

DOI: 10.11949/0438-1157.

介孔限域定型相变储热材料的制备及其热物性研究

黄超¹, 戴志乾², 林文野¹, 宋文吉¹, 魏高升³, 顾晓滨⁴, 崔兴兰^{5,6}, 年洪恩⁴, Amin Shahsavar⁷

(¹ 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; ² 广东工业大学土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; ³ 华北电力大学, 北京 102206; ⁴ 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; ⁵ 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司高品质有色金属绿色特种冶金国家工程研究中心, 北京 100088; ⁶ 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; ⁷

Department of Mechanical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah 6715675420, Iran)

摘要: 介孔二氧化硅是构筑高性能定型相变材料的理想载体之一, 但相关研究仍面临储热容量不足、能量品位偏低以及热性能调控机制不明等问题。选取 MCM-41、SBA-15、SBA-16 和介孔纳米球(MSNs)等不同孔隙形貌的介孔二氧化硅, 通过熔融浸渍法制备得到 LiNO₃-NaNO₃ 中温定型复合相变材料, 并对其热物理特性展开实验研究。结果表明, 在 80 wt%~90 wt% 的相变介质负载率下, 复合材料仍能保持优异的形状稳定性。其中, LiNO₃-NaNO₃/SBA-15 和 LiNO₃-NaNO₃/MSN 复合介质的相变潜热可达 227.02 J/g 和 190.37 J/g, 其热导率相较于纯盐最高分别提升 6.41% 和 36.14%, 并且在 100 次热循环和 100h 恒温熔融后储热性能损失均不超过 3%。进一步研究发现, 受介孔限域效应影响, LiNO₃-NaNO₃/SBA-15 和 LiNO₃-NaNO₃/MSN 复合介质在更低温度下可以发生熔化与凝固过程。此外, 引入 MCM-41 可显著提升纯盐在固态阶段的比热容, 其最大增幅达到 12.08%。

关键词: 介孔二氧化硅; 相变储热; 热导率; 相变特性; 限域效应

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

收稿日期: 2026-03-12 修回日期: 2026-06-06

通信作者: 林文野(1988-), 男, 博士, 研究员, linwy@ms.giec.ac.cn; 黄超(1994-), 男, 博士, 助理研究员, huangchao1@ms.giec.ac.cn

第一作者: 黄超(1994-), 男, 博士, 助理研究员, huangchao1@ms.giec.ac.cn

基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点资助项目(041GJHZ2024027MI); 广东省科技计划项目资助(2025A0505020072); 广东省项目(2023QN10L241); 中国科学院“一带一路”国际科学组织联盟访问学者计划(CAS-ANSO-FS-2024-23); 青海省基础科学研究计划-团队项目(2025-ZJ-901T)

引用本文: 黄超, 戴志乾, 林文野, 宋文吉, 魏高升, 顾晓滨, 崔兴兰, 年洪恩, Amin Shahsavar. 介孔限域定型相变储热材料的制备及其热物性研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-13

Citation: HUANG Chao, DAI Zhiqian, LIN Wenye, SONG Wenji, WEI Gaosheng, GU Xiaobin, CUI Xinglan, NIAN Hongen, Shahsavar Amin. Preparation and thermal properties of shape-stabilized phase change thermal storage materials with mesoporous confinement[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-13

Preparation and thermal properties of shape-stabilized phase change thermal storage materials with mesoporous confinement

HUANG Chao¹, DAI Zhiqian², LIN Wenye¹, SONG Wenji¹, WEI Gaosheng³, GU Xiaobin⁴, CUI Xinglan^{5,6},
NIAN Hongen⁴, Shahsavar Amin⁷

(¹ Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ² College of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ³ North China Electric Power University, Beijing 102206, China; ⁴ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, Qinghai, China; ⁵ National Engineering Research Center for High-Quality Green Special Metallurgy of Nonferrous Metals, GRINM Resource & Environment Technology Company Limited, Beijing 100088, China; ⁶ College of Metallurgy and Ecology Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; ⁷ Department of Mechanical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah 6715675420, Iran)

Abstract: Mesoporous silica is widely regarded as an ideal porous carrier for fabricating high-performance shape stabilized phase change materials. However, current research is still constrained by issues such as low thermal energy quality, low energy density, and poorly understood mechanisms for regulating thermal performance. In this study, various mesoporous silica supports with distinct pore morphologies were employed, including MCM-41, SBA-15, SBA-16, and MSNs. Medium-temperature shape stabilized composite phase change materials, based on $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ eutectic salt, were synthesized via the melt impregnation method, followed by a systematic experimental investigation of their thermophysical properties. The results show that the composites exhibit exceptional structural stability, even at high salt loadings of 80~90 wt%. Notably, the phase change latent heats of the $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3/\text{SBA-15}$ and $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3/\text{MSNs}$ composites reach 227.02 J/g and 190.37 J/g, respectively. Their thermal conductivities are enhanced by up to 6.41% and 36.14% compared to the pristine eutectic salt. Furthermore, the thermal storage performance degrades by less than 3% after 100 thermal cycles and 100 hours of isothermal melting. Further research revealed that, due to the mesoporous confinement effect, the $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3/\text{SBA-15}$ and $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3/\text{MSNs}$ composite media can undergo melting and solidification processes at lower temperatures. Additionally, the incorporation of MCM-41 significantly improves the solid-state specific heat capacity of the pure salt, achieving a maximum increase of 12.08%.

Keywords: mesoporous silica; phase change thermal storage; thermal conductivity; phase change characteristics; confinement effect

引 言

潜热储能因具有储能密度高、温度波动小、成本较低以及系统操控简单等优点,被广泛开发并用于太阳能发电^[1]、工业与建筑热环境控制^[2]及可再生能源消纳^[3]等领域中。然而,传统潜热储能技术依赖于介质相变过程以实现热量的吸收与释放,其通常面临着材料泄漏、热传递不均、易燃和储罐腐蚀等问题^[4]。对此,研究人员进一步提出定型相变储热材料封装技术,通过将相变材料填充至多孔载体基质内部,不仅有效解决了相变介质在循环过程中易泄漏和相分离等问题,还显著提升了体系的热导率、比热容以及力学强度,为潜热储能技术开辟了

新的可能性^[5]。

介孔二氧化硅凭借其独特的孔隙结构、优异的吸附能力、可调控的孔表面性质以及良好的环境相容性,被认为是相变介质理想的封装载体之一^[6,7]。Kadoono等^[8]分别选取了介孔二氧化硅和有序介孔碳作为载体,以脂肪酸为相变储热材料,实验测量发现该复合材料在潜热存储与释放过程中可以呈现出良好的热稳定性和形状稳定性。Mitran等^[9]通过将月桂酸填充至不同孔隙结构和孔径分布的介孔二氧化硅中,制备得到具有优异相变介质负载量(80~83 wt%)和相变焓值(最高达 124 J/g)的低温定型相变储热材料。Wang等^[10]实验设计了一种具有高比表面积和均匀介孔结构的树枝状介孔二氧化

硅球,并通过真空浸渍法将聚乙二醇负载于其孔隙内部。研究表明,该复合材料的有效负载率高达 71.6 wt%,相变潜热可达 151.54 J/g,并且与纯聚乙二醇相比过冷度降低了 15%。此外,Goitandia 等^[11]比较了介孔二氧化硅与其他多孔材料(膨胀石墨、膨润土、硅藻土和沸石)对石蜡的封装效果,实验测量发现介孔二氧化硅可以有效改善相变材料的循环稳定性。然而,综合文献发现,当前材料体系普遍存在储热密度有限、工作温区较低、储/释热速率迟缓等问题,严重制约了该类材料在高品位、大容量热能消纳领域的规模化应用,因此亟需开发新型高性能储热体系以实现关键性能的突破。

另一方面,由于介孔二氧化硅的孔隙尺度介于 2~50 nm 之间,孔道网络的纳米限域效应会显著影响材料热物理特性,这为高性能定型相变材料的性能预测与设计优化带来了严峻挑战^[12,13]。如 Nomura 等^[14]在研究中将十八烷相变介质真空浸渍到介孔二氧化硅内部,制备得到定型复合相变介质并对其展开实验测量。结果表明,复合体系的有效潜热值远低于理论潜热值,并且随着孔径减小和表面积增加,材料相变潜热和熔点均逐渐降低。Wang 等^[15]探讨了限域效应对定型相变材料储热性能及结晶行为的影响。研究指出,载体的限域作用可以诱导石蜡晶体结构向非晶态转变,并在载体界面处形成非熔融层,进而造成复合材料储热容量的大幅衰减。Zhang 等^[16]采用分子动力学模拟方法对十七烷/MCM-41 介孔限域定型相变材料展开研究,发现载体孔径和相变介质负载率越大,复合介质的熔点、潜热和比热容越高。通过分子动力学模拟与实验测量相结合,Mao 等^[17]研究发现相变介质凝固特性与介孔载体尺寸之间呈现非线性依赖关系,且随孔径增加,凝固成核方式由最初的体成核主导逐渐变为体成核与表面成核相互竞争的模式。截至目前,受限于不同材料体系间理化性质的差异,纳米孔隙限域效应的影响机制仍难以被准确预测。因此,通过实验表征探究介孔限域定型相变材料的热行为,可为理解其内在规律、推动材料实际应用提供必要的数据依据与实践指导。

本研究基于 MCM-41、SBA-15、SBA-16 和介孔二氧化硅纳米球(Mesoporous Silica Nanoparticles, MSNs)等不同孔隙形貌的介孔二氧化硅,采用质量比 49:51 的硝酸锂和硝酸钠共晶熔盐为填充相变介质,通过熔融浸渍法制备了四种介孔二氧化硅基定

型相变储热材料。在此基础上,借助实时图像观测、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱等表征方法,评估复合材料的形状稳定性与化学相容性,并通过差示扫描量热仪、激光闪射导热仪和热重差热分析仪等设备,对蓄热性能、传热性能以及可靠性展开实验测量。

1 材料制备及表征

1.1 样品制备

首先采用水溶液法制备 LiNO_3 和 NaNO_3 二元共晶盐。将 LiNO_3 和 NaNO_3 粉末研磨后,置于 120℃ 下真空烘干 12 h 以完全脱水。随后,按照 49:51 的质量比称取上述盐类并彻底溶解于去离子水中。将溶液加热蒸干,并转移至马弗炉中,于 250℃ 下恒温熔融 4 h 以确保组分均匀。样品自然冷却至室温后,再次研磨成细粉,密封干燥保存备用。在此基础上,进一步通过熔融浸渍法制备了不同介孔限域定型相变中温储热材料,具体流程如图 1 所示。实验时分别将 MCM-41、SBA-15、SBA-16 和 MSNs 等介孔二氧化硅材料与 LiNO_3 - NaNO_3 混合分散于去离子水中,并在 90℃ 下持续搅拌。待大部分水分蒸发后,继续转移至恒温鼓风干燥箱烘干 20 小时。随后,对所得固体进行机械研磨,并将其置于马弗炉中以 5 °C/min 的升温速率加热至 300℃。通过 5 h 的恒温处理,使熔融态二元盐充分浸渍到介孔载体中,冷却后获得定型复合相变储热材料。所得样品分别命名为 Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs。此外,复合材料中相变介质的负载率 ω 可根据熔盐与介孔载体的初始质量配比确定,如公式(1)所示。

$$\omega = \frac{m_{\text{salt}}}{m_{\text{meso}} + m_{\text{salt}}} \quad (1)$$

式中, m_{salt} 和 m_{meso} 分别表示实验添加熔盐和介孔二氧化硅的质量。

1.2 性能表征方法

采用 JEM-2100Flash 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)和 ASAP 2460 型多站扩展式全自动比表面积与孔隙度分析仪,实验表征介孔二氧化硅载体的孔隙结构特征。采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对实验样品进行物相分析。利用 IRTTracer 100 型傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)分析了样品的物质成分。采用

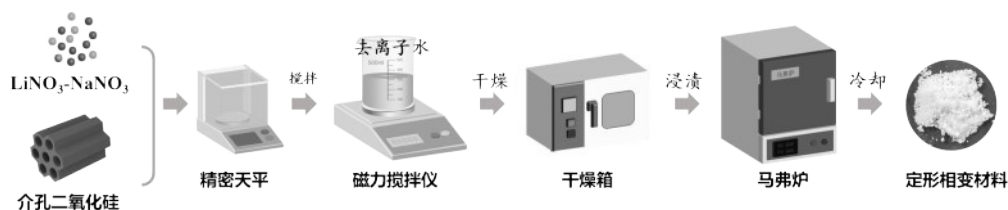


图1 介孔限域定型中温相变储热材料制备流程示意图

Fig. 1 Schematic of the preparation process for shape-stabilized medium-temperature phase change materials with mesoporous confinement

DSC 404C 型差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC), 对复合相变储热材料的相变特性和比热容进行精确表征。测试过程中, 温度范围控制在 $25\sim 300^{\circ}\text{C}$, 升温速率设置为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 所有样品均置于带穿孔盖的铝制坩埚中, 测试气氛为高纯度氮气。同时, 针对每种类型的复合材料, 分别选取不同样品进行三次独立测试, 以确保数据的重复性和精确性。通过 LFA 457 型激光导热仪测量了复合材料不同温度下的热扩散率, 进而计算得到热导率。LFA 测试过程中, 每个温度点间的升温速率设为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在到达目标温度点后保持恒温 15 min , 随后重复测量 5 次取平均值。采用 STA8122 型同步热重差热分析仪对样品进行了热重实验表征 (Thermogravimetric Analysis, TGA), 评估相变介质的热分解稳定性。温度范围设定为 $25\sim 800^{\circ}\text{C}$, 在空气气氛下以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热。在进行各项热物理性质测试前, 首先称取适量材料粉末, 采

用压片机于 30 MPa 下保压 10 min 制成致密块体。随后依据各仪器的具体测试需求, 制备相应尺寸和质量的测试样品。

2 结果与讨论

2.1 介孔载体孔隙结构

图2分别给出了四种介孔二氧化硅材料的TEM观测图像。实验结果表明 MCM-41 和 SBA-15 均具有高度有序的介孔结构, 相邻孔隙呈均匀平行排列。而 SBA-16 则表现出三维笼状介孔形貌, 并且孔隙间存在更小的连通孔, 这也使得相变材料可以在多孔网络内进行有效地输运和扩散。此外, 介孔纳米球 MSNs 颗粒呈现出良好的分散性, 其粒径大致分布在 $15\sim 40\text{ nm}$ 之间, 颗粒内部富含超大介孔结构体系, 这些孔隙表现为花状形貌 (也被称为树枝状^[18])。

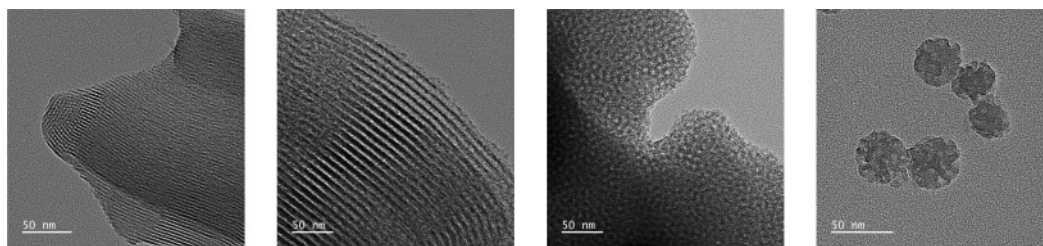


图2 实验中四种介孔二氧化硅的TEM图像

Fig. 2 TEM images of four types of mesoporous silica used in the experiment

注: (a) MCM-41 (b) SBA-15 (c) SBA-16 (d) MSNs

另一方面, 实验测量了四种样品的氮气吸/脱附曲线, 如图3(a)所示。可以发现, 所有样品均具备IV型等温线特征, 证实材料孔隙结构以介孔为主。其中 MCM-41 和 SBA-15 样品分别在相对压力 P/P_0 为 $0.3\sim 0.4$ 和 $0.7\sim 0.8$ 的范围内显示出 H1 型回滞环, 表明材料内部存在长程柱状孔道。SBA-16 在 $0.4 \leq P/P_0 \leq 0.7$ 范围内展现出典型的 H2 型回滞环, 且脱附支曲线陡峭下降, 高度契合立方介孔笼状结构特

征^[19]。MSNs 在较高的相对压力 P/P_0 下表现出面积较小的 H3 型回滞环, 表明材料内孔隙具有较好的开放性和连通性, 同时也反映了纳米球堆积聚集形成了直径较大的孔道体系。在此基础上, 通过 BJH 和 BET 方法进一步计算获得了材料的孔径分布、比表面积和孔体积, 如图3(b)和表1所示。分析发现 MCM-41、SBA-15 和 SBA-16 的孔径分布范围较为集中, 其最可几孔径分别为 2.71 nm 、 7.28 nm 和 4.08

nm。而 MSNs 的孔径分布范围较宽,其平均孔径为 17.60 nm。结合上述实验数据与相关文献参考,本

文绘制了介孔二氧化硅结构模型示意图(见图 3(a)插图),旨在直观呈现不同载体的孔隙形貌特征。

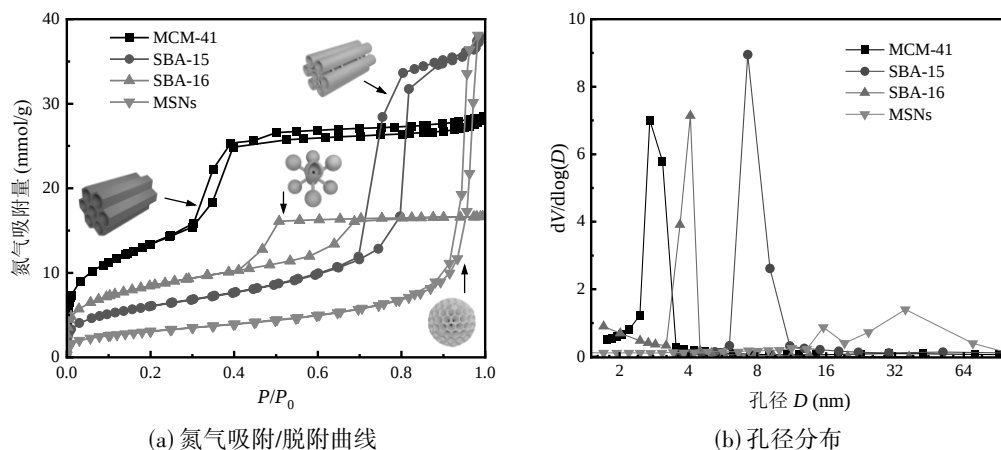


图3 介孔二氧化硅样品孔隙结构表征

Fig. 3 Characterization of pore structure in mesoporous silica samples

表1 介孔二氧化硅样品的结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the mesoporous silica samples

样品	比表面积(m ² /g)	孔体积(cm ³ /g)	最可几孔径(nm)	平均孔径(nm)
MCM-41	1054.64	0.95	2.71	2.86
SBA-15	489.66	1.31	7.28	8.23
SBA-16	690.88	0.58	4.08	3.46
MSNs	234.44	0.90	15.58/35.57	17.60

2.2 形状稳定性和化学相容性

为评估所制备定型相变储热材料的形状稳定性,首先对样品进行了加热-冷却循环下的形貌观测。实验中,样品从室温逐步升温至 250℃(高于共晶盐熔点),恒温保持 30 min 后自然冷却至室温。图 4 展示了不同阶段复合材料的宏观形貌照片。可以发现,熔盐负载量为 70 wt% 和 80 wt% 的复合相变介质均能在试验前后表现出较好的形状稳定性。然而,对于 Salt/MCM-41、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs,当熔盐含量达到 90 wt% 时,实验样品在高温下的宏观形状难以维持,并且在测试垫片上观察到明显的相变材料泄漏现象。相比之下, Salt/SBA-15 复合材料未出现任何结构形变和泄漏问题。基于上述表征结果,后续实验将 Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs 的相变材料负载量分别取为 80 wt%、90 wt%、80 wt% 和 80 wt%,在维持复合介质形状稳定性的前提下展开研究。

为探究载体与相变介质间的化学相容性,分别

采用 XRD 和 FT-IR 技术对试验样品进行表征。图 5 (a)展示了熔盐及其复合相变储热材料的 XRD 测试结果。可以发现,纯盐分别呈现出清晰的 NaNO₃ 和 LiNO₃ 的衍射峰,与 Li 等^[20]的实验结果一致。同时,在复合材料内熔盐仍保持了其原有的晶体结构特征,对应的衍射峰没有发生明显偏移,表明熔盐和介孔载体之间仅为物理吸附。此外,复合相变材料在 20~30° 的 2θ 范围内出现的平缓驼峰,属于无定型二氧化硅的特征衍射峰,印证了介孔载体的固相骨架在复合过程中保持了无定型结构特性。另一方面,图 5(b)展示了样品的 FT-IR 表征结果。对于 LiNO₃ 和 NaNO₃,吸收峰出现在 835 cm⁻¹、1360 cm⁻¹、1386 cm⁻¹ 和 1795 cm⁻¹ 位置上,其反映了 N-O 键的弯曲振动、不对称伸缩振动、对称伸缩和不对称平面弯曲振动^[21]。而在复合材料中,467 cm⁻¹、795 cm⁻¹ 和 1082 cm⁻¹ 处新出现的峰为二氧化硅的特征峰,并且在 3442 cm⁻¹ 和 1637 cm⁻¹ 处呈现出典型的 O-H 吸收峰,表明载体表面上存在丰富的羟基。通过对 FT-IR 光谱的对比分析,可以清晰地观察到所制备的复合材料中同时保留了熔盐和介孔二氧化硅的典型红外吸收特征峰,没有新峰出现或消失,表明二者具有良好的化学相容性。

2.3 传/储热性能研究

2.3.1 相变特性 基于差示扫描量热仪,实验表征了不同样品的相变特性,详细测试数据汇总列于表 2 中。测试时,所有样品均连续进行了三次完整的升降温循环,并取后两次循环的平均测试数据计算

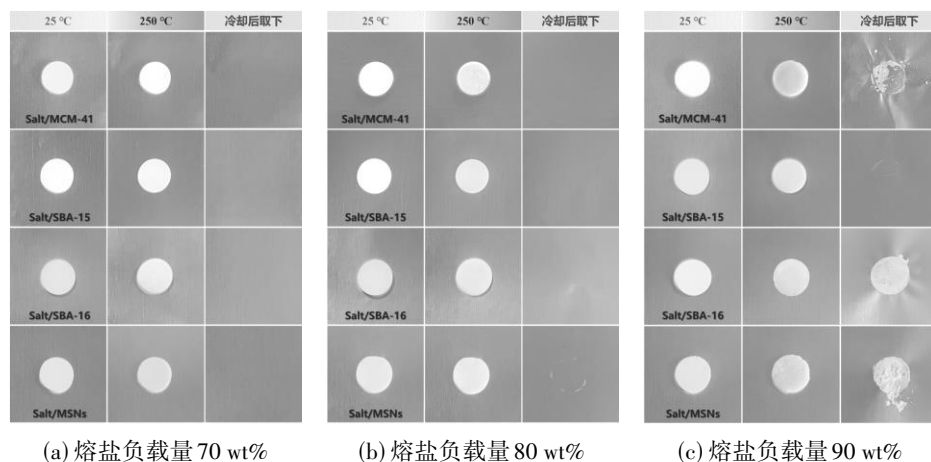


图4 复合相变材料的形状稳定性测试图像

Fig. 4 Images of the shape stability test for composite phase change materials

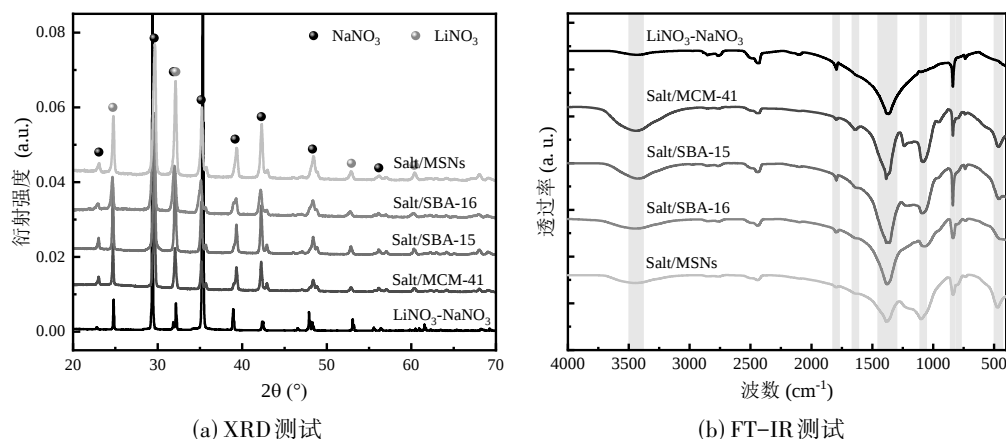


图5 纯熔盐及其复合相变储热材料的XRD和FT-IR测试图

Fig. 5 XRD patterns and FT-IR spectra of pure molten salt and its composite phase change materials

材料的相变温度、相变潜热与比热容。从图6可以看出, $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 熔盐分别在 194.03°C 和 185.26°C 处开始熔化和凝固, 该测量结果与文献报道数据高度一致^[22], 充分验证了本实验的可靠性和准确性。而相比于原始 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$, 复合相变材料的升/降温 DSC 曲线呈现出明显的差异。其中, Salt/MCM-41 和 Salt/SBA-16 在凝固过程中出现了额外的结晶峰, 对应凝固点升高, 表明共晶盐发生相分离。相比之下, SBA-15 和 MSNs 的引入使复合相变材料表现出双重熔化与凝固过程, 这源于介孔孔道的空间限域与界面限域效应, 即在纳米孔隙中相变介质存在配位数降低、缺陷密度增加、晶格有序性下降等现象, 导致其热力学行为明显偏离体相材料^[23-25]。而 Salt/MCM-41 和 Salt/SBA-16 未表现出类似特征, 这主要归因于载体孔径过小且比表面积过大。既往研究证实, 受限空间特征尺寸越小且孔壁界面作

用越强, 限域效应对材料相变行为的抑制作用愈发显著^[26, 27]。

图7(a)展示了本文制备的定形相变材料的熔化潜热和凝固潜热。结果表明, Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs 的熔化潜热分别为 160.23 J/g 、 226.73 J/g 、 171.31 J/g 和 190.37 J/g , 凝固潜热为 158.43 J/g 、 227.02 J/g 、 171.95 J/g 及 187.05 J/g 。其中, 采用 SBA-15 作为介孔载体对复合介质储热性能的抑制作用最弱, 而具有较小孔隙尺度的 MCM-41 和 SBA-16 因对熔盐的相变行为限制最为显著, 使得潜热损失较大。此外, 图7(b)对比了本研究制备的复合材料与文献中已报道的介孔二氧化硅基定型相变材料的储热性能。由图可知, 目前同类研究中复合材料的工作温区处于 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 范围以内, 相变潜热普遍低于 110 J/g , 储能密度和热能品位相对不足。而本文构建的介孔限域定型相变

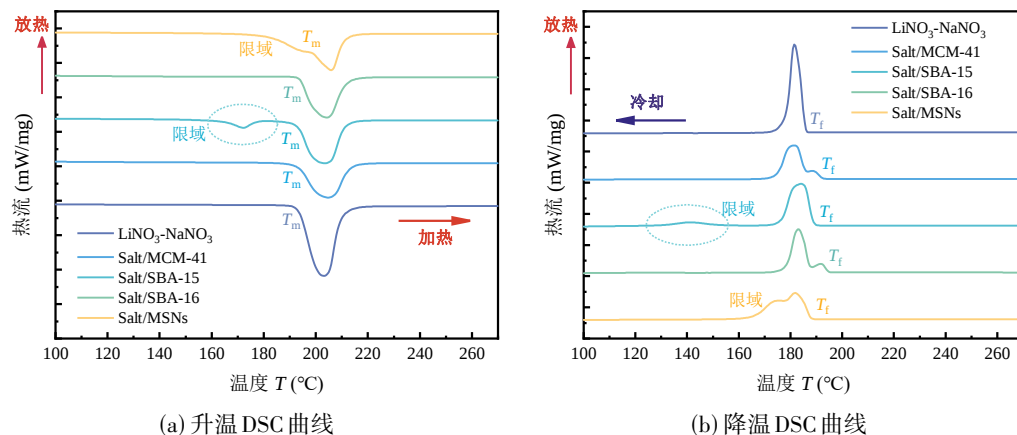


图6 纯盐及其复合相变储热材料的DSC测试结果

Fig. 6 DSC curves of pure salt and its composite phase change thermal storage materials

材料在储热密度方面实现了显著提升,其相变潜热 183.98%。
较文献报道的平均水平提高了约 100.69%~

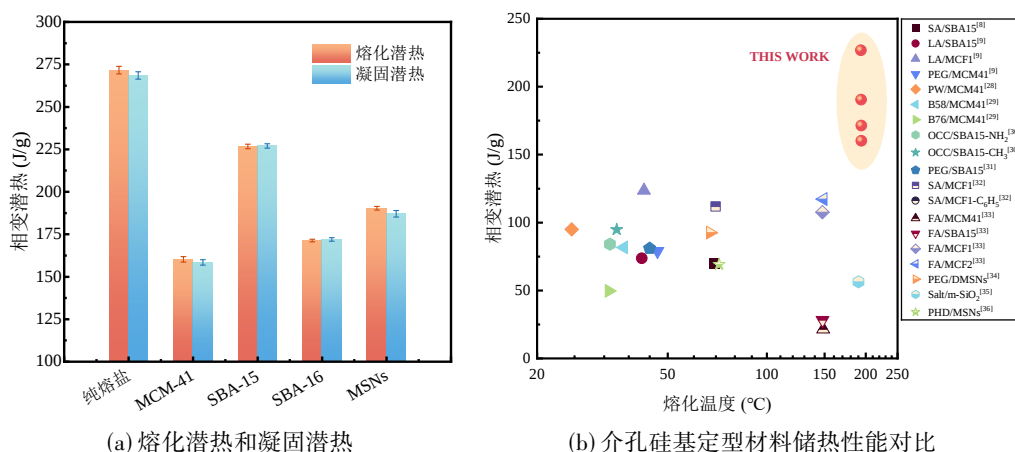
图7 介孔限域定型相变储热材料的相变潜热及其储热性能对比^[8, 9, 28-36]Fig. 7 Comparison of phase change latent heat and thermal storage performance of shape-stabilized mesoporous confined phase change thermal storage materials^[8, 9, 28-36]

表2 纯熔盐及其复合相变材料的相变温度和潜热

Table 2 Phase change temperature and latent heat of pure molten salt and its composite phase change materials

样品	负载量(wt%)	熔化过程		凝固过程	
		熔点 T_m (°C)	熔化潜热(J/g)	凝固点 T_f (°C)	凝固潜热(J/g)
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$	—	194.03	271.58	185.26	268.51
Salt/MCM-41	80	194.11	160.23	192.2	158.43
Salt/SBA-15	90	165.45/193.52	226.73	152.35/188.44	227.02
Salt/SBA-16	80	193.94	171.31	194.5	171.95
Salt/MSNs	80	182.05/193.74	190.37	178.50/187.85	187.05

