

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180748

碳酸盐复合蓄热材料的制备及热物性研究

桑丽霞, 李锋

(北京工业大学环境与能源工程学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室及
传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以二元碳酸盐 ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, BC, 62:38, 摩尔比) 和三元碳酸盐 ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, TC, 1:2:1, 摩尔比) 为相变材料, 以氧化镁为基体材料, 通过混合烧结法制备陶瓷基复合蓄热材料。二元碳酸盐复合材料 (BCC) 和三元碳酸盐复合材料 (TCC) 的熔点与相应混合碳酸盐的熔点相近, 分别为 465.1°C 和 386.4°C , 并在其最高使用温度 (800°C) 范围内维持较高的比热容; 且复合材料的潜热值均大于 150.0 J/g 。基于 XRD 和 SEM 的表征分析, 两种复合蓄热材料具有较好的化学稳定性, 且基体材料能很好地混合支撑相变材料。两种复合材料分别进行 50 次热循环, 其热物性参数没有发生明显变化, 具有较好的热循环稳定性。

关键词: 混合碳酸盐; 制备; 相变; 复合材料; 潜热; 熔点

中图分类号: TK 512

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) S1—0129—07

Study on preparation and thermal properties of carbonates
composite heat storage materials

SANG Lixia, LI Feng

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education and Key Laboratory of
Heat Transfer and Energy Conversion of Beijing Municipality, College of Environmental and Energy Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Ceramic composite heat storage materials were prepared by mixed sintering method with binary carbonates ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, BC, 62:38, mole ratio) and ternary carbonates ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, TC, 1:2:1, mole ratio) as phase change materials, and with magnesium oxide as the matrix material. The melting point of binary and ternary carbonates composites (BCC, TCC) are 465.1°C and 386.4°C respectively, which is similar to the corresponding mixed carbonates. Composite heat storage materials maintain a high specific heat value within the highest using temperature (800°C), and the latent heat is more than 150 J/g . Based on the characterization analysis of XRD and SEM, two kinds of composite heat storage materials have good chemical stability, and the matrix material can well support the phase change material. The thermal properties of the composite heat storage materials don't change significantly and have good thermal cycling stability after 50 thermal cycles.

Key words: mixed carbonates; preparation; phase change; composite materials; latent heat; melting point

引 言

随着社会发展, 能源短缺和环境污染问题日益

成为人们关注的焦点^[1-3]。蓄热技术是一项有效提高能源利用率和保护环境的重要技术, 被广泛用于太阳能热发电^[4-6]、工业余热废热的回收利用^[7]和建筑

2018-07-05 收到初稿, 2018-07-12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 桑丽霞 (1975—), 女, 博士, 研究员。

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (3151001)。

Received date: 2018-07-05.

Corresponding author: Prof. SANG Lixia, sanglixia@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Beijing (3151001).

节能^[8-10]。传统的潜热蓄热材料蓄热密度大、温度波动小,但高温腐蚀性强、相变时易泄漏、使用不方便^[11-14];而显热蓄热材料使用方便、化学稳定性好,但蓄热密度低^[15]。针对传统的潜热、显热蓄热材料的优缺点,人们开始对复合蓄热材料展开研究,其中以氧化镁、硅藻土等为基体材料的陶瓷基复合蓄热材料较为突出^[16-17]。早在 20 世纪 80 年代 Petri 等^[18]就研究了陶瓷基复合材料的制备工艺和性能。近年来,陶瓷基复合材料的研究重点是选择合适的相变材料及其复合材料的性能分析。

相比于熔点较低的有机相变材料,以熔点较高的无机熔盐为相变材料可以提高陶瓷基复合材料的使用温度。当前,以熔盐作为陶瓷基复合材料中相变材料的主要是一元盐。李爱菊等^[19]以 Na_2SO_4 为相变材料, SiO_2 为基体材料,通过混合烧结法制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 复合蓄热材料,测得该复合材料的熔点为 880°C ,潜热值仅为 65 J/g 。张兴雪等^[20]制备了 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ 复合蓄热材料,其复合材料的熔点为 843.6°C 。Qin 等^[21]以 Na_2SO_4 为相变材料制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{硅藻土}$ 复合蓄热材料,得该复合材料的熔点为 880°C ,在 1000°C 时其热物性便急剧下降,可使用的温度范围较窄。Liu 等^[22]通过制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{莫来石}$ 复合蓄热材料,得到复合材料的熔点为 888.72°C ,潜热值为 87.23 J/g 。基于上述研究可知,以单一熔盐为相变材料的复合材料的最高使用温度可以达到 800°C 以上,属于高温蓄热材料,但其使用温度范围窄、熔点高、潜热值低,因此需要开发熔点低、使用温度范围宽和潜热值高的无机熔盐复合蓄热材料。

