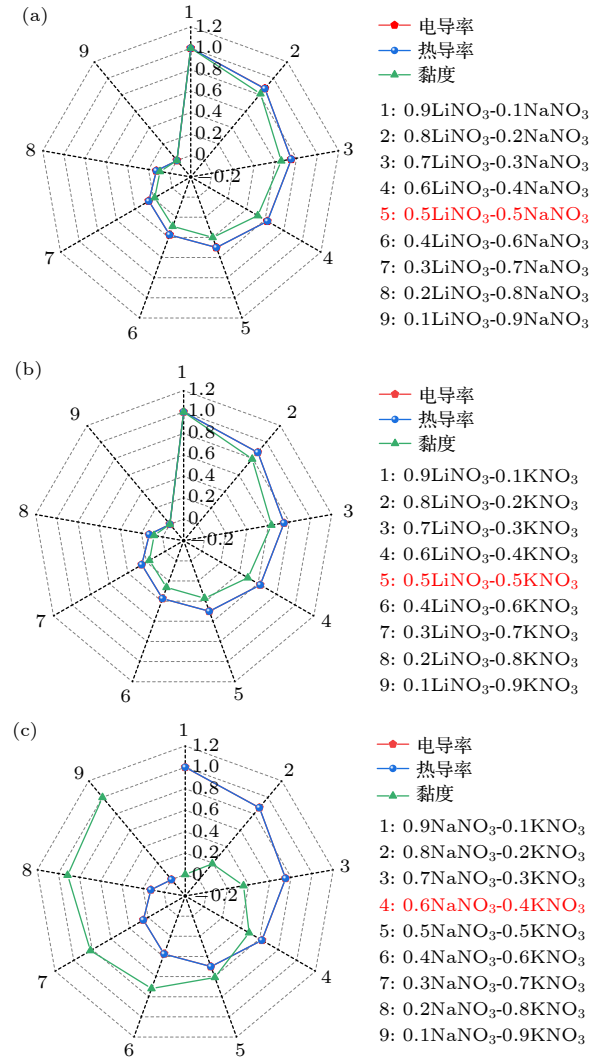


图7 黏度、电导率和热导率关系图 (a)  $(1-x)\text{LiNO}_3\text{--}x\text{NaNO}_3$ ; (b)  $(1-x)\text{LiNO}_3\text{--}x\text{KNO}_3$ ; (c)  $(1-x)\text{NaNO}_3\text{--}x\text{KNO}_3$   
Fig. 7. Correlation diagram of viscosity, electrical conductivity, and thermal conductivity for binary nitrate molten salts: (a)  $(1-x)\text{LiNO}_3\text{--}x\text{NaNO}_3$ ; (b)  $(1-x)\text{LiNO}_3\text{--}x\text{KNO}_3$ ; (c)  $(1-x)\text{NaNO}_3\text{--}x\text{KNO}_3$  systems.

## 4 结论

本研究通过固体与分子经验电子理论系统揭

示了硝酸盐的价电子结构与其物理性能的内在关联. 结果表明, 单元硝酸盐的结合能与价电子呈正相关, 熔点主要由  $M-O$  键 ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 的价电子对数决定, 其数量与熔点呈显著正相关. 在二元共晶体系中, 液化温度与最强键  $M-O$  键的价电子对数呈正相关. 二元共晶体系的稳定性降低导致共价电子对数减少, 液化温度较单元硝酸盐显著下降, 其理论预测值与实验值吻合良好. 通过综合评估黏度、电导率和热导率物性参数, 筛选出  $0.5\text{LiNO}_3-0.5\text{NaNO}_3$ ,  $0.5\text{LiNO}_3-0.5\text{KNO}_3$ ,  $0.6\text{NaNO}_3-0.4\text{KNO}_3$  优质配比的二元硝酸盐, 其低液化温度与高效电热传输性能的平衡为储热材料的设计提供了优选方案. 该研究从电子结构层面阐明了硝酸盐体系的性能调控机制, 为二元硝酸熔盐的组分优化提供了理论依据.

