

# 新型 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复合相变材料的制备研究

李祥林<sup>1</sup>, 王强强<sup>2\*</sup>, 罗孝学<sup>2</sup>, 曹士博<sup>2</sup>, 王天任<sup>2</sup>

(1. 北部湾大学海运学院, 广西 钦州 535011;

2. 北部湾大学机械与船舶海洋工程学院, 广西 钦州 535011)

**摘要:** 为制备相变温度适宜、潜热值大、性能优越的空调相变蓄冷材料, 采用  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为空调蓄冷基材, 添加丙三醇和乙醇作温度调节剂, 成功制备了一种新型有机-无机共晶空调蓄冷材料 (PCM); 利用 DSC 与高低温交变箱测试了新型蓄冷材料的相变潜热值与相变温度。以  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  作成核剂, 经过 100 次热循环实验发现新型复合 PCM 未出现相分离, 具有良好的热稳定性。

**关键词:** 蓄冷; 丙三醇; 乙醇; 复合相变材料

中图分类号: TK02

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0172-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.032

## Preparation of novel $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ composite phase transition materials

LI Xiang-lin<sup>1</sup>, WANG Qiang-qiang<sup>2\*</sup>, LUO Xiao-xue<sup>2</sup>, CAO Shