

# 國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

奈米熔鹽之比熱

Specific Heat of Molten Salt Embedded with NanoParticles

研究生：黃建勳

指導教授：呂明璋 博士

中華民國一百零一年七月

# 奈米熔鹽之比熱

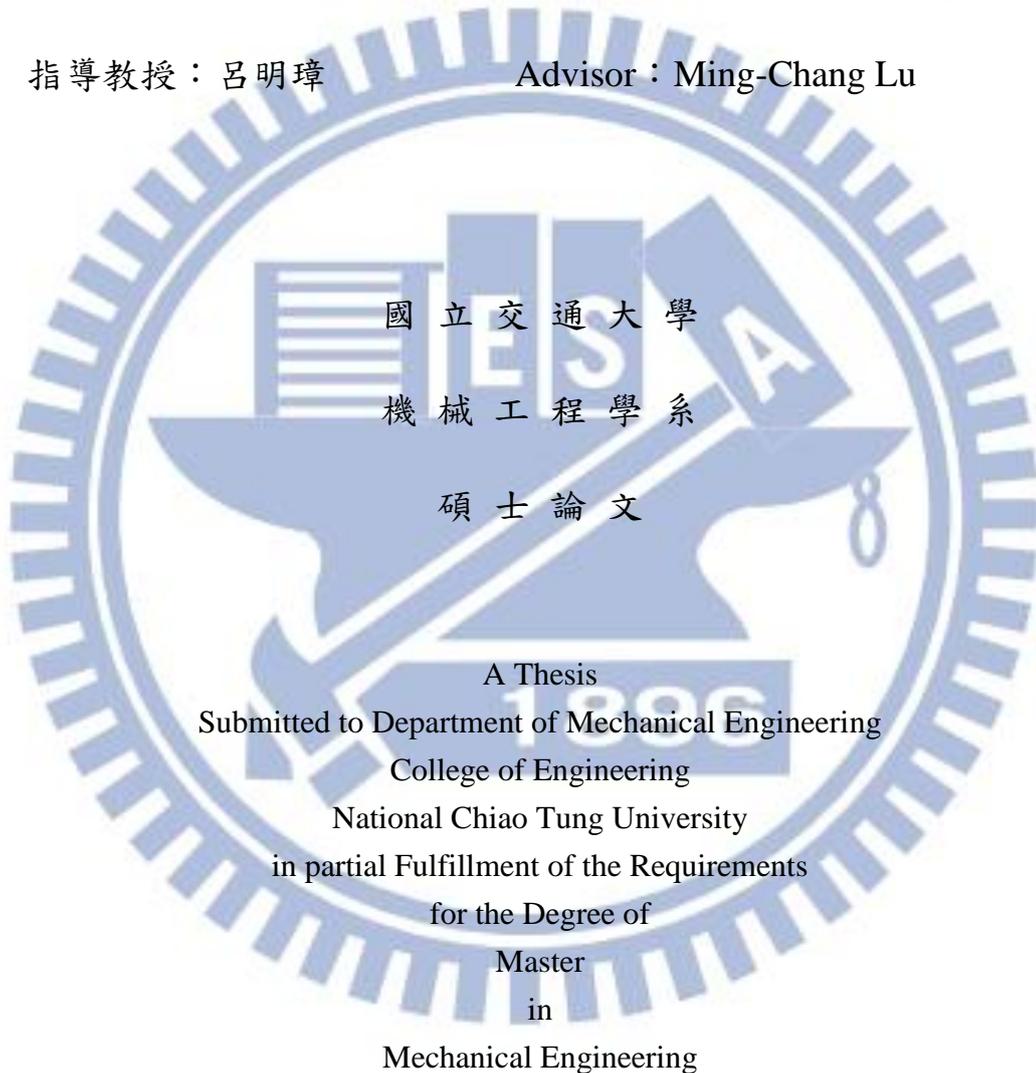
## Specific Heat of Molten Salt Embedded with NanoParticles

研究生：黃建勳

Student : Chien-Hsun Huang

指導教授：呂明璋

Advisor : Ming-Chang Lu



July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# 奈米熔鹽之比熱

研究生：黃建勳

指導教授：呂明璋

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 中文摘要

熔鹽(molten salt)目前被廣泛的應用於太陽能發電廠，而太陽能發電廠的儲熱能力受限於熔鹽的比熱值，因此熔鹽的比熱值為一非常重要的熱性質。本研究探討加入氧化鋁奈米粒子於熔鹽後(以下簡稱奈米熔鹽)，其奈米熔鹽濃度與奈米粒子尺寸對比熱所造成的影響。本研究使用了 13 nm 和 90 nm 的氧化鋁奈米粒子，分別調配 1.1 %、3.3 %、5.4 % 等不同體積百分濃度之奈米熔鹽來比較。實驗結果發現奈米熔鹽的比熱隨著體積百分濃度上升而下降，同時在相同體積百分濃度下，90 nm 之奈米熔鹽所得之比熱高於 13 nm 之奈米熔鹽。此外，發現實驗結果與現有的理論所預測之比熱不符，因此本研究提出一新的理論模型，此理論模型考慮奈米粒子的表面薄膜層對比熱之影響，根據此新理論模型所得之比熱預測值，更能準確的解釋實驗結果。

# **Specific Heat of Molten Salt Embedded with NanoParticles**

**Student : Chien-Hsun Huang**

**Advisor : Ming-Chang Lu**

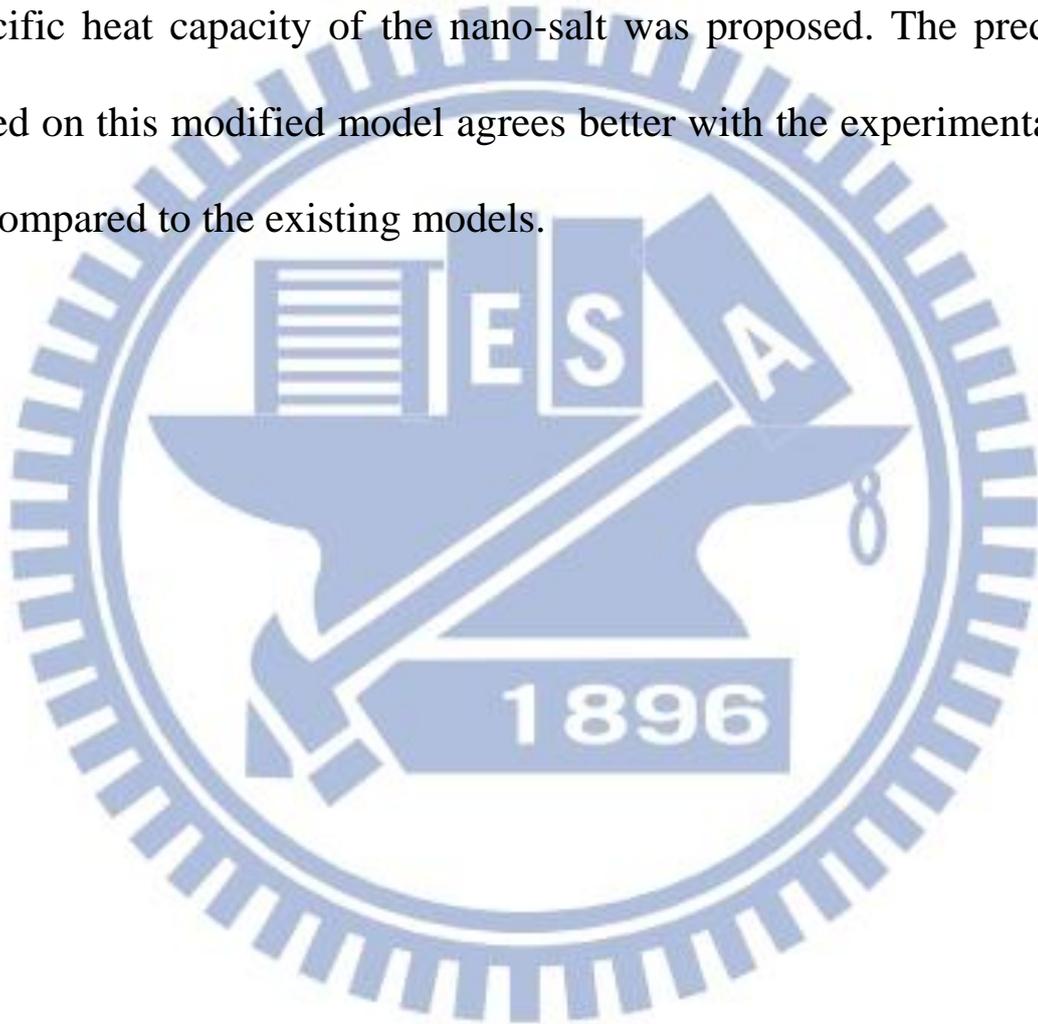
**Department of Mechanical Engineering**

**National Chiao Tung University**

## **Abstract**

Molten salts are extensively used as a thermal energy storage material in solar-thermal power plants nowadays. The energy storage capacity of a solar-thermal power plant is restricted by the specific heat capacity of the molten salt. In this work, the effect of concentration and size of the nanoparticles on the specific heat capacity of the molten salt embedded with the nanoparticles (named as nano-salt) was studied. The nano-salts having alumina nanoparticles of two different sizes (13 nm and 90 nm) and three volume concentrations (1.1 %、3.3 % and 5.4 %) were synthesized. Experimental results show that the specific heat capacity of the nano-salt decreases as the volume concentration increases. Meanwhile, the nano-salts doped with 90 nm alumina nanopartilces have a larger

specific heat capacity than that of nano-salts doped with 13 nm alumina nanoparticles. In addition, the predictions from the current existing models have a large difference from the experimental data. Thus, a modified model considering the nanolayer effect on the specific heat capacity of the nano-salt was proposed. The prediction based on this modified model agrees better with the experimental data as compared to the existing models.



## 致謝

本論文承蒙指導教授呂明璋博士指導得以完成，兩年碩士期間，老師給予本人許多寶貴的建議與經驗傳授，使得此論文能夠順利的完成，除了表達由衷的感謝之外，也希望能將這些經驗傳承於學弟，讓本研究未來能有更深入探討。

另外也承清華大學闕郁倫教授、工研院綠能所杜成偉博士、吳世國博士對本論文提供寶貴的建言，使得本論文能夠臻完整，並且也感謝研究所期間所認識的同學、學弟，在本人遭遇瓶頸時，能夠適時的伸出援手，讓本人能夠順利的從難題中找出答案。

最後，特別感謝父母的二十多年來的養育之恩，並在經濟與心靈上提供重要的援助，讓本人能夠更無後顧之憂，全心全意專注於論文的研究上，在此獻上由衷的感謝。

# 目錄

中文摘要.....	I
ABSTRACT .....	II
致謝 .....	IV
目錄 .....	V
圖目錄 .....	VI
符號說明.....	VII
1. 緒論.....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 文獻回顧.....	3
2. 奈米熔鹽配製與實驗結果.....	9
2-1 奈米熔鹽配製與量測.....	9
2-2 實驗結果.....	10
3. 理論模型 .....	18
4. 結論.....	23
參考文獻.....	24

## 圖目錄

圖 1-1 塔型發電廠.....	6
圖 1-2 槽型發電廠.....	7
圖 1-3 碟型發電廠.....	8
圖 2-1 實驗設備.....	12
圖 2-2 奈米熔鹽製程步驟 .....	13
圖 2-3 奈米氧化鋁之 SEM 圖 .....	14
圖 2-4 各濃度之奈米熔鹽 SEM、OM、EDS 圖 .....	15
圖 2-5 比熱隨濃度變化.....	16
圖 2-6 熱差分析儀(TA Instrumen Q20) .....	17
圖 2-7 熱差分析儀(先馳科技 7020).....	17
圖 3-1 奈米粒子、奈米熔鹽比熱值組圖 .....	21
圖 3-2 比熱隨濃度變化.....	22

## 符號說明

$W_{\text{salt}}$  熔鹽的重量

$W_{\text{np}}$  奈米粒子的重量

$W_{\text{layer}}$  奈米粒子表面薄膜的重量

$W_{\text{nf}}$  奈米熔鹽的重量

$\rho_f$  溶液的密度

$\rho_{\text{salt}}$  熔鹽的密度

$\rho_{\text{np}}$  奈米粒子的密度

$\rho_{\text{layer}}$  奈米粒子表面薄膜的密度

$\rho_{\text{nf}}$  奈米熔鹽的密度

$C_{p,\text{salt}}$  熔鹽的比熱

$C_{p,\text{np}}$  奈米粒子的比熱

$C_{p,\text{layer}}$  奈米粒子表面薄膜的比熱

$C_{p,\text{nf}}$  奈米熔鹽的比熱

# 1. 緒論

## 1-1 前言

因為石油能源的枯竭，以及全球暖化的因素下，再生能源已經成為熱門的一個話題。再生能源包括太陽能、風力、潮汐等等，其中又以太陽能取得最容易，並且用之不竭。據統計，地表每平方公尺，地球土地每日平均接收14.5 MJ的太陽輻射，台電[1]公布台灣每日平均用電量約為5.3億度，以台灣土地每日可接收約53.941 PJ (PJ為 $10^{15}$ 焦耳) 的太陽輻射來看，約為台灣每日平均用電量的28.3倍，換句話說，如果能夠善用太陽能的優點，將可以減輕對其它能源的依賴，也可以減少對地球環境的汙染。

太陽熱能發電廠，可將太陽光轉換為熱能儲存，並於需要的時候再轉換為電能，因此較不受限於日夜與氣候的影響。由於太陽能為一種低能量密度的能源，因此加熱工作流體的方法是利用多面鏡子作為聚光裝置來集中能源至工作流體上，而目前依照聚光裝置的設計和用途太陽能發電廠可分為以下三種[2]：(1)塔型發電廠(如圖 1-1)；(2)槽形發電廠(如圖 1-2)；(3)碟形發電廠(如圖 1-3)：

### (1) 塔型發電廠：

塔型發電廠需要使用大範圍的面積來建置集熱場，集熱場由上千面鏡子排列而成，並將太陽能集中反射至集熱場中央的塔頂的熱吸收器上，熱吸

收器藉由太陽熱能加熱工作流體至適當溫度後，再將工作流體輸送至熱槽儲存，當需要使用電力的時候，再將工作流體由熱槽輸送至渦輪機來發電，最後再將冷卻的工作流體輸送至冷槽儲存並供給下一個循環使用。

由於地球自轉和公轉的原因，會造成太陽照射地球角度的改變，因此反射鏡上會加裝“追日裝置”，此裝置可隨太陽位置自動調整反射鏡角度，讓熱吸收器得到更多的能量。

## (2) 槽型發電廠:

槽形發電廠利用拋物鏡的光學原理，將收集到的熱能反射至拋物線焦點上的熱收集管上，熱收集管再將熱能傳送給內部的工作流體，由於此系統的焦點和拋物鏡關係可視為二維系統，所以此架構的熱收集管需做成南北向，而拋物鏡亦需設計一單軸東西向轉動的機構來追縱太陽位置。工作流體在熱接收器內被加熱至適當溫度後會被輸送至熱槽儲存，當需要供電時再輸送至渦輪機發電，冷卻後的流體再被送至冷槽儲存以供給下一個循環使用。