为进一步探究介孔载体对熔盐相变潜热的影响,本文计算了复合材料的储热效率 E ,其定义如式(2)所示^[37]:

$$E = \frac{\Delta H_{m, \text{comp}} + \Delta H_{f, \text{comp}}}{\omega \times (\Delta H_{m, \text{salt}} + \Delta H_{f, \text{salt}})} \quad (2)$$

式中, $\Delta H_{m, \text{comp}}$ 和 $\Delta H_{f, \text{comp}}$ 分别表示复合介质的熔化焓和结晶焓,而 $\Delta H_{m, \text{salt}}$ 和 $\Delta H_{f, \text{salt}}$ 代表纯盐的熔化焓

和结晶焓。

图8展示了不同复合材料的储热效率 E 。实验结果表明,在最优熔盐负载量下,Salt/SBA-15的储热效率最高可达93.35%,而Salt/MSNs、Salt/SBA-16和Salt/MCM-41样品的储热性能则呈依次递减趋势。此外,在相同熔盐负载率下对不同复合材料的储热性能进行了对比,可以发现以MCM-41、SBA-16、SBA-15和MSNs为载体的复合相变材料,其储热效率分别为73.75%、79.45%、82.17%和87.35%。由此可见,介孔载体的引入会导致复合材料储热效率出现不同程度的衰减,且载体质量分数越高,相变潜热损失越显著。这一现象主要归因于以下两方面因素。首先,在介孔二氧化硅受限孔道内,熔盐与固相骨架间的相互作用促使部分熔盐紧密附着于孔壁,形成非熔融界面层^[9]。该界面层内的熔盐保持无定形状态,难以发生正常的结晶/熔化相变,从而导致材料的有效潜热值大幅衰减^[15]。其次,介孔网络的纳米限域效应显著改变了相变材料的理化性质,进一步降低了体系的能量密度^[23]。已有文献表明,载体孔道特征尺寸越小,其对储热材料物性的扰动越强烈,且界面层在孔隙中的体积占比越大,最终共同加剧了复合材料相变潜热的损失^[38, 39]。因此,结合图8的载体孔径分布进一步分析可知,在相同熔盐负载率下,复合材料的储热效率随载体孔径的减小而急剧下降。

2.3.2 比热容 图9分别展示了不同相变储热材料在凝固和熔融状态下的比热容。实验结果表明,在80~130℃和230~280℃的范围内,纯盐的测量比热分别为1.23~1.34 J/(g·K)和1.80~1.83 J/(g·K),与已

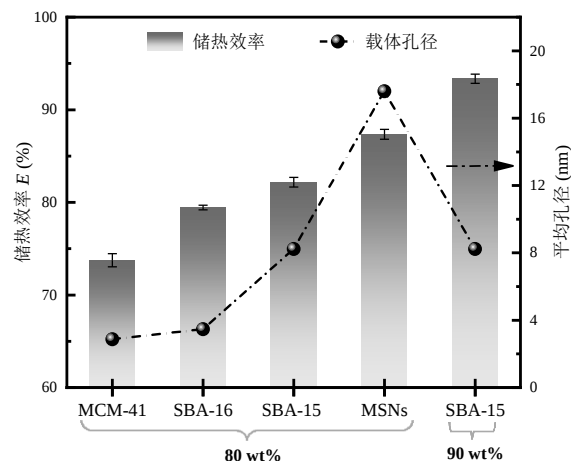


图8 复合相变材料的储热效率及其介孔载体的平均孔径

Fig. 8 Thermal storage efficiency of the composite phase change materials and the average pore diameter of the mesoporous supports

有文献的实验结果高度吻合^[40, 41]。在此基础上,通过对比纯盐和复合介质的比热容可以发现,尽管引入了比热更低的介孔二氧化硅载体,复合相变储热材料在凝固状态下的比热反而有所升高,其按大小依次排为Salt/MCM-41>Salt/SBA-16≈Salt/SBA-15>Salt/MSNs。当环境温度为100℃时,LiNO₃-NaNO₃、Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16和Salt/MSNs的比热容分别为1.27 J/(g·K)、1.39 J/(g·K)、1.36 J/(g·K)、1.37 J/(g·K)和1.33 J/(g·K)。另一方面,熔融态复合介质的比热容仅略低于纯熔盐,表现出优异的显热储热能力。在270℃条件下,载体类型对复合材料比热容的影响程度依次为:SBA-15<MCM-41<SBA-16≈MSNs。

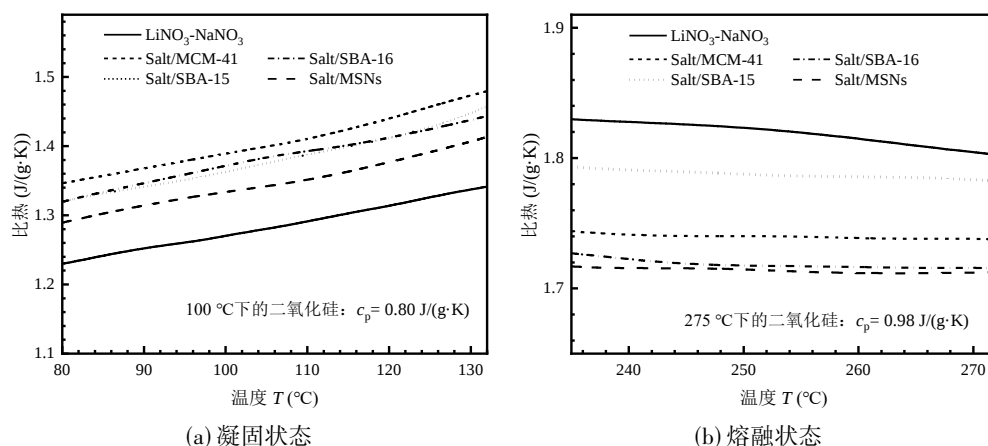


图9 纯熔盐及其复合相变储热材料的比热容

Fig. 9 Specific heat capacity of pure molten salt and its composite phase change thermal storage materials

为进一步阐明介孔载体对相变材料比热容的作用机制,本文基于热平衡比热预测模型(计算过程参考文献[42])计算了不同温度下复合材料的理论比热容,并将其与实验测量结果进行了对比,如图10所示。研究表明,在整个测试温度区间内,所有复合样品的实测比热容均明显高于理论预测值。对于凝固状态下的复合样品,实测比热容较理论值提升了11.42%~18.11%。即使在相变介质完全熔化后,样品的实际比热容仍略高于理论比热容。究其

原因,传统热平衡模型仅考虑了各组分对比热容的简单加权贡献,却忽略了纳米结构对材料热行为的影响^[43]。正如先前的微尺度模拟研究表明,当固相添加物特征尺寸降至纳米量级时,其与相变介质间的界面相互作用显著增强,这正是导致复合体系比热容异常升高的关键因素之一^[44, 45]。这一发现为设计高比热容的定型复合相变储热材料提供了重要的实验依据。