混合熔盐可以有效降低熔点而具有较大的使用温度范围和潜热^[23-25]。在本研究中,选择二元混合碳酸盐 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (BC, 62:38, 摩尔比)^[26-27] 和三元混合碳酸盐 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (TC, 1:2:1, 摩尔比)^[28] 为相变材料,以具有耐高温、高导热性、与碳酸盐在高温下有良好化学稳定性的氧化镁作为基体材料制备高温复合蓄热材料,进而研究复合材料的热物性。

1 实验材料和方法

1.1 混合熔盐的制备

本实验中所用的碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂不含结晶水,均为分析纯。二元混合碳酸盐和三元混合碳酸盐分别以相应的质量比称取,进行机械搅拌使之混合均匀,然后倒入刚玉坩埚在马弗炉中进行熔

融,两种相变材料分别在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C ,并在 600°C 恒温 1 h,最后自然冷却到室温,得到二元、三元混合碳酸盐。

1.2 陶瓷基复合材料的制备

首先把二元和三元混合碳酸盐分别和氧化镁按质量比 5:5 进行机械混合,并用粉碎机粉碎至 $100\sim 200$ 目 ($74\sim 154\mu\text{m}$) 的颗粒,颗粒度的大小与复合材料成型后形成的孔隙大小有关系。然后把混合物用压力机压制成型,成型压力为 70 MPa ,保压时间是 60 s ,压制成直径 12.5 mm 、高 2.5 mm 的圆柱体样品。这种未经烧结的样品机械强度较低,但外观完整,没有裂纹、破损。接着把样品在马弗炉中烧结,烧结时, $30\sim 150^\circ\text{C}$ 之间升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,以使样品中少量水分完全蒸发出去, $150\sim 600^\circ\text{C}$ 之间升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在 600°C 恒温 90 min 使样品充分烧结。最后自然冷却至室温,得到制备好的陶瓷基复合材料。

1.3 陶瓷基复合材料的测量与分析

复合材料的热物性用同步热分析仪 (STA449F3, 耐驰, 德国) 测量,使用该仪器是在氮气条件下升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,根据 DSC 和 TG 曲线分析材料的比热容、潜热、熔点和分解温度。复合材料的微观结构和 EDS 元素分布由扫描电子显微镜 (SEM, SU8020, Hitachi, 日本) 分析。X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, BRUKER/AXS, 德国) 对共晶盐和复合材料的化学组成进行检测,进而分析复合材料的化学稳定性。进行热循环的条件是:在马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 800°C ,然后自然降至室温,此为一个热循环。

2 结果与讨论

2.1 化学稳定性及微观结构的分析

通过 XRD 谱图分析陶瓷基复合材料中相变材料和基体材料在高温混合烧结后化学组分的变化情况。图 1 为二元碳酸盐、三元碳酸盐及其复合材料的 XRD 谱图。由图 1 (a) 可知,以摩尔比 62:38 制备的二元混合碳酸盐主要由 LiKCO_3 和少量的 Li_2CO_3 形成共晶盐。由图 1 (b) 可知,以摩尔比 1:2:1 制备的三元混合碳酸盐形成了 LiNaCO_3 和 LiKCO_3 的共晶盐。图 1 (c) 所示为二元碳酸盐复合材料的 XRD 谱图,对比图 1 (a) 可知,二元碳酸盐和氧化镁形成复合材料后并没有新的化学物质产生,由此可知两者没有发生化学反应,所以该复合材料具有较好的化学稳定性。同样,图 1 (d) 为