## (3) 碟型發電廠:

相較於塔型與槽形發電廠，碟形發電廠屬於較小型的發電設備。此發電設備是由一大型拋物鏡將熱能集中至焦點的熱接收器上，並搭配史特靈熱機來發電，由於史特靈熱機發電效率比朗肯熱機還要高，因此熱效率較塔型和槽形發電廠還要高。此種系統的常見的規格為25kW~40kW，不過由於

此系統追蹤焦點和拋物線需視為一三維系統，因此需設計一雙軸轉動機構來控制拋物鏡來追蹤太陽的位置。

目前大型太陽熱能發電廠可分為槽式和塔式，而塔式為目前較新型的發電廠，因此本研究以塔型發電廠為主要研究對象。但兩者之太陽能轉換效率並不高，其主要原因有幾個：(1)儲存槽的熱散失，並且儲存時間越久，將會損失越多能量；(2)障礙物、天候、太陽光照射角度以及散射等問題造成反射鏡無法有效率的將熱能傳送熱接收器；(3)朗肯循環效率不高，大約30~40%。

目前太陽能發電廠熱所使用的工作流體為熔鹽(molten salt)，本研究所使用之熔鹽其成分為60 wt%硝酸鈉和40 wt%硝酸鉀，此熔鹽因具有較高的工作溫度(220~500°C)、較環保與成本低廉[3]的優點，故被廣泛應用於太陽熱能電廠[2]。

本研究主要在研究奈米粒子對熔鹽的比熱影響，奈米流體之定義為流體加入少許的奈米粒子，因此本研究之工作流體亦屬於奈米流體。雖然目前對於奈米流體之熱傳導率之增加已有一共識[5-10]，但對於奈米粒子對溶液之比熱影響目前尚無一定論[11-15]，本研究希望藉由一系列關於奈米熔鹽性質的實驗，來更加了解奈米粒子與熔鹽間的物理機制，並期待藉由這些性質，來改善熔鹽使其更適合作為太陽能發電廠之工作流體。

## 1-2 文獻回顧

Wang 等人於 2001 年[11]發現在奈米尺寸下，不同大小的氧化鋁奈米顆粒會有不一樣的比熱，而尺寸越小，比熱上升的越多。

Namburu 等人於 2007 年[12]將 20 nm 之二氧化矽奈米粒子加入去離子水和乙二醇的混合溶液內，其體積百分濃度為 0.1~10 %，其發現比熱隨著體積百分濃度增加而變低，在體積百分濃度為 10 %時其下降量達到約 12 %。

Zhou 等人於 2008 年[13]將 45 nm 氧化鋁粉末加入去離子水中，其體積百分濃度範圍為 0.1~22 %，並發現奈米流體之比熱隨著濃度增加而下降，在體積百分濃度為 22 %時，下降達約 45 %。

Zhou 等人於 2009 年[14]將 50 nm 的氧化銅加入乙二醇中，其體積百分濃度為 0.1~0.6 %，發現此奈米流體之比熱上升了 8 %。

Shin 等人於 2011 年[15]將 26 nm 之二氧化矽粉末加入碳酸鉀和碳酸鋰混合物內，濃度為 1 %，發現比熱可上升 25 %，並且發現比熱不會隨著溫度上升而變化。

由以上的文獻顯示，目前對於奈米粒子是否可增加工作流體之比熱值尚未有明確之定論，本研究將對此問題進行一系列有系統之實驗，希望能藉由探討奈米粒子與溶液間的交互作用機制更深入了解關於奈米流體之比熱值變化關係。

目前較廣泛被用來預測比熱的模型為重量百分加成理論[16]:

$$C_{p,nf} = \frac{\phi_{np}\rho_{np}C_{p,np} + \phi_f\rho_fC_{p,f}}{\phi_{np}\rho_{np} + \phi_f\rho_f} \quad (1)$$

其中  $C_{p,nf}$  為奈米熔鹽之比熱， $\phi$  為體積百分濃度， $C_{p,np}$  為奈米粒子之比熱， $C_{p,f}$  為熔鹽之比熱， $\rho_{np}$  為奈米粒子之密度， $\rho_f$  為溶液之密度。

而當奈米粒子之密度與溶液之密度非常接近時，式(1)可簡化成:

$$C_{p,nf} = \phi_{np}C_{p,np} + \phi_fC_{p,f} \quad (2)$$

式(2)即體積百分加成理論[14]。

Zhou 等人[14]，發現50 nm的氧化銅加入乙二醇中，其比熱實驗值與理論值(式(1))最大差距可達8 %; Shin 等人[15]將26 nm之二氧化矽粉末加入結晶鹽(62 vol%碳酸鋰、38vol%碳酸鉀)中之，比熱實驗值與理論值(式(1))比較最大差距可達25 %。因此可知目前式(1)並無法準確的預測出奈米溶液之比熱值。