## 参考文献

- [1] Xu D, Yu C L, Li F, Yang Y, Li B L, Lu L, Lin Y C 2024 *Mater. Rep.* **38** 33 (in Chinese) [许丹, 于彩莲, 李芬, 杨莹, 李博琳, 芦柳, 蔺宇晨 2024 *材料导报* **38** 33]
- [2] Zhang H T, Zhao Y J, Zhang P, Shi L J, Li J L, Kang W Q, Huang P J, Wang M 2015 *Mater. Rep.* **29** 54 (in Chinese) [张宏韬, 赵有璟, 张萍, 时历杰, 李锦丽, 康为清, 黄培锦, 王敏 2015 *材料导报* **29** 54]
- [3] Chen D, Lv H K, Ling L W, Lai Z Y, Xiao G, Zhu P W 2024 *Acta Energ. Sol. Sin.* **45** 432 (in Chinese) [陈冬, 吕洪坤, 丁历威, 来振亚, 肖刚, 祝培旺 2024 *太阳能学报* **45** 432]
- [4] Fan G, Song J, Gong X Y, Fu Z J, Zhang J G, Dai Y P 2024 *Acta Energ. Sol. Sin.* **45** 590 (in Chinese) [范刚, 宋健, 宫啸宇, 傅子隽, 张嘉耕, 戴义平 2024 *太阳能学报* **45** 590]
- [5] Bajaj I, Peng X, Maravelias C T 2024 *RSC Sustain.* **2** 943
- [6] Sun H, Su X Z, Zhang P, Wang J Q 2017 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **29** 282 (in Chinese) [孙华, 苏兴治, 张鹏, 王建强 2017 *腐蚀科学与防护技术* **29** 282]
- [7] Yao Y, Ding J, Liu S, Wei X, Wang W, Lu J 2023 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **256** 112333
- [8] Erdemir D, Ozbekler A, Altuntop N 2022 *Solar Energy* **239** 294
- [9] Wang T, Mantha D, Reddy R G 2012 *Sol. Mat.* **100** 162
- [10] Kramer C M, Wilson C J 1980 *Thermochim. Acta* **42** 253
- [11] Greis O, Bahamdan K M, Uwais B M 1985 *Thermochim. Acta* **86** 343
- [12] Maeso M J, Largo J 1993 *Thermochim. Acta* **223** 145
- [13] Zang X J, Tian J, Xu K C, Gao Y C 2003 *J. Phase Equilib.* **24** 441
- [14] Chen J, Zeng D W, Li D D, Wang J T, Han H J, Guo L J 2015 *Inorg. Chem. Ind.* **47** 38 (in Chinese) [陈静, 曾德文, 李东东, 王军涛, 韩海军, 郭立江 2015 *无机盐工业* **47** 38]
- [15] Mochinaga J, Ohtani H, Igarashi K 1981 *Bunseki Kagaku* **49** 19
- [16] Bonk A, Braun M, Bauer T 2022 *Sol. Energy* **231** 1061
- [17] Zhong Y, Wang M, Wang H Y, Yuan J S 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **230** 111148
- [18] Li X 2019 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics) [李想 2019 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海应用物理研究所)]
- [19] Luo H H, Shen Q, Lin J G, Zhang Y M, Xu Y K 2020 *Energ. Storage Sci. Technol.* **9** 1755 (in Chinese) [罗海华, 沈强, 林俊光, 张艳梅, 徐云柯 2020 *储能科学与技术* **9** 1755]
- [20] Wang X Z, Guo Y Q, Li B Y, Feng Y C, Tang W 2025 *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **165** 116124
- [21] Yang Z Y, Guo Y Q, Zhang X P, Tang W, Li B Y, Feng Y C 2024 *J. Energy Storage* **91** 111963
- [22] Lv M Z, Xu B, Cai L C, Jia F, Yuan X D 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 013101
- [23] Li B, Zheng Y, Shao X, Jiang Z Y, Zhang X, Wang W W, Lu J, Li Y F 2023 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **112** 106162