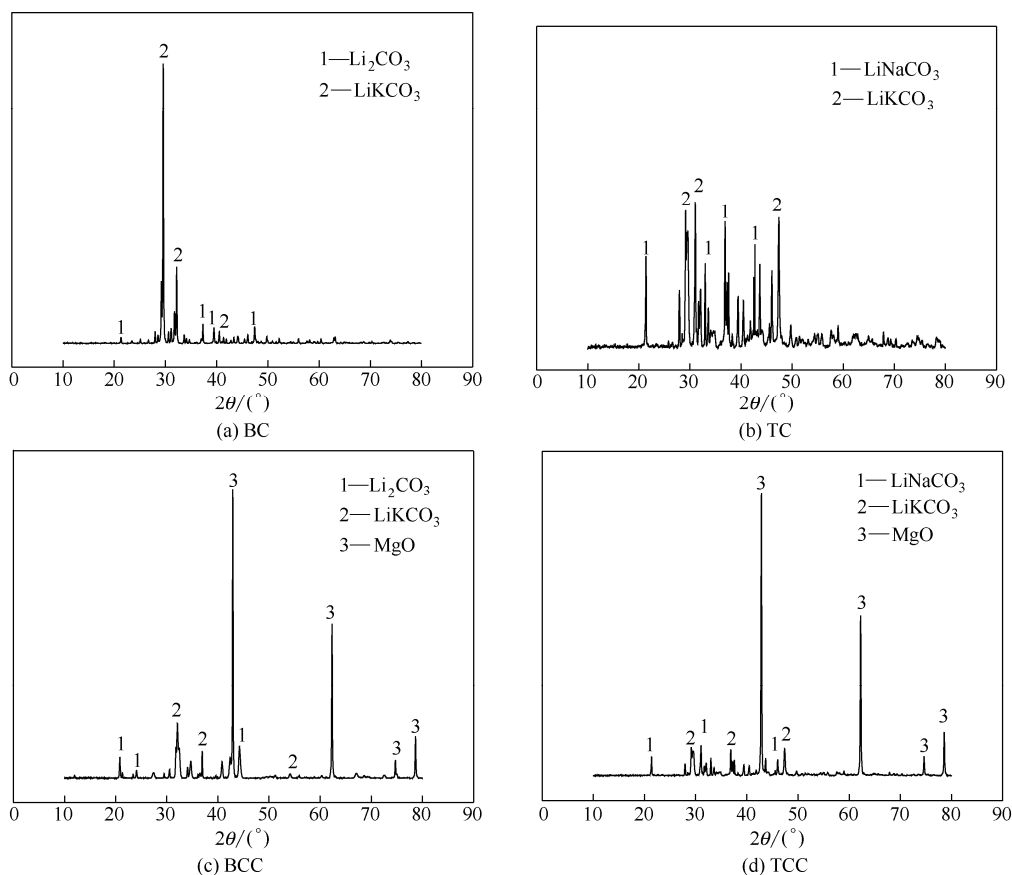


图1 二元碳酸盐 (a)、三元碳酸盐 (b) 及其复合材料 ((c)、(d)) 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of binary carbonates (a), ternary carbonates (b) and composite materials ((c), (d))

三元碳酸盐复合材料的 XRD 谱图, 对比图 1 (b) 得出三元碳酸盐和氧化镁也没有发生化学反应生成新的化学物质, 制备的复合材料具有较好的化学稳定性。

图 2 是二元碳酸盐复合材料[图 2(a)]、三元碳酸盐复合材料[图 2(b)]的微观结构图及三元碳酸盐复合材料的元素分布图[图 2(c)黄色区域用于 EDS 分析, 图 2(d)为 K 元素分布图, 图 2(e)为 Na 元素分布图, 图 2(f)为 Mg 元素分布图], 图中呈颗粒状的是氧化镁基体, 氧化镁颗粒间形成孔隙结构, 相变材料充满了氧化镁颗粒间的微小孔隙。在复合材料冷压成型时, 颗粒间的孔隙会减小, 并且随着成型压力的增加进一步减小。烧结过程中, 相变材料熔融后变成液态, 在毛细管力的作用下充满基体材料颗粒间的孔隙从而不泄漏出去。根据三元碳酸盐复合材料的 EDS 元素分布图可知, K、Na、Mg 元素分布均匀 (Li 元素在仪器中不显示), 由此可知复合材料中相变材料和基体材料融合在一起并均匀分布。和 Jiang 等^[29]所研究的四元硝酸盐/硅酸钙复合材料的 EDS 元素分布图结果一致。