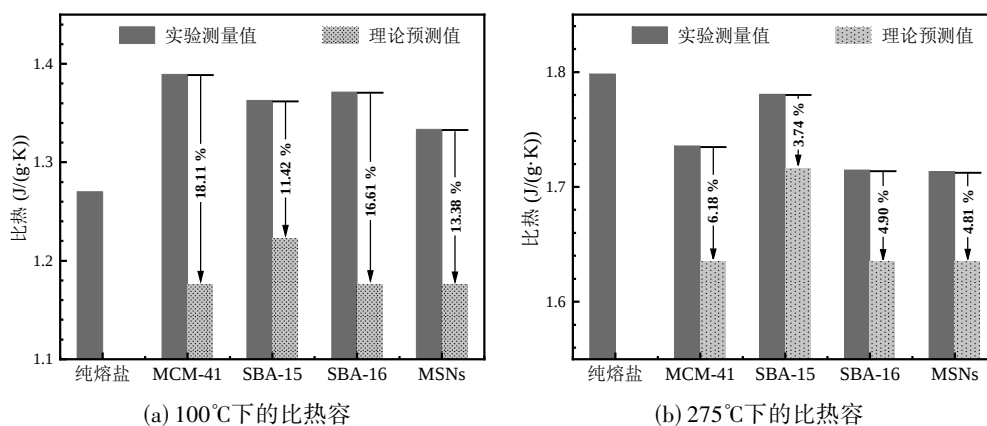


图10 纯熔盐及其复合相变储热材料在100℃和275℃下的比热测量值和理论预测值对比

Fig. 10 Comparison of the measured and theoretically predicted specific heat values of the pure molten salt and its composite phase change materials at 100°C and 275°C

2.3.3 传热特性 热导率决定了相变材料的储热与放热速率,是制约储能系统效率的重要热物理特性。为深入探究介孔载体对复合体系导热性能的影响,本文基于激光闪射法测量了实验样品在不同温度下的有效热导率,如图11所示。可以看出,无论是在固态还是熔融态下,所有样品的热导率均随温度的升高而略微下降。在40℃下,纯盐热导率为0.77 W/(m·K),而添加MCM-41、SBA-15、SBA-16和MSNs载体后的复合材料的有效热导率分别为0.78 W/(m·K)、0.81 W/(m·K)、0.73 W/(m·K)和0.96 W/(m·K)。而当温度达到100℃时,纯盐热导率为0.72 W/(m·K),MCM-41、SBA-15、SBA-16和MSNs所对应复合材料的热导率分别为0.71 W/(m·K)、0.73 W/(m·K)、0.69 W/(m·K)和0.91 W/(m·K)。此外,随着相变介质完全熔化,LiNO₃-NaNO₃、Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16和Salt/MSNs的热导率分别降低至0.58 W/(m·K)、0.51 W/(m·K)、0.55 W/(m·K)、0.50 W/(m·K)和0.74 W/(m·K)。值得注意的是,尽管引入了导热性能相对更优的二氧化硅载体骨架,但仅有MSNs展现出对复合体系热输运过程明显的强

化作用。在100℃和260℃下,Salt/MSNs材料的热导率相比于纯盐分别提升27.30%和32.87%,这一现象与MSNs的孔隙结构形貌密切相关。文献研究指出,随着孔隙尺度的缩小,定型封装复合相变材料体系的导热性能与限域空间特征存在显著的非线性关联。一方面,受限空间内相变介质因尺寸效应的影响,其本征热导率随着孔径减小而逐渐降低^[46, 47]。另一方面,相变介质与载体之间巨大的异质界面面积会加剧声子散射和引入较高的界面热阻,从而抑制体系内热流输运过程^[48-50]。因此,结合本文介孔载体孔隙结构表征数据可以发现,MSNs相对较大的介孔孔径能有效减轻纳米尺寸效应对熔盐本征热导率的削弱作用,而较小的比表面积则可以显著降低熔盐-载体间的异质界面热阻,两者协同作用是Salt/MSNs材料相比其余复合介质导热性能提升的主导原因。

2.4 热稳定性和热可靠性

采用热重分析法评估了复合相变储热材料的热稳定性,如图12所示。实验结果表明,混合硝酸盐在约485℃时开始分解,最大失重速率出现在

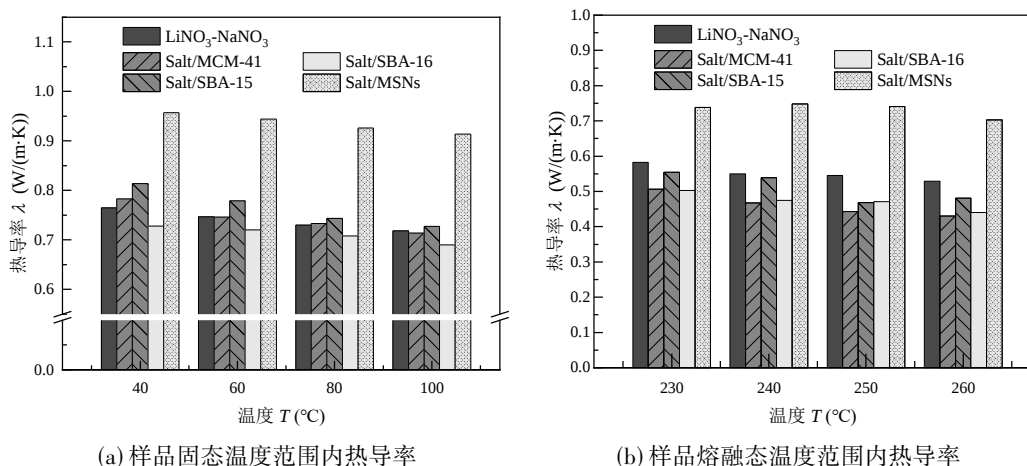


图 11 纯熔盐及其复合相变材料热导率随温度的变化规律

Fig. 11 Temperature dependence of thermal conductivity in pure molten salts and their composite phase change materials

660℃。此外,四种复合相变材料的热重曲线在500℃以下与纯熔盐基本一致,其对应的热分解温度分别为499℃(MCM-41)、481℃(SBA-15)、495℃(SBA-16)和498℃(MSNs)。这些结果表明,硅基介

孔载体的引入对相变材料的热分解行为影响较小,复合介质在高温环境下依然能保持良好的热稳定性,有效确保了其在储热应用中的安全性。

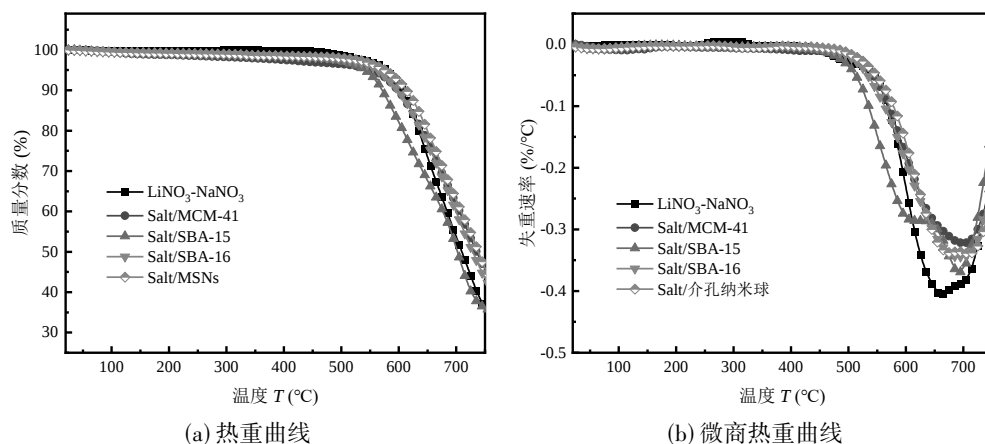


图 12 纯盐及其复合相变材料的热稳定性

Fig. 12 Thermal stability of pure salts and their composite phase change materials

为评估定型相变材料在实际应用环境下的热可靠性,本研究通过长期恒温熔融(100 h)与周期性冷热循环(100次)两种典型运行工况对样品进行性能测试。其中,长期恒温工况的运行温度设置为250℃,其高于混合盐熔点并远低于热分解温度。在每次热循环过程中,样品先以10℃/min的升温速率从50℃加热至250℃,随后在250℃下保持30 min以确保相变材料充分熔化,最后再以相同的降温速率冷却至50℃。所有测试均在空气氛围下进行。图13对比了四种介孔限域定型相变材料在可靠性测试前后的潜热值。结果表明,Salt/SBA-15和