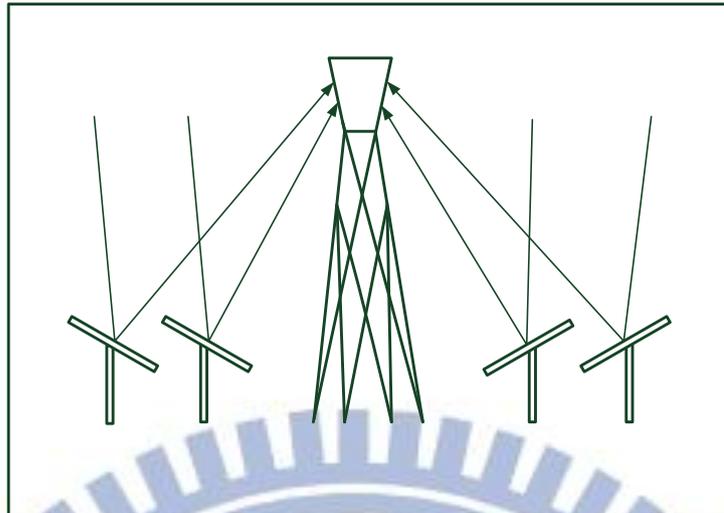


圖 1-1 塔型發電廠



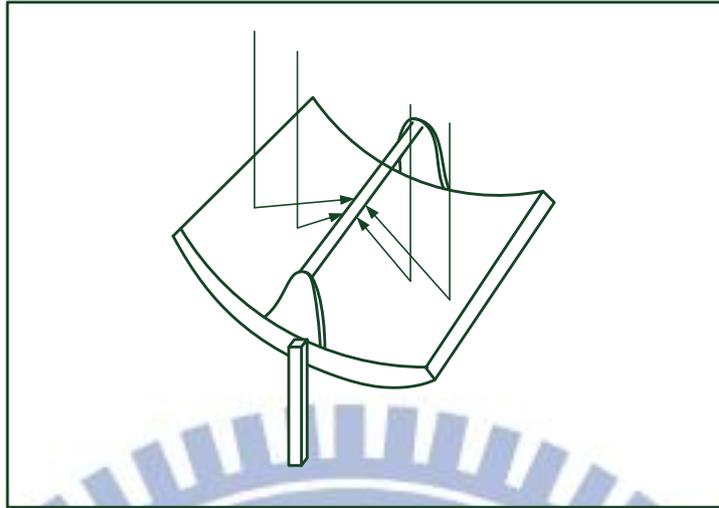


圖 1-2 槽型發電廠



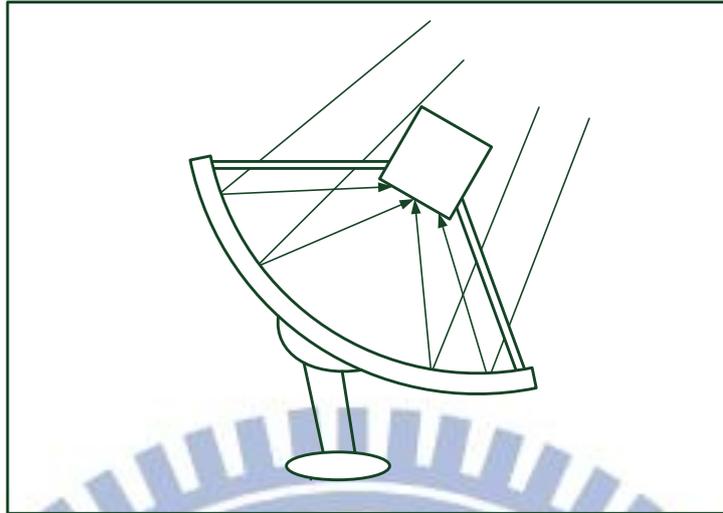


圖 1-3 碟型發電廠



## 2. 奈米熔鹽配製與實驗結果

### 2-1 奈米熔鹽配製與量測

本次實驗所用之奈米粒子為13 nm和90 nm氧化鋁奈米粒子，所用溶液為熔鹽(molten salt)。其成分為40 wt%硝酸鉀以及60 wt%硝酸鈉粉末。

奈米熔鹽配置所用到的製程設備如圖 2-1：其中(a)為電子磅秤，用以量測奈米粒子和熔鹽重量；(b)為加熱板，用以加熱奈米熔鹽以除去當中的水份；(c)超音波震盪器，震盪奈米熔鹽使奈米粒子和熔鹽能夠更完整的均勻混和；(d)高溫爐，用以融化奈米熔鹽。

奈米熔鹽的製作方法是參考 Shin等人[17]的奈米流體製作方法，其製程步驟如圖 2-2所示:(a)先將硝酸鈉60 wt%和硝酸鉀40 wt%均勻混合，然後分別調配出體積百分比1.1 %、3.3 %、5.4 %的奈米氧化鋁於熔鹽中；(b)接著加入和粉末等重的去離子水；(c)放入超音波震盪器震盪100分鐘，均勻將粒子混合；(d)放在105°C加熱板加熱12~24小時，讓水份完全蒸發；(e)接著放入300°C的高溫爐內加熱40分鐘，讓粉末完全融化混合，在液態狀態下倒於鋁箔紙上，待其完全凝固後(約五分鐘)，敲碎分裝並放入防潮箱保存。

目前所得之比熱值，部分結果是委託群測公司以熱差分析儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)量測(TA Instrument 型號 Q20[18])(如

圖 2-1)。另一部分結果是用工研院綠能所之熱差分析儀量測(先馳科技 EXSTAR 型號 7020[19])(如圖 2-7)。並由圖 2-4(c)發現群測公司量測熔鹽對溫度的平均比熱 (黑色實線)與工研院量測結果 (黑色虛線)非常接近,分別為  $1.59 \pm 0.03 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$  和  $1.60 \pm 0.01 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ , 且與 Coastal Chemical 公司 [20]的熔鹽產之比熱值  $1.55 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$  相當接近。

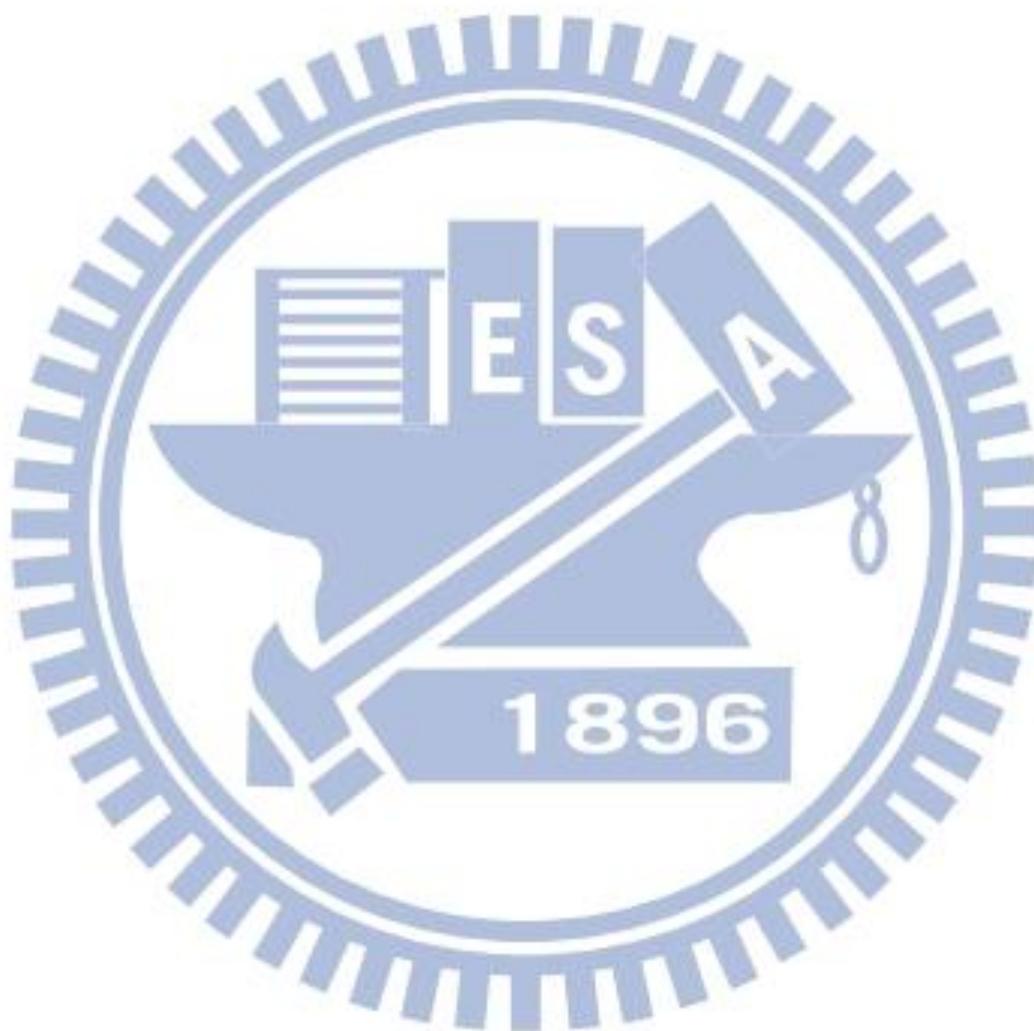
DSC儀器主要原理係將樣品置於一個可程式升溫、降溫或恆溫的加熱爐中,並通入氮氣、氧氣等環境氣體,當樣品發生蒸發、融熔、結晶等相變化時,會伴隨能量的吸放熱變化,而藉由能量隨溫度或時間的變化情形,即可判定材料的反應熱、熔點、玻璃化溫度、結晶溫度、比熱、熱穩定性、氧化安定性、交聯反應熱、及動力學分析等。

## 2-2 實驗結果

本次實驗配置了 13 nm 以及 90 nm 的氧化鋁奈米熔鹽。圖 2-3(a-b)分別為 13 nm 和 90 nm 的奈米氧化鋁。圖 2-4 為奈米熔鹽的 SEM 圖,其中(a-c)為不加入任何粒子的熔鹽;(d-f)為體積濃度 5.4 %的 13 nm 氧化鋁粒子的熔鹽;(g-h) 為體積濃度 5.4 %的 90 nm 氧化鋁粒子的熔鹽,由此兩圖中可以發現大部分的氧化鋁粒子,有發生團聚的現象,團聚粒子大小約為 1-5  $\mu\text{m}$ , 並由 EDS 驗證圖中團聚粒子確實為氧化鋁。