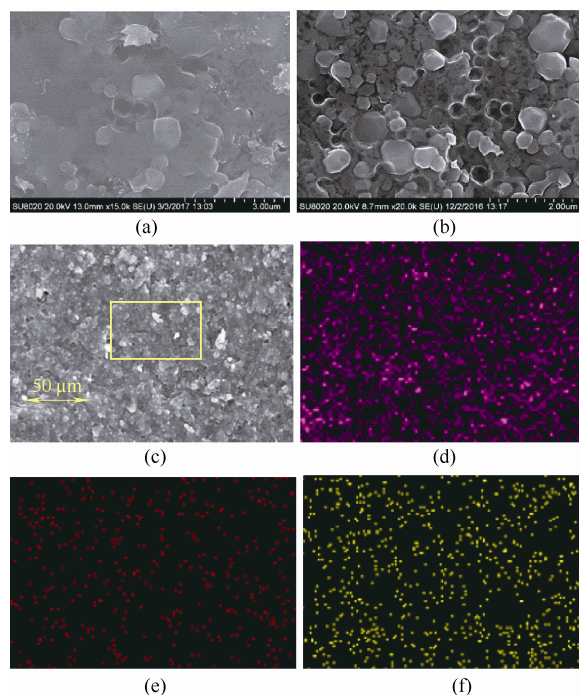


图2 二元和三元碳酸盐复合材料的 SEM 图及三元碳酸盐复合材料的元素分布

Fig. 2 SEM images of binary and ternary carbonates composite materials, and EDS element mapping images of ternary carbonates composite material

2.2 热物性分析

图 3 为二元、三元碳酸盐及其复合材料的 DSC 曲线, 从图中可以看出二元碳酸盐的熔点是 464.0°C , 二元碳酸盐复合材料的熔点是 465.1°C , 两者熔点相差仅为 1.1°C , 基本没有发生变化。三元碳酸盐的熔点是 392.2°C , 三元碳酸盐复合材料的熔点是 386.4°C , 二者的熔点变化也较小。对比二元碳酸盐和三元碳酸盐的熔点可知, 三元碳酸盐的熔点比二元碳酸盐降低了近 80°C , 同样, 三元碳酸盐复合材料的熔点比二元碳酸盐复合材料也降低了近 80°C , 由此可以得出复合材料的熔点由相变材料的熔点决定, 选择三元碳酸盐可使复合材料具有相对

更低的熔点。表 1 列出了二元、三元碳酸盐及其复合材料的熔点、比热容和潜热的热物性参数。根据分析可以得到二元、三元碳酸盐及其复合材料的比热容和潜热值, 从表 1 中可以看出, 相对混合碳酸盐, 其复合材料的平均比热容有所降低, 如二元碳酸盐的平均比热容是 $1.72 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$), 而二元碳酸盐复合材料的平均比热容是 $1.45 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$)。与二元碳酸盐复合材料的平均比热容相比, 三元碳酸盐复合材料的平均比热容略高于二元碳酸盐复合材料, 在 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内, 其平均比热容为 $1.48 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 。