Salt/MSNs的储热性能基本保持稳定,表现出良好的热可靠性。相比之下,Salt/SBA-16的潜热存在轻微衰减,其熔化焓与凝固焓的最大降幅分别为9.28%和9.72%。同时在100次热循环实验后,Salt/MCM-41对应的熔化焓与凝固焓也分别减少了5.84%和7.78%。但需要指出的是,尽管Salt/SBA-16和Salt/MCM-41两种材料在热循环和长期熔融后存在一定程度的储热性能衰减,但与已有文献报道的数据相比^[51-53],其性能损失仍在可接受范围内。

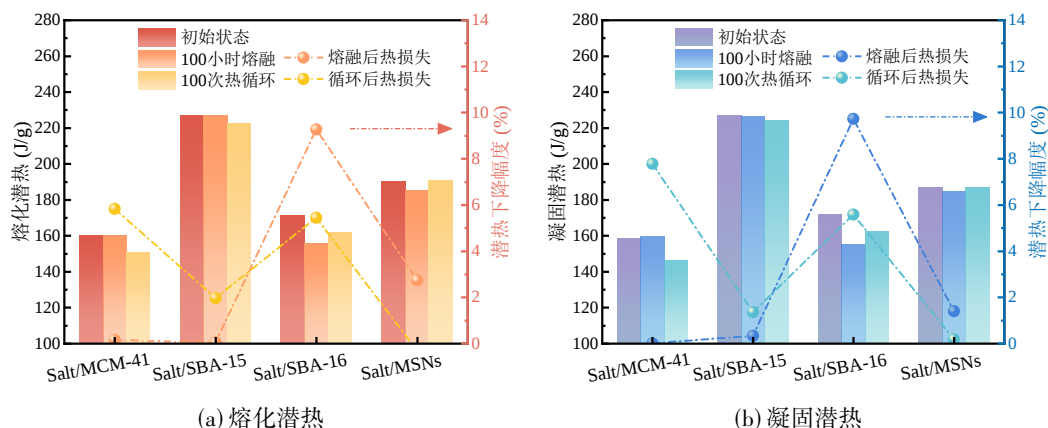


图 13 实验样品在经历 100 小时恒温熔融和 100 次热循环前后的储热性能变化

Fig. 13 Variations in the thermal storage performance of the samples before and after 100 h of isothermal melting and 100 thermal cycles.

3 结论

本文基于 MCM-41、SBA-15、SBA-16 和 MSNs 等四种介孔二氧化硅载体,采用熔融浸渍法实现了对 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 低共晶混合熔盐的定型封装,成功制备出一系列定型相变储热材料。在此基础上,实验探究了复合材料的微观形貌、形状稳定性、化学相容性、储热性能和传热性能,并对其热稳定性及热可靠性进行评估。主要结论归纳如下:

(1)作为相变材料的载体,MCM-41、SBA-15、SBA-16 和 MSNs 均展现出优异的防泄漏性,其最大熔盐负载量分别可以达到 80 wt%、90 wt%、80 wt% 和 80 wt%。同时,定型相变材料中 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 能够保持原有的晶体结构与化学组分,熔盐与介孔载体之间主要通过物理吸附和毛细作用力结合,未发生明显的化学反应。

(2)介孔载体的限域效应对定型相变材料的热力学行为具有显著影响。在相变特性方面,Salt/SBA-15 和 Salt/MSNs 在低于熔盐本征相变温度以下出现了二次熔化和凝固行为。而在储热性能方面,Salt/SBA-15 表现出最高的相变潜热与储热效率,其熔化潜热与凝固潜热分别为 226.73 J/g 和 227.02 J/g,储热效率可达 93.35%。同时,Salt/MCM-41、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs 的储热效率也能分别达到 73.75%、79.45% 和 87.35%。

(3)介孔载体的引入能有效提升复合材料在固态下的比热容,增幅介于 4.87%~12.08% 之间。然而,在 270℃ 温度下,Salt/MCM-41、Salt/SBA-15、Salt/SBA-16 和 Salt/MSNs 的比热容较纯盐分别降低了

3.68%、1.17%、4.92% 和 5.12%。此外,MSNs 载体可以强化复合体系的导热性能。在 100℃ 和 260℃ 下,Salt/MSNs 材料的热导率相比于纯盐分别提升 27.30% 和 32.87%。

(4)复合相变材料均表现出优异的热稳定性和热可靠性。经过 100 小时恒温熔融及 100 次升降温循环后,Salt/SBA-15 和 Salt/MSNs 的储热性能损失低于 3%,而 Salt/MCM-41 和 Salt/SBA-16 的储热性能损失不超过 10%。

符号说明

- c_p —— 材料比热容, $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$
- D —— 介孔载体孔径, nm
- m —— 添加试剂的质量, g
- P —— 压力, Pa
- T —— 温度, $^{\circ}\text{C}$
- λ —— 材料热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
- ω —— 复合材料中相变介质的负载率, %

下标

- meso —— 介孔二氧化硅
- Salt —— 共晶盐

参考文献

- [1] Banerjee B, Goswami S S, Mondal S. Utilizing multiple PCM reservoirs for electrical power generation in a concentrated solar power facility[J]. Spectrum of Engineering and Management Sciences, 2025, 3(1): 110-125.
- [2] Wang X N, Li W G, Luo Z Y, et al. A critical review on phase change materials (PCM) for sustainable and energy efficient building: Design, characteristic, performance and application[J]. Energy and Buildings, 2022, 260: 111923.
- [3] 高剑晨, 赵炳晨, 何峰, 等. 六水硝酸镁相变储热复合材料改性