圖 2-5 為奈米熔鹽比熱隨奈米粒子濃度變化關係圖,其比熱值為  $290^\circ\text{C}$  到  $340^\circ\text{C}$ 之平均值,從圖 2-5 中,我們可以發現奈米熔鹽比熱隨著濃度上升

而下降，並且發現比熱實驗值與式(1)所預測之值不符。



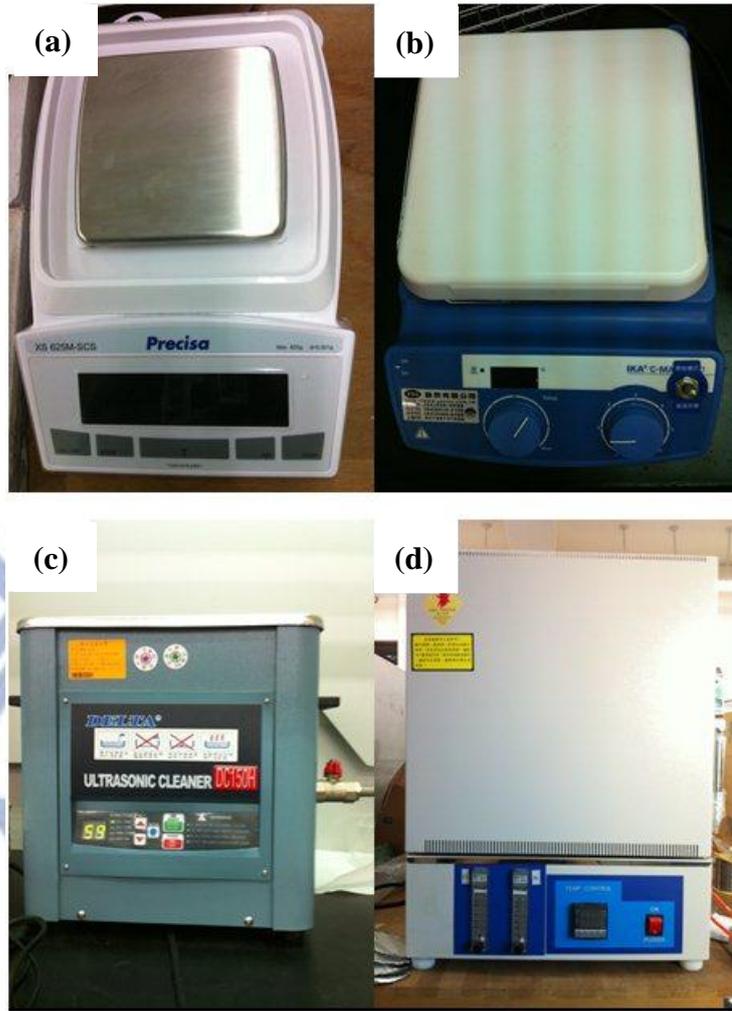


圖 2-1 實驗設備：(a)為電子磅秤；(b)為加熱板；(c)超音波震盪器；(d)為高溫爐

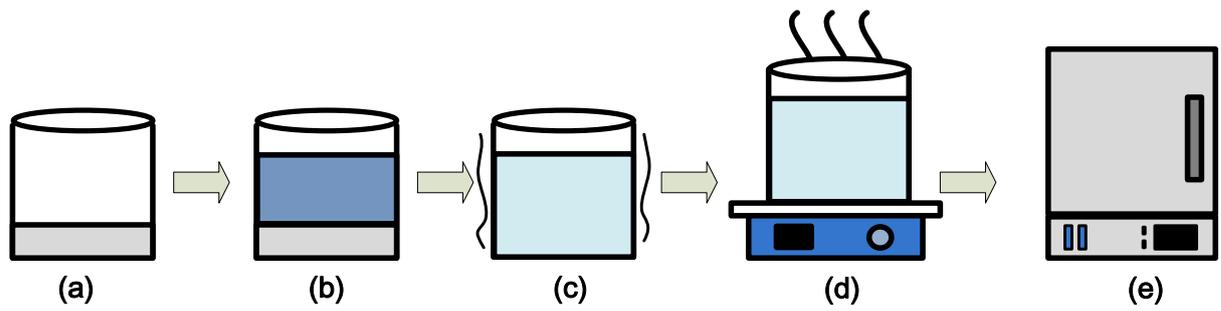


圖 2-2 奈米熔鹽製程步驟: (a)將熔鹽粉末和氧化鋁粒子均勻混合; (b)加入等重量的去離子水; (c)放入超音波震盪器 100 分鐘; (d)使用加熱板加熱至水份完全去除為止(約 12~24 小時); (e)使用高溫爐加熱 40 分鐘。