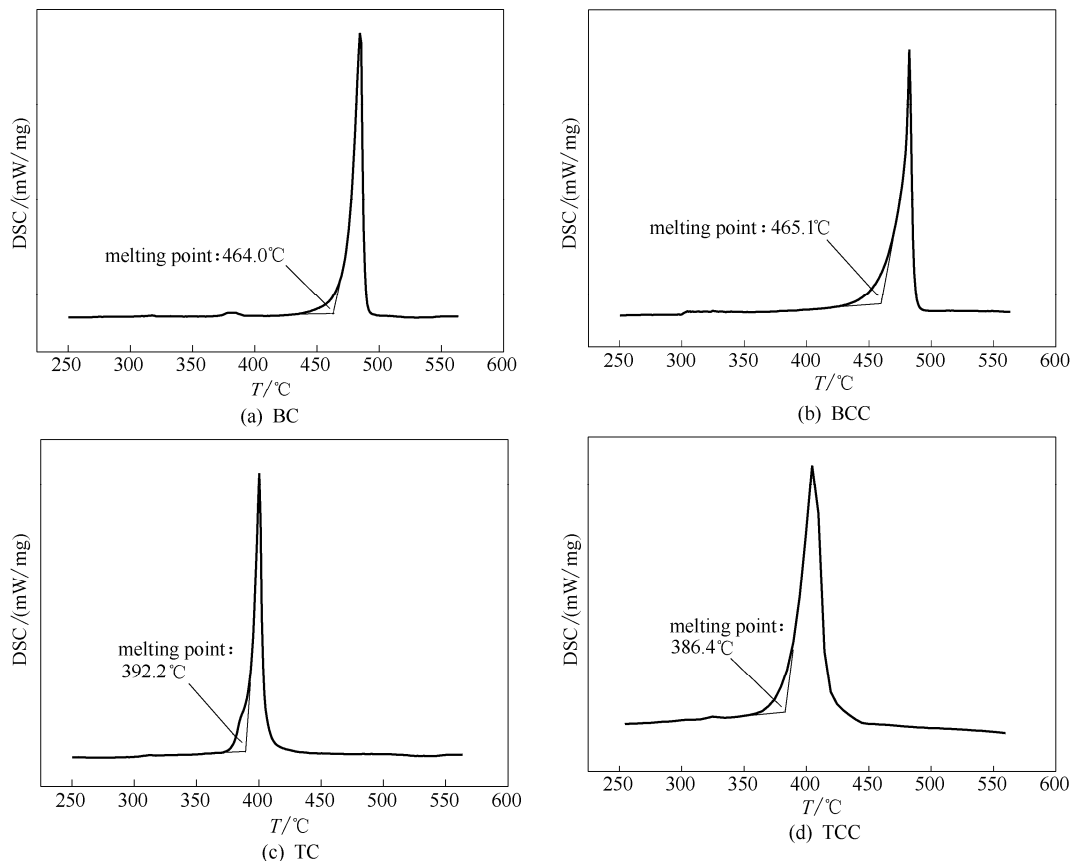


图 3 二元、三元碳酸盐及其复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of binary, ternary carbonates and composite materials

表 1 混合碳酸盐及其复合材料的热物性参数

Table 1 Thermal properties of mixed carbonates and composite materials

Material	$C_p/(\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K}))$	Latent heat measurement value/(J/g)	Latent heat calculation value/(J/g)	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$
BC	1.72 ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$)	321.5	321.5	464.0
BCC	1.45 ($500\sim 600^{\circ}\text{C}$)	150.3	160.8	465.1
TC	1.78 ($450\sim 600^{\circ}\text{C}$)	327.6	327.6	392.2
TCC	1.48 ($450\sim 600^{\circ}\text{C}$)	158.7	163.8	386.4

复合材料的潜热值可以通过实验测量得到, 也可以通过公式计算得到。基于相变潜热大小主要取决于相变材料的相变潜热值, 复合材料相变潜热的计算公式如式 (1) 所示^[30]

$$\Delta H = \varphi \Delta H_p \quad (1)$$

式中, ΔH 为复合材料的潜热值; φ 为复合材料中相变材料的含量, %; ΔH_p 为相变材料的潜热值。

由式 (1) 对二元碳酸盐复合材料和三元碳酸盐复合材料的相变潜热进行计算, 列于表 1 中。由表 1 可知, 混合碳酸盐的测量值与计算值相同, 且具有较大的潜热值, 三元碳酸盐的潜热值达到 327.6 J/g。当混合碳酸盐与氧化镁基体材料相结合形成复合材料后, 由于混合碳酸盐仅占复合材料质量的一半, 而使其潜热值降低将近一半, 但相对一元熔盐复合材料及其他复合材料^[21-22]仍具有相对高的潜热值, 因此二元碳酸盐复合材料和三元碳酸盐复合材料具有更好的蓄热性能。对比表 1 中二元碳酸盐复合材料和三元碳酸盐复合材料相变潜热的测量值和计算值还可知, 测量值均比计算值小, 这和 Liu 等^[22]所做硫酸钠/莫来石复合材料得到结果一样, 原因可能是复合材料中相变材料的少量蒸发导致测量值偏小, 再者复合材料的潜热测量值偏小可能与复合材料的微观孔隙结构有关。