- 制备及储/放热性能研究[J]. 化工学报, 2021, **72**(6): 3328–3337.
- Gao J C, Zhao B C, He F, et al. Preparation and investigation of the thermal charging and discharging of modified magnesium nitrate hexahydrate composite phase change material[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(6): 3328–3337.
- [4] Cárdenas-Ramírez C, Jaramillo F, Gómez M. Systematic review of encapsulation and shape-stabilization of phase change materials [J]. Journal of Energy Storage, 2020, **30**: 101495.
- [5] 肖俊兵, 钟湘宇, 任建地, 等. 基于生物碳材料强化的硬脂酸相变材料储热性能研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(3): 1312–1322.
- Xiao J B, Zhong X Y, Ren J D, et al. Research on the heat storage properties of stearic acid phase change materials enhanced by bio-carbon materials[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(3): 1312–1322.
- [6] 李亚琼, 梁凯彦, 王静静, 等. 介孔二氧化硅基复合相变材料研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, **42**(10): 1229–1243.
- Li Y Q, Liang K Y, Wang J J, et al. Research progress of mesoporous silica-based composite phase change materials[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, **42**(10): 1229–1243.
- [7] Li C E, Xu H, Guo C Z, et al. Thermal performance mechanisms of n-octadecane composite phase change materials (PCM) enhanced by hydrophilic and hydrophobic silica-based aerogels[J]. Journal of Building Engineering, 2025, **115**: 114533.
- [8] Kadoono T, Ogura M. Heat storage properties of organic phase-change materials confined in the nanospace of mesoporous SBA-15 and CMK-3[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, **16** (12): 5495–5498.
- [9] Mitran R, Berger D, Munteanu C, et al. Evaluation of different mesoporous silica supports for energy storage in shape-stabilized phase change materials with dual thermal responses[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119**(27): 15177–15184.
- [10] Wang L, Ye L, Cheng X, et al. Shape-stabilized polyethylene glycol composite phase change materials based on dendritic mesoporous silica sphere support for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2025, **282**: 113425.
- [11] Goitandia A M, Beobide G, Aranzabe E, et al. Development of content-stable phase change composites by infiltration into inorganic porous supports[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, **134**: 318–328.
- [12] Qiu L, Wang Z Y, Liu Z H, et al. Nanopore confinement-driven synchronous enhancement of thermal and mechanical properties of phase change materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(21): e202500957.
- [13] Atinafu D G, Nam J, Kim S. Engineered mineral-doped biochar-infused paraffin for synergistic enthalpy storage and enhanced thermal management[J]. Biochar, 2026, **8**(1): 6.
- [14] Nomura T, Zhu C Y, Sheng N, et al. Shape-stabilized phase change composite by impregnation of octadecane into mesoporous SiO₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, **143**: 424–429.
- [15] Wang Y, Yuan X F, Wang J J, et al. Influence of confinement on the thermophysical property of paraffin wax/Kevlar nanofibrous phase change film[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **104**: 114553.
- [16] Zhang J R, Feng Y H, Yuan H B, et al. Thermal properties of C₁₇H₃₆/MCM-41 composite phase change materials[J]. Computational Materials Science, 2015, **109**: 300–307.
- [17] Mao R, Yang Q R, Li Z Y, et al. Analysis of scale and frame interface effects on the solidification properties of solar salt in mesopores[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, **247**: 111949.
- [18] Wang Y B, Zhang B L, Ding X P, et al. Dendritic mesoporous organosilica nanoparticles (DMONs): Chemical composition, structural architecture, and promising applications[J]. Nano Today, 2021, **39**: 101231.
- [19] Niakan M, Masteri-Farahani M, Haidary H. Catalytic adipic acid production through the cyclohexene oxidation by a non-HNO₃ route over SBA-16 supported Venturello catalyst[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, **686**: 133465.
- [20] Li Y, Yue G, Yu Y M, et al. Preparation and thermal characterization of LiNO₃-NaNO₃-KCl ternary mixture and LiNO₃-NaNO₃-KCl/EG composites[J]. Energy, 2020, **196**: 117067.
- [21] Samylingam I, Aslfattahi N, Kadrigama K, et al. Improved thermophysical properties of developed ternary nitrate-based phase change material incorporated with MXene as novel nanocomposites[J]. Energy Engineering, 2021, **118**(5): 1253–1265.
- [22] Milian Y E, Ushak S, Cabeza L F, et al. Advances in the development of latent heat storage materials based on inorganic lithium salts[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, **208**: 110344.
- [23] Feng L L, Yu R X, Li Y, et al. Shape - stabilized phase change materials composed of polyethylene glycol and ordered mesoporous silica synthesized from fly ash[J]. Thermochimica Acta, 2023, **720**: 179428.
- [24] Zhang S, Jin Y G, Yan Y Y. Depression of melting point and latent heat of molten salts as inorganic phase change material: Size effect and mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, **346**: 117058.
- [25] Yazlak M G, Ali Khan Q, Steinhart M, et al. Melting temperature depression and phase transitions of nitrate-based molten salts in nanoconfinement[J]. ACS Omega, 2022, **7**(28): 24669–24678.
- [26] Feng D L, Li P, Feng Y H, et al. Using mesoporous carbon to pack polyethylene glycol as a shape-stabilized phase change material with excellent energy storage capacity and thermal conductivity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **310**: 110631.
- [27] Lincu D, Ioniță S, Mocioiu O C, et al. Aluminum doping of mesoporous silica as a promising strategy for increasing the energy storage of shape stabilized phase change materials containing molten NaNO₃: KNO₃ eutectic mixture[J]. Journal of Energy Storage, 2022, **49**: 104188.
- [28] Zhang Y Z, Zheng S L, Zhu S Q, et al. Evaluation of paraffin infiltrated in various porous silica matrices as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2018, **171**: 361–370.
- [29] Zhang L J, Shi H F, Li W W, et al. Structure and thermal performance of poly(ethylene glycol) alkyl ether (Brij)/porous silica (MCM-41) composites as shape-stabilized phase change materials[J]. Thermochimica Acta, 2013, **570**: 1–7.
- [30] Li Y Q, Huang X B, Hai G T, et al. Crystallization of C18 in mesoporous silica: Effect of surface functionalization and nanoconfinement[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **428**: 131075.
- [31] Feng L L, Zhao W, Zheng J, et al. The shape-stabilized phase

- change materials composed of polyethylene glycol and various mesoporous matrices (AC, SBA-15 and MCM-41) [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(12): 3550–3556.
- [32] Matei C, Buhălteanu L, Berger D, et al. Functionalized mesoporous silica as matrix for shape-stabilized phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, **144**: 118699.
- [33] Liu S, Ma G X, Xie S L, et al. Diverting the phase transition behaviour of adipic acid via mesoporous silica confinement[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(113): 111787–111796.
- [34] Niu C, Jing Y J, Jiao R, et al. Dendritic mesoporous silica-confined phase-change composites in a sodium alginate aerogel for stable solar-driven water evaporation and energy harvesting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **531**: 173560.
- [35] Li Y P, Kuang Y, Ma S, et al. Interface and structure effects on thermal properties and phase-change characteristics of chloride-based CPCMs toward sustainable thermal storage[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2026, **259**: 128333.
- [36] Chen Y J, Liu J H, Li X H, et al. Mesoporous silica-loaded phosphorus-modified hexadecanol nanocomposites for flame-retardant and shape-stabilized phase change materials[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, **199**: 109227.
- [37] 李培. 废弃生物质衍生多级孔骨架复合相变材料的热性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2024.
- Li P. Thermal property of waste biomass-derived hierarchical porous composite phase change materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2024.
- [38] Zhang S, Gao H T, Yan Y Y. Atomic insights into melting behaviours of phase change material confined in nanospace[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **366**: 120298.
- [39] Mitran R A, Ioniță S, Linciu D, et al. A review of composite phase change materials based on porous silica nanomaterials for latent heat storage applications[J]. *Molecules*, 2021, **26**(1): 241.
- [40] Coscia K, Elliott T, Mohapatra S, et al. Binary and ternary nitrate solar heat transfer fluids[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2013, **135**(2): 021011.
- [41] Zhou D, Eames P. Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **157**: 1019–1025.
- [42] Cao L H, Fang M H, Cong Y. Effect of nanoparticle clusters on the specific heat capacity of a molten carbonate for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, **68**: 107664.
- [43] Jin L, Noraldeed S F M, Zhou L P, et al. Effects of solid/liquid interface on size-dependent specific heat capacity of nanoscale water films: Insight from molecular simulations[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, **537**: 113001.
- [44] Carrillo-Berdugo I, Grau-Crespo R, Zorrilla D, et al. Interfacial molecular layering enhances specific heat of nanofluids: Evidence from molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **325**: 115217.
- [45] Wen H R, Lin S C, Zhao C Y, et al. Nanoparticle surface charge-enhanced heat capacity in molten salt phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **243**: 111795.
- [46] He Z Y, Yang Q R, Li Z Y, et al. Effect of the mesoporous size, structure and surface on the melting and heat transport properties of solar salt[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **248**: 111978.
- [47] Pan G, Ding J, Chen P, et al. Finite-size effects on thermal property predictions of molten salts[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **221**: 110884.
- [48] Zhou W N, Yang Z X, Lin L, et al. Molecular insights into thermal conductivity enhancement and interfacial heat transfer of molten salt/porous ceramic skeleton composite phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, **232**: 125934.
- [49] Gonçalves W, Termentzidis K. Interfacial thermal resistance between nano-confined water and functionalized silica: Molecular dynamics simulations[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2025, **242**: 126838.
- [50] Yadav A, Pandey A K, Samykano M, et al. A review of organic phase change materials and their adaptation for thermal energy storage[J]. *International Materials Reviews*, 2024, **69**(7/8): 380–446.
- [51] Yu Z Q, Li X D, Wang J, et al. Form-stable $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaCl}$ /mullite phase change composite with SiC enhanced thermal conductivity for high temperature thermal storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, **87**: 111511.
- [52] Vigneshwaran P, Shaik S, Suresh S, et al. Solar salt with carbon nanotubes as a potential phase change material for high-temperature applications: investigations on thermal properties and chemical stability[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(20): 17563–17572.
- [53] Shen Z H, Kwon S, Lee H L, et al. Enhanced thermal energy storage performance of salt hydrate phase change material: Effect of cellulose nanofibril and graphene nanoplatelet[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, **225**: 111028.