- [24] Fu B Q, Liu W, Li Z L 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8511
- [25] Fu B Q, Liu W, Li Z L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6899
- [26] Li S, Ma C L, Hou X H, Wang H L, Shi C X, Guo R, Zhou Y 2022 *J. Alloys Compd.* **907** 164409
- [27] Yin L H, Guo Y Q, Guo X P 2022 *Inorg. Chem.* **61** 2402
- [28] Feng Y C, Guo Y Q, Yao Y, Liu W, Li B Y, Yin L H, Wang T 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 21328
- [29] Wang T, Guo Y Q, Wang C 2021 *Chin. Phys. B* **30** 043101
- [30] Guo Y Q, Su T, Zhang J, Wang X Q, Chen Y, Zhao X 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 5361
- [31] Li B Y, Guo Y Q, Yang Z Y, Wang X Z, Feng Y C, Tang W, Peng S Q, Su T 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 25819
- [32] Zhang X P, Yang Z Y, Tang W, Li B Y, Feng Y C, Zhao X, Guo Y Q, Li B R 2024 *Ordn. Mater. Sci. Eng.* **1** 11 (in Chinese) [张晓鹏, 杨震宇, 唐玮, 李博洋, 冯奕晨, 赵兴, 郭永权, 李宝让 2024 *兵器材料科学与工程* **1** 11]
- [33] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, Zhang X H, Tao K 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 9
- [34] Yu R H 1978 *Sci. Bull* **23** 217
- [35] Rao C, Prakash B, Natarajan M 1975 *Crystal Structure Transformations in Inorganic Nitrites Nitrates and Carbonates* (1st Ed.) (Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office) p3
- [36] Benages-Vilau R, Calvet T, Cuevas-Diarte M A 2014 *Crystallogr. Rev.* **20** 25
- [37] Zachariasen W H 1929 *GFF* **51** 123
- [38] Gonschorek G, Weitzel H, Mische G, Fuess H, Schmahl W W 2000 *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **215** 752
- [39] Solbakk J K, Strømme K O, Rasmussen S E, Smidsrød O, Lindberg A A, Jansen G, Lamm B, Samuelsson B 1969 *Acta Chem. Scand.* **23** 20
- [40] Schiebel P, Altenburger W, Hoser A, Prandl W, Hiller W 1990 *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **190** 63
- [41] Predel F, Predel B 2016 *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys* (Volume 12D) (Berlin: Springer) p1
- [42] Kittel, C 2004 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (New York: John Wiley & Sons) p1
- [43] Mohammad M B, Cadusch P, Brooks G A, Rhamdhani M A 2018 *Metall. Mater. Trans. B* **49** 3580
- [44] Janz G J 1968 *Molten Salts* **1** 139
- [45] Abe Y, Kosugiyama O, Nagashima A 1981 *J. Nucl. Mater.* **99** 173
- [46] Wakao M, Minami K, Nagashima A 1991 *Int. J. Thermophys.* **12** 223
- [47] Sato Y, Fukasawa M, Yamamura T 1997 *Int. J. Thermophys.* **18** 1123
- [48] Bloomfield V A, Dewan R 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 3113
- [49] Fujiwara S, Inaba M, Tasaka A 2010 *J. Power Sources* **195** 7691