2.3 热稳定性的分析

热稳定性是复合材料在蓄热过程中一项重要

的性能。图 4 是二元、三元碳酸盐及其复合材料的 TG 曲线。图 4(a)中可以看出二元碳酸盐的分解温度是 870℃, 而二元碳酸盐复合材料即使 1000℃也没有明显的质量降低现象。同样, 图 4(b)中三元碳酸盐的分解温度是 900℃, 略高于二元碳酸盐, 且三元碳酸盐复合材料在 1000℃也没有明显的质量降低现象。上述结果说明二元、三元碳酸盐复合材料即使在 1000℃也没有发生分解, 且复合材料的分解温度高于其相变材料。Wang 等^[31]也得出复合材料比相变材料分解温度高的结论。图 5 是二元、三元碳酸盐复合材料的比热容曲线, 从图中可以看出两种复合材料在熔融峰以后比热容先缓慢增加, 然后基本保持稳定, 当温度达到 800℃时, 两种复合材料的比热容迅速降低, 900℃时比热容接近 0, 这说明虽然两种复合材料在达到相变材料分解温度时没有明显的质量降低现象, 但复合材料中相变材料的热物性能在接近分解温度时有所变化, 因此这两种复合材料在使用过程中应该将温度控制在 800℃

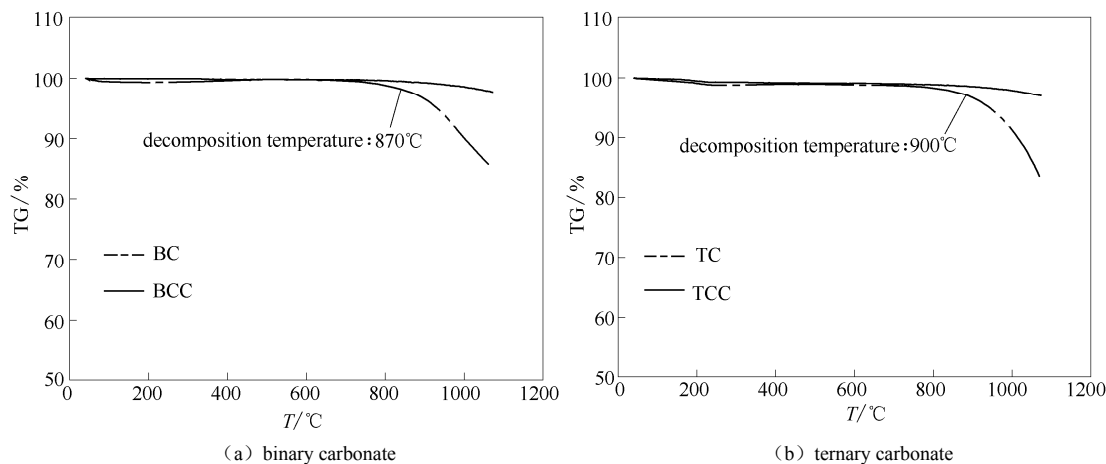


图 4 二元、三元碳酸盐及其复合材料的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of binary, ternary carbonates and composite materials

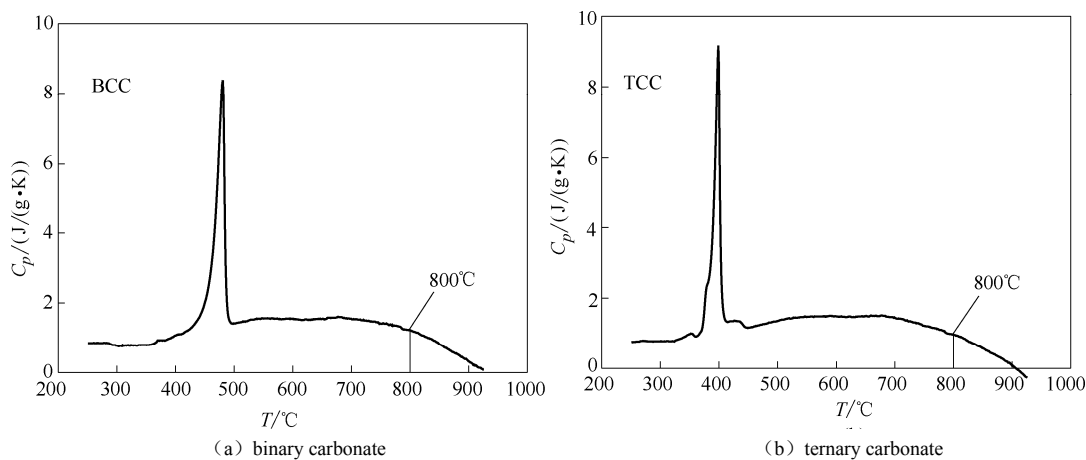


图 5 二元碳酸盐复合材料 (a) 和三元碳酸盐复合材料 (b) 的比热容曲线

Fig. 5 Specific heat capacity curves of binary and ternary carbonates composite materials