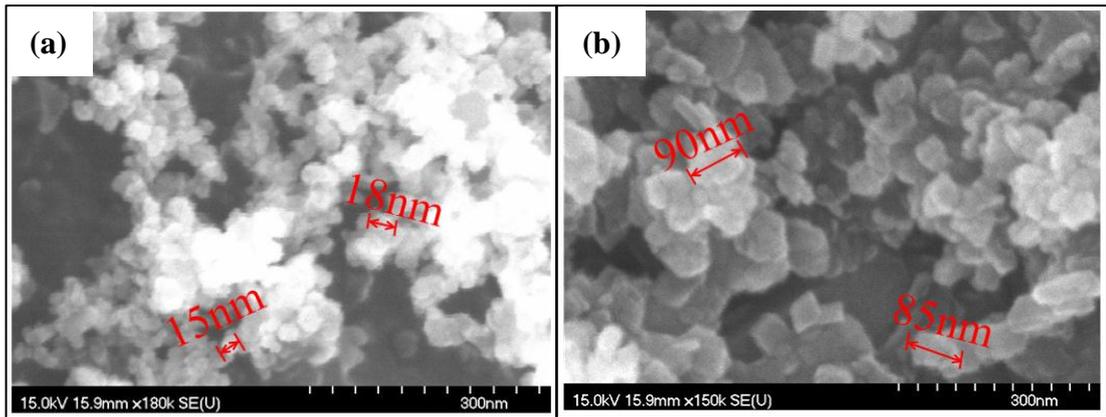


圖 2-3 奈米氧化鋁之 SEM 圖: (a)13 nm 之氧化鋁奈米粉末; (b)90 nm 之氧化鋁奈米粉末



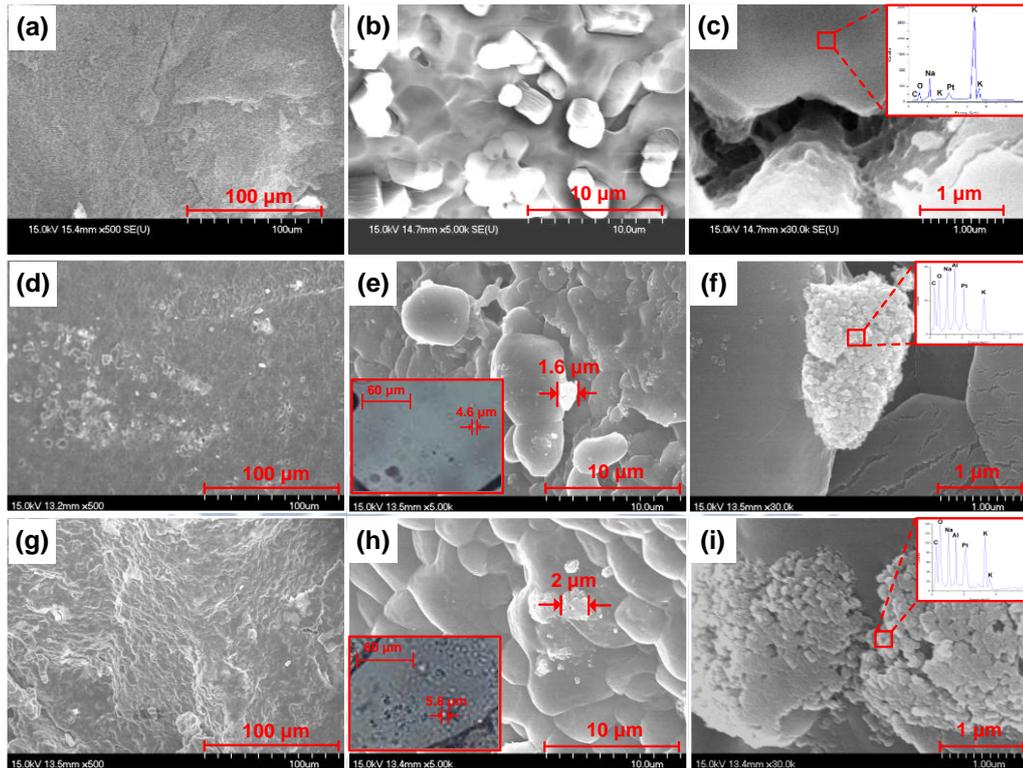


圖 2-4 各濃度之奈米熔鹽 SEM、OM、EDS 圖：(a-c)為熔鹽之 SEM 圖，倍率分別為(500 $\times$ , 5k $\times$ , 30k $\times$ ); (c)之插圖為所標區域之 EDS 圖; (d-f)為奈米熔鹽(13 nm)之 SEM 圖，倍率分別為(500 $\times$ , 5k $\times$ , 30k $\times$ ); (e)之插圖為奈米熔鹽(13 nm)於 300 $^{\circ}$ C 之 OM 圖; (f)之插圖為所標區域之 EDS 圖; (g-h)為奈米熔鹽(90 nm)之 SEM 圖，倍率分別為(500 $\times$ , 5k $\times$ , 30k $\times$ ); (h)之插圖為奈米熔鹽(90 nm)於 300 $^{\circ}$ C 之 OM 圖; (i)之插圖為所標區域之 EDS 圖

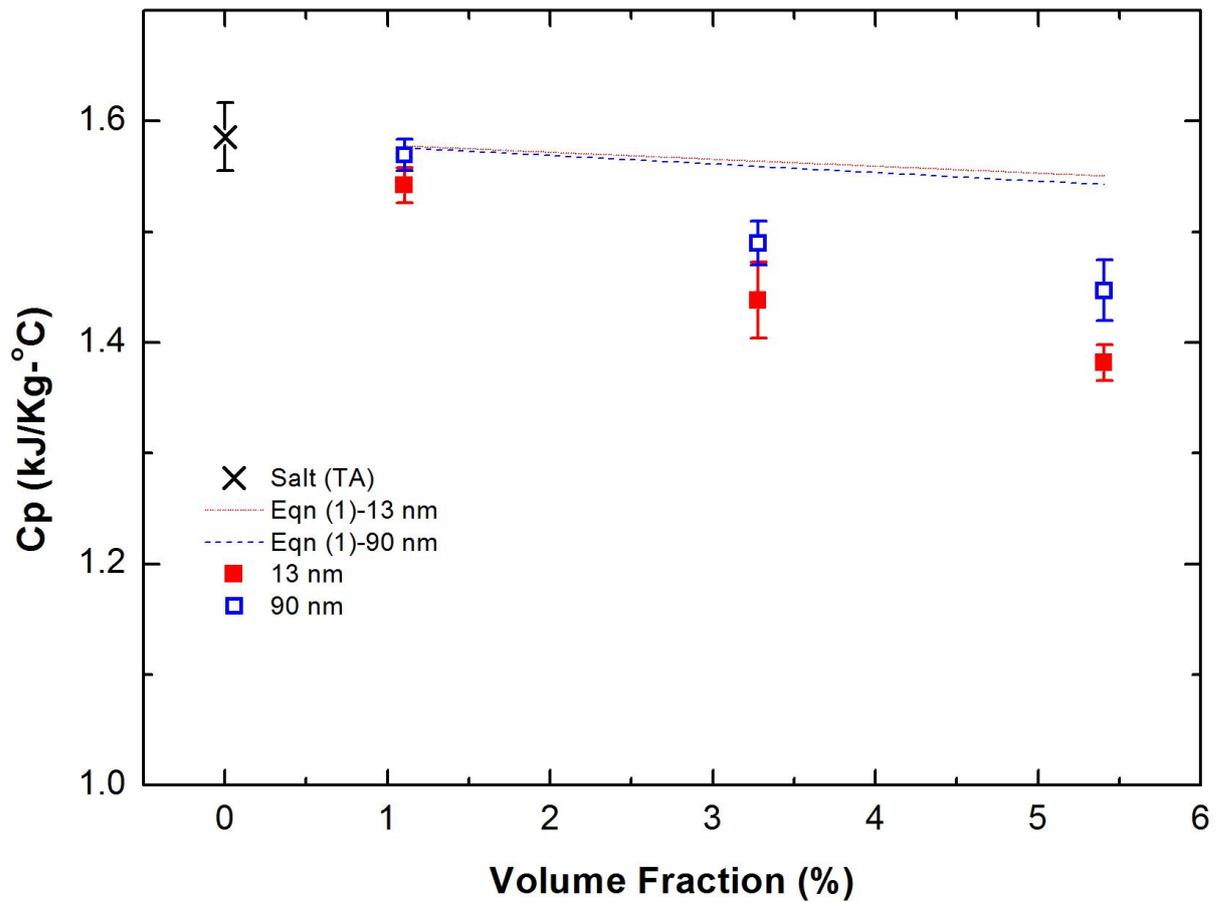


圖 2-5 比熱隨濃度變化：黑色交叉為 Salt 之比熱；紅色虛線為式(1)所預測奈米熔鹽(13 nm)之值；藍色虛線為式(1)所預測奈米熔鹽(90 nm)之值；紅色實心方形為奈米熔鹽(13 nm)之實驗值；藍色空心方形為奈米熔鹽(90 nm)之實驗值



圖 2-6 熱差分析儀(TA Instrumen Q20 [18])



圖 2-7 熱差分析儀(先馳科技 7020 [19])

### 3. 理論模型

在熱傳導理論預測分析方面，有文獻[21]指出，影響熱傳導值有三大因素：1. 布朗運動 2. 群聚效應 3. 奈米薄膜。

熱傳導值為一熱傳輸性質，所以藉由布朗運動讓粒子碰撞，將會對熱傳導值造成影響；然而比熱並非熱傳輸性質，所以我們認為布朗運動對比熱值的影響並不大。由圖 2-4，我們可以發現，奈米粒子在固態和液態下皆會有群聚效應產生，群聚的奈米粒子大小約 $1\sim 5\mu\text{m}$ ，然而由圖 3-1(b)和圖 3-1(c) 我們可以發現在固態情況下，奈米熔鹽的比熱非常接近於熔鹽；而在液態情況下，奈米熔鹽的比熱卻與熔鹽有段落差，因此我們認為，群聚效應也並非影響奈米溶液比熱之主因。

奈米粒子在溶液中表面會形成一層薄膜，而考慮此薄膜的影響後，理論預測的奈米流體的熱傳導值將更趨近於實驗值[22][23]，所以可以發現薄膜對於熱傳導值是有貢獻的。然而目前有關於比熱的理論分析相較於熱傳導理論分析少很多，但我們認為在粒子表面之奈米薄膜同樣會影響溶液之比熱值，應用加成原理，我們由熱平衡方程式提出一理論模型：

$$W_{nf} \cdot C_{p,nf} = C_{p,np} \cdot W_{np} + C_{p,layer} \cdot W_{layer} + C_{p,salt} \cdot (W_{salt} - W_{layer}) \quad (1)$$