- [50] Fujiwara S, Inaba M, Tasaka A 2011 *J. Power Sources* **196** 4012
- [51] Gheribi A E, Torres J A, Chartrand P 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **126** 11
- [52] Li Y Y, Xu X K, Wang X X, Li P W, Hao Q, Xiao B 2017 *Sol. Energy* **152** 57
- [53] Hossain M Z, Kassae M H, Jeter S, Teja A S 2014 *Int. J. Thermophys.* **35** 246
- [54] Hu C X 2018 *M. S. Thesis* (Beijing: Beijing University of Technology) [胡春旭 2018 硕士学位论文 (北京: 北京工业大学)]
- [55] Murgulescu I G, Zuca S 1969 *Electrochim. Acta* **14** 519
- [56] Murgulescu I G, Zuca S 1966 *Electrochim. Acta* **11** 1383
- [57] Stern K H 1972 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 747

## Analysis of correlation between valence electron structures and properties of nitrates based on empirical electron theory of solids and molecules\*

KONG Haitao    ZHANG Xiaopeng    TANG Wei    ZHAO Xing  
 YANG Zhenyu    GUO Yongquan<sup>†</sup>    LI Baorang<sup>‡</sup>

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

( Received 12 June 2025; revised manuscript received 24 August 2025 )

### Abstract

Nitrate molten salt is widely used as an efficient thermal storage material for improving concentrated solar power (CSP) technology, which is due to their many excellent properties such as thermal stability, high energy density, low viscosity and liquefaction temperature. However, it is not convenient to measure the performance of nitrate for a long time in a high temperature molten state, which can cause the storage containers made of stainless steel to be corroded by nitrate salt. Simulations also face huge challenges in optimizing the performance of nitrate molten salts, with models being complex and calculation time being long. In this study, an empirical electron theory (EET) of solids and molecules is used to investigate the valence electron structure, cohesive energy, and melting points of  $MNO_3$  ( $M = Li, Na, K$ ) and their decomposition byproducts (nitrites) systematically for revealing the mechanisms of these properties. The calculated bond lengths, cohesive energy, and melting points of nitrate molten salt are in agreement with their corresponding measurements. This study reveals the strong dependence of physical properties on the valence electron structure. The bonding strength and ability strongly depend on the covalent electron pairs  $n_\alpha$ . The cohesive energy exhibits a positive correlation with the number of valence electrons  $n_c$ . The melting mechanism originates from the melting-broken  $M-O$  ( $M = Li, Na, K$ ) bond by the vibrating of thermal phonon at melting temperature. It is suggested that the atomic cluster of  $NO_3$  is still stabilized in the melting process. In binary nitrate molten-salts, the calculated liquidus lines match the measured ones in their binary phase diagrams well. The liquid temperatures show significant positive correlation with the weighted average number of covalent electron pairs ( $n_{M-O}$ ) on  $M-O$  bond. The thermodynamic simulation models are used systematically to predict the viscosity, electrical conductivity, and thermal conductivity of the binary nitrate molten-salts. Based on the calculations of EET and thermodynamic simulations, the composition of binary nitrate molten salts is optimized as  $0.5LiNO_3-0.5NaNO_3$ ,  $0.5LiNO_3-0.5KNO_3$ , and  $0.6NaNO_3-0.4KNO_3$ , which are considered as good candidates for advanced molten salts with high thermal conductivity, high electrical conductivity, low viscosity, and low liquefaction temperature.

**Keywords:** nitrates, valence electron structure, melting point, cohesive energy

**PACS:** 61.66.Fn, 64.70.D-, 61.50.Lt, 71.15.Ap

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250755

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250755

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFB2405202).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yqguo@ncepu.edu.cn](mailto:yqguo@ncepu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [libr@ncepu.edu.cn](mailto:libr@ncepu.edu.cn)

应用固体与分子经验电子理论分析硝酸盐的价电子结构与性能的关联性

孔海涛 张晓鹏 唐玮 赵兴 杨震宇 郭永权 李宝让

**Analysis of correlation between valence electron structures and properties of nitrates based on empirical electron theory of solids and molecules**

KONG Haitao ZHANG Xiaopeng TANG Wei ZHAO Xing YANG Zhenyu GUO Yongquan LI Baorang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 216101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250755

CSTR: 32037.14.aps.74.20250755

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250755>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

NalSb–Pb–Sn液态金属电池电极的价电子结构与热–电性能计算

Calculation of thermic and electric properties and valence electron structure for metallic electrodes of NalSb–Pb–Sn liquid metal battery

物理学报. 2021, 70(8): 083101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201624>

介孔尺度及结构对混合硝酸盐热输运特性的影响

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate

物理学报. 2022, 71(3): 030503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211276>

超重元素Og( $Z = 118$ )及其同主族元素的电离能和价电子轨道束缚能

Ionization energy and valence electron orbital binding energy of superheavy element Og( $Z = 118$ ) and its homologs

物理学报. 2022, 71(21): 213201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220813>

含碳三原子分子结构与电子亲和能的计算

Computational study on structure and electron affinities of carbon-containing triatomic molecules

物理学报. 2024, 73(10): 103102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231871>

CaSH分子高精度电子结构计算及用于激光制冷目标分子的理论分析

High-precision electron structure calculation of CaSH molecules and theoretical analysis of its application to laser-cooled target molecules

物理学报. 2024, 73(2): 023301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230742>

亚稳相钙钛矿稀土镍酸盐薄膜材料的可控生长与电子相变性质

Controllable growth and electronic phase transitions for metastable perovskite rare-earth nickelate films

物理学报. 2024, 73(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240584>