以内,以此来保证复合材料有较高的比热容。复合材料在高温下没有发生严重的质量降低现象,原因可能是相变材料较好的充满在基体材料微米级别的孔隙中,由于基体材料的孔隙使相变材料不易挥发出去。

2.4 热循环稳定性的分析

为了验证复合材料的热循环稳定性,分别对二元、三元碳酸盐复合材料进行 50 次热循环。

表 2 所示是 50 次热循环后复合材料的热物性参数,对比表 1 中热循环前的热物性参数,可以看出经过 50 次热循环后二元、三元碳酸盐复合材料的比热容基本没有发生变化,而两种复合材料经过热循环后其潜热值均有少量降低,二元碳酸盐复合材料和三元碳酸盐复合材料的潜热值分别降低 6.1 J/g 和 5.6 J/g。另外,50 次热循环后两种复合材料的熔点会出现轻微的降低现象,变化值在 2℃ 以内。综上可得二元、三元碳酸盐复合材料进行 50 次热循环后其热物性参数变化很小,具有较好的热循环稳定性。

表 2 50 次热循环后复合材料的热物性参数

Table 2 Thermal properties of the composite materials after 50 thermal cycles

Material	C_p /(J/(g·K))	Latent heat/(J/g)	Melting point/℃
BCC	1.44 (500—600℃)	144.2	464.5
TCC	1.48 (450—600℃)	153.1	385.8

3 结 论

以氧化镁为基体材料和分别以二元碳酸盐和三元碳酸盐为相变材料通过混合烧结法制备出陶瓷基复合蓄热材料,经 XRD 谱图分析可知两种复合材料都有较好的化学稳定性,由 SEM 图和 EDS 元素分布图可以看出基体材料能很好地混合支撑相变材料而且基体材料和相变材料分布均匀。通过对复合材料热物性的分析得到,二元碳酸盐复合材料的熔点是 465.1℃,最高使用温度是 800℃,潜热值为 150.3 J/g;三元碳酸盐复合材料的熔点是 386.4℃,最高使用温度也为 800℃,潜热值为 158.7 J/g。两种复合材料相对于以一元盐为相变材料的复合材料均有较低的熔点、较宽的温度使用范围和较大的潜热值。经过 50 次热循环后,两种复合材料的比热容稳定,具有较好的热循环稳定性。

符 号 说 明

C_p ——比热容, J/(g·K)

ΔH ——复合材料的潜热值, J/g

ΔH_p ——相变材料的潜热值, J/g

T ——加热温度, ℃

TG——失重率, %

ϕ ——复合材料中相变材料的含量, %

References

- [1] 王立娟, 闫全英. 熔融盐在太阳能热发电中的应用及性能研究现状[J]. 材料科学, 2015, (5): 72-78.
WANG L J, YAN Q Y. Research progress of the application and properties of molten salt to solar thermal power[J]. Material Sciences, 2015, (5): 72-78.
- [2] SORRELL S. Reducing energy demand: a review of issues, challenges and approaches[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 47: 74-82.
- [3] WANG K, WANG Y X, LI K, *et al.* Energy poverty in China: an index based comprehensive evaluation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 47: 308-323.
- [4] ANDREU P, MONDRAGON R, HERNANDEZ L, *et al.* Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO₂ nanoparticles[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 582-593.
- [5] ZHAO C Y, JI Y, XU Z. Investigation of the Ca(NO₃)₂-NaNO₃ mixture for latent heat storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 140: 281-288.
- [6] FERNANDEZ A G, USHAK S, GALLEGUILLOS H, *et al.* Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants[J]. Applied Energy, 2014, 119(15): 131-140.
- [7] LIU B, CHEN K, WANG C. Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery[J]. Energy, 2004, 29(8): 1207-1217.
- [8] LI X, CHEN H, LI H, *et al.* Integration of form-stable paraffin/nanosilica phase change material composites into vacuum insulation panels for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2015, 159: 601-609.
- [9] XU B, MA H, LU Z, *et al.* Paraffin/expanded vermiculite composite phase change material as aggregate for developing lightweight thermal energy storage cement-based composites[J]. Applied Energy, 2015, 160: 358-367.
- [10] POMIANOWSKI M, HEISELBERG P, ZHANG Y. Review of thermal energy storage technologies based on PCM application in buildings[J]. Energy and Buildings, 2013, 67(4): 56-69.
- [11] SILAKHORI M, METSELAAR H S C, MAHLIA T M I, *et al.* Palmitic acid/polypyrrole composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 80: 491-497.
- [12] GROSU Y, BONDARCHUK O, FAIK A. The effect of humidity, impurities and initial state on the corrosion of carbon and stainless steels in molten HitecXL salt for CSP application[J]. Solar Energy