其中 $C_{p,nf}$ 為奈米熔鹽之比熱， $C_{p,np}$ 為奈子之比熱， $C_{p,layer}$ 為奈米粒子表面薄膜之比熱， $C_{p,salt}$ 為熔鹽比熱， $W_{np}$ 為奈米粒子之重量， $W_{layer}$ 為奈米粒子表面

薄膜之重量， $W_{\text{salt}}$ 為熔鹽之重量， $W_{\text{nf}}$ 為奈米熔鹽重量。

其中奈米薄膜之比熱可由式(3)整理後可得到：

$$C_{p,\text{layer}} = \frac{C_{p,\text{nf}} \cdot (W_{\text{salt}} + W_{\text{np}}) - C_{p,\text{np}} \cdot W_{\text{np}} - C_{p,\text{salt}} \cdot (W_{\text{salt}} - W_{\text{layer}})}{W_{\text{layer}}} \quad (2)$$

將一已知實驗值代入式(4)可求得薄膜之比熱 $C_{p,\text{layer}}$ ，再將 $C_{p,\text{layer}}$ 代入式(3)可得到欲求濃度之奈米溶液之比熱：

$$C_{p,\text{nf}}' = \frac{C_{p,\text{np}} \cdot W_{\text{np}}' + C_{p,\text{layer}} \cdot W_{\text{layer}}' + C_{p,\text{f}} \cdot (W_{\text{f}} - W_{\text{layer}}')}{W_{\text{nf}}'} \quad (3)$$

其中 $C_{p,\text{nf}}'$ 為欲求得濃度之奈米溶液之比熱， $W_{\text{np}}'$ 為欲求得濃度之奈米粒子之重量， $W_{\text{nf}}'$ 為欲求得濃度之奈米溶液之重量， $W_{\text{layer}}'$ 為欲求得濃度之薄膜重量。

將式(4)帶入式(5)，最後式(5)可整理成：

$$C_{p,\text{nf}}' = \frac{C_{p,\text{f}} \cdot (\alpha - \alpha') + C_{\text{nf}} \cdot \alpha'}{\alpha} \quad (4)$$

其中

$$\alpha' = W_{\text{np}}' / W_{\text{nf}}'$$

$$\alpha = W_{\text{np}} / W_{\text{nf}}$$

其中 $\alpha$ 為奈米粒子之重量百分比， $\alpha'$ 為奈米粒子之重量百分比。

由式(6)我們即可從一已知濃度的比熱實驗值，求得任一濃度之比熱預測值。

另外由式(7)我們可以任意的將奈米熔鹽體之體積百分濃度與重量百分

濃度互相轉換：

$$\phi = \alpha^2 \left( 1 - \frac{\rho_f}{\rho_{np}} \right) + \alpha \left( \frac{\rho_f}{\rho_{np}} \right) \quad (5)$$

其中 $\rho_f$ 為熔鹽之密度， $\rho_{np}$ 為奈米粒子之密度， $\phi$ 為體積百分濃度。

式(3)為一熱力平衡方程式，左式為奈米溶液的總能量，右式分別為溶液、奈米粒子、薄膜之能量。由式(6)我們可以發現奈米粒子的比熱項和薄膜的重量項已經被消去了，事實上，當我們以參考點奈米熔鹽之比熱值帶入式(6)中時，就已經將奈米粒子比熱項和薄膜的重量計算進去了。

由圖 3-2可以發現，利用5.4 %的實驗值作為參考點，代入式(6)所得到的預測值，比重量加成理論更加趨近於實驗值。另外也可以發現相同濃度下13 nm之奈米熔鹽比熱值下降量大於90 nm之奈米熔鹽。其可能原因為相同重量下，13 nm之奈米粒子較90 nm有更大表面積，因此薄膜效應也更為明顯。

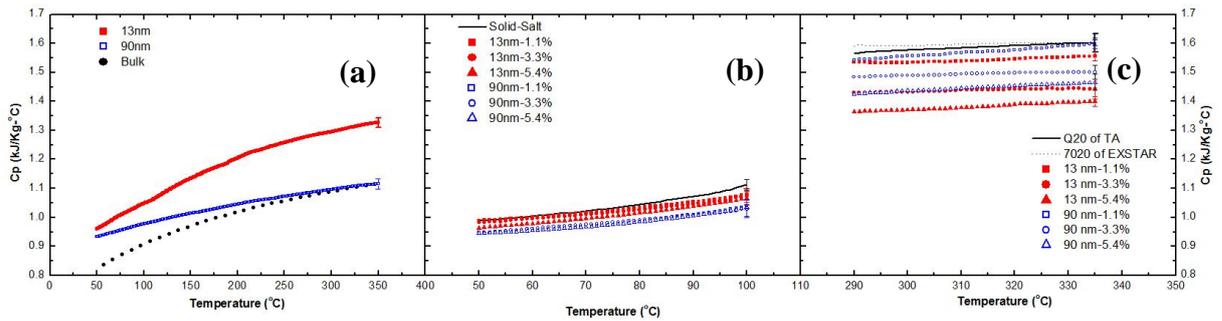


圖 3-1 奈米粒子、奈米熔鹽比熱值組圖: (a)為奈米粒子比熱隨溫度變化(紅色實心方形為 13 nm; 藍色空心方形為 90 nm; 黑色實心圓形為 Bulk); (b)為固態奈米熔鹽隨溫度變化(黑色實線為熔鹽; 紅色實心方形為 13 nm 之 1.1 % 奈米熔鹽; 紅色實心圓形為 13 nm 之 3.3 % 奈米熔鹽; 紅色實心三角形為 13 nm 之 5.4 % 奈米熔鹽; 藍色空心方形為 90 nm 之 1.1 % 奈米熔鹽; 藍色空心圓形為 90 nm 之 3.3 % 奈米熔鹽; 藍色空心三角形為 90 nm 之 5.4% 奈米熔鹽); (c)為液態奈米熔鹽隨溫度變化(黑色實線為群測所量測熔鹽; 黑色實需線為工研院所量測熔鹽; 紅色實心方形為 13 nm 之 1.1 % 奈米熔鹽; 紅色實心圓形為 13 nm 之 3.3 % 奈米熔鹽; 紅色實心三角形為 13 nm 之 5.4 % 奈米熔鹽; 藍色空心方形為 90 nm 之 1.1 % 奈米熔鹽; 藍色空心圓形為 90 nm 之 3.3 % 奈米熔鹽; 藍色空心三角形為 90 nm 之 5.4% 奈米熔鹽)