- Materials and Solar Cells, 2018, **174**: 34-41.
- [13] SHAN J, DING J, LU J. Numerical investigation of high-temperature molten salt leakage[J]. Energy Procedia, 2015, **69**: 2072-2080.
- [14] SARVGHAD M, WILL G, STEINBERG T A. Corrosion of inconel 601 in molten salts for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, **172**: 220-229.
- [15] SARI A, KARAIPEKLI A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, **109**(2): 459-464.
- [16] DENG Y, LI J H, *et al.* Preparation and characterization of KNO₃/diatomite shape-stabilized composite phase change material for high temperature thermal energy storage[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, **33**(2): 198-203.
- [17] GE Z, YE F, LENG G H, *et al.* Carbonate-salt-based composite materials for medium- and high-temperature thermal energy storage[J]. Particuology, 2014, **15**(4): 77-81.
- [18] PETRI R J, CLAAR T D, ONG E T. High-temperature salt/ceramic thermal storage phase-change media[C]// Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 1983: 1796-1774.
- [19] 李爱菊, 张仁元, 柯秀芳, 等. Na₂SO₄/SiO₂ 定形复合储热材料的性能研究[J]. 材料开发与应用, 2003, **18**(6): 21-23.
- LI A J, ZHANG R Y, KE X F, *et al.* Study on properties of Na₂SO₄/SiO₂ shape composite thermal storage material[J]. Material development and Application, 2003, **18**(6): 21-23.
- [20] 张兴雪, 王华, 王胜林. MgO 陶瓷基复合相变蓄热材料的制备和性能研究[J]. 工业加热, 2006, **35**(1): 7-9.
- ZHANG X X, WANG H, WANG S L. Preparation and properties of MgO ceramic matrix composite phase change thermal storage material[J]. Industrial Heating, 2006, **35**(1): 7-9.
- [21] QIN Y, LENG G, YU X, *et al.* Sodium sulfate-diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage[J]. Powder Technology, 2015, **282**: 37-42.
- [22] LIU R, ZHANG F, SU W, *et al.* Impregnation of porous mullite with Na₂SO₄ phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, **134**(1): 268-274.
- [23] SANG L, CAI M, REN N, *et al.* Improving the thermal properties of ternary carbonates for concentrating solar power through simple chemical modifications by adding sodium hydroxide and nitrate[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, **124**: 61-66.
- [24] WU Y, REN N, WANG T, *et al.* Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant[J]. Solar Energy, 2011, **85**(9): 1957-1966.
- [25] FERNANDEZ A G, GALLEGUILLOS H, FUENTEALBA E, *et al.* Thermal characterization of HITEC molten salt for energy storage in solar linear concentrated technology[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, **122**(1): 1-7.
- [26] ARAKI N, MATSUURA M, MAKINO A, *et al.* Measurement of thermophysical properties of molten salts: mixtures of alkaline carbonate salts[J]. International Journal of Thermophysics, 1988, **9**(6): 1071-1080.
- [27] TAO Y, LIN C, HE Y. Preparation and thermal properties characterization of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material[J]. Energy Conversion and Management, 2015, **97**: 103-110.
- [28] SANG L, CAI M, ZHAO Y, *et al.* Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, **140**: 167-173.
- [29] JIANG Z, LENG G, YE F, *et al.* Form-stable LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂/calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid-low temperature thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2015, **106**: 165-172.
- [30] XIAO M, FENG B, GONG K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity[J]. Energy Conversion and Management, 2002, **43**(1): 103-108.
- [31] WANG S, QIN P, FANG X, *et al.* A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium-temperature applications[J]. Solar Energy, 2014, **99**: 283-290.