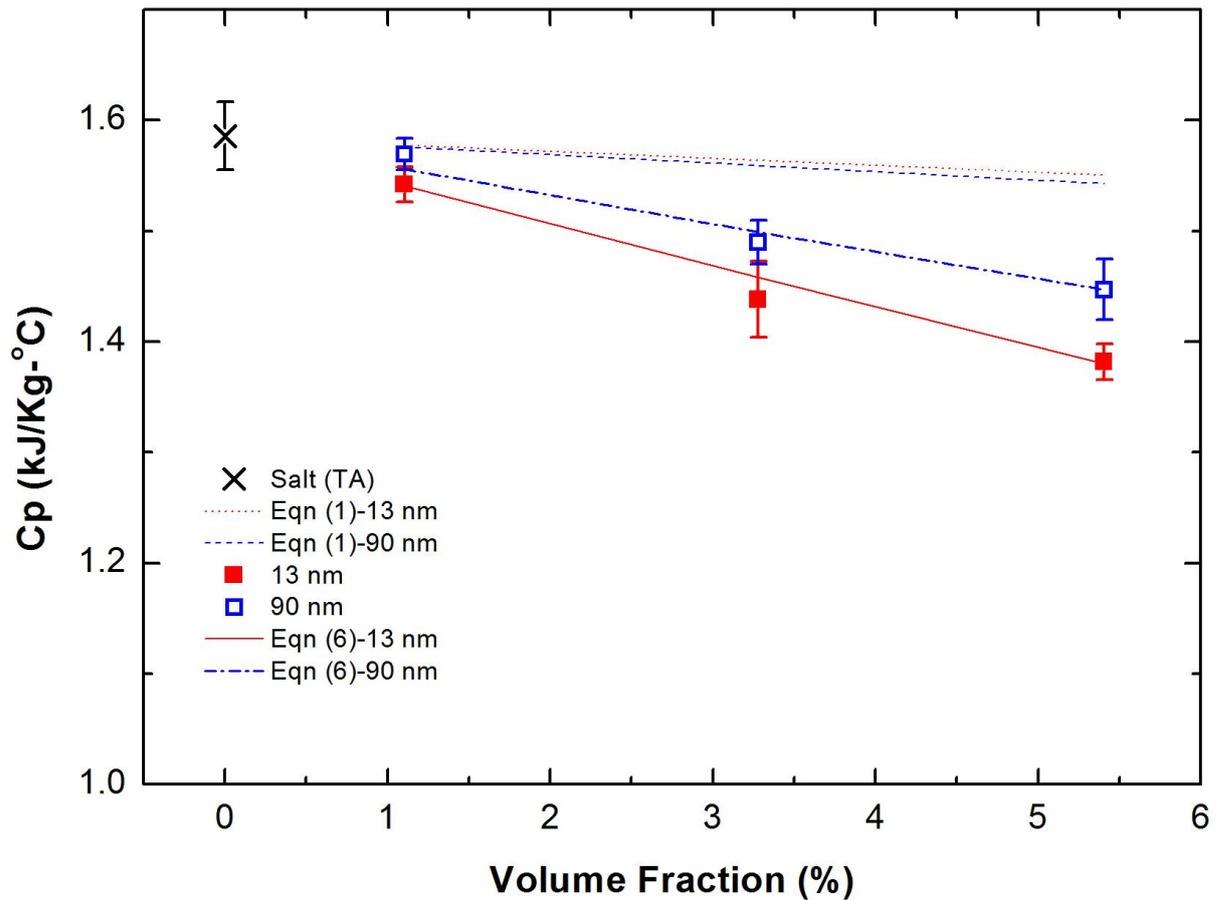


圖 3-2 比熱隨濃度變化：黑色交叉為 Salt 之比熱；紅色虛線為式(1)所預測奈米熔鹽(13 nm)之值；藍色虛線為式(1)所預測奈米熔鹽(90 nm)之值；紅色實心方形為奈米熔鹽(13 nm)之實驗值；藍色空心方形為奈米熔鹽(90 nm)之實驗值；紅色實線為式(6)所預測奈米熔鹽(13 nm)之值；藍色虛實線為式(6)所預測奈米熔鹽(90 nm)之值

## 4. 結論

本研究做了一系列有關奈米熔鹽的比熱量測和理論分析，發現奈米氧化鋁加入熔鹽後，會使比熱值下降，且其比熱值隨著濃度上升而下降。在固態情況下，奈米熔鹽的比熱值下降量並不明顯，而在液態情況下，奈米熔鹽的比熱值下降量卻變得更加明顯，並且在相同濃度下發現13 nm之奈米熔鹽比熱值小於90 nm之奈米熔鹽，這些現象並無法由傳統的重量百分加成理論來合理解釋，因此本研究從奈米溶液對熱傳導性質的相關文獻中，尋找亦有可能影響奈米熔鹽比熱值之因素，並作了相關實驗與驗證，發現薄膜效應為可能影響奈米溶液比熱值之重要因素。本研究從熱平衡方程式推導出一考慮薄膜效應之公式，並發現相較於理論，更能合理的解釋實驗結果。

## 參考文獻

1. <http://www.taipower.com.tw>
2. A. G. Finat, R. Liberali, D. Liang, G. Li, “Concentrating Solar Power”, European Communities, 2007.
3. D. Kearney, “Overview on use of a Molten Salt HTF in a Trough Solar Field”, NREL Parabolic Trough Thermal Energy Storage Workshop Golden, CO, February 20-21, 2003.
4. J. C. Martin, “Solar Tres”, NREL CSP Technology Workshop, Denver, 2007; Denver, 2007.den, CO, February 20-21, 2003.
5. S. P. Jang, S. U. S. Choi, “Role of Brownian Motion in The Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids”, Applied Physics Letters, Vol. 84, No. 21, 4316, 2004.
6. R. Prasher, P. Bhattacharya, P. Phelan, “Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluids)”, Physical Review Letters, Vol. 94, No. 2, 2005.
7. R. Prasher, “Effect of Aggregation Kinetics on the Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluid)”, Nano Letters, Vol. 6, No. 7, 1529-1534, 2006.
8. J. W. Gao, R. T. Zheng, H. Ohtani, D. S. Zhu, G. Chen, “Experimental Investigation of Heat Conduction Mechanisms in Nanofluids. Clue on Clustering”, Nano Letters, Vol. 9, No. 12, 4128-4132, 2009.
9. H. Zhu, C. Zhang, S. Liu, Y. Tang, Y. Yin, “Effects of nanoparticle clustering and alignment on thermal conductivities of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aqueous nanofluids”, Applied Physics Letters, Vol. 89, No. 2, 023123, 2006.
10. H. Xie, M. Fujii, X. Zhang, “Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture”, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 48, No. 14, 2926-2932, 2005.
11. L. Wang, Z. Tan, S. Meng, D. Liang and G. Li, “Enhancement of Molar Heat Capacity of Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ” Journal of Nanoparticle Research, Vol. 3, pp. 483-487, 2001.
12. P. K. Namburu, D. P. Kulkarni, A. Dandekar and D.K. Das, “Experimental Investigation of Viscosity and Specific Heat of Silicon Dioxide Nanofluids” Micro & Nano Letters, Vol. 2, No. 3, pp. 67-71, 2007.
13. S. Q. Zhou and R. Ni, “Measurement of the Specific Heat Capacity of

- Water-based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofluid” Applied Physics letters, Vol. 92 , pp. 093123-1~093123-3, 2008
14. L.P. Zhou, B.X. Wang, X.F. Peng, X.Z. Du, and Y.P. Yang, “On the Specific Heat Capacity of CuO Nanofluid” Advances in Mechanical Engineering, Vol. 2010, 172085-1~172085-4, 2010.
  15. D. Shin and D. Banerjee, “Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid”, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 133, 024501-1~4, 2011.
  16. J. Buongiorno, “Convective Transport in Nanofluids” Journal of Heat Transfer, Vol. 128, No. 3, 240, 2006.
  17. D. Shin and D. Banerjee, “Enhancement of Specific Heat Capacity of High-temperature Silica-nanofluids Synthesized in Alkali Chloride Salt Eutectics for Solar Thermal-energy Storage Applications”, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 54 , pp.1064–1070, 2011.
  18. <http://www.tainstruments.com>
  19. <http://www.techmaxasia.com>
  20. <http://www.coastalchem.com>
  21. P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. Choi, and J. A. Eastman, “Mechanisms of Heat Flow in Suspensions of Nano-sized Particles(nano-fluids)”, International journal of heat and mass transfer, Vol. 45, pp. 855-863, 2002.
  22. Y.-S. Lin, P.-Y. Hsiao, C.-C. Chieng, “Roles of Nanolayer and Particle Size on Thermophysical Characteristics of Ethylene Glycol-based Copper Nanofluids”, Applied Physics Letters, Vol. 98, No. 15, 153105, 2011.
  23. W. Yu, S. U. S. Choi, “The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model”, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, pp.167-171, 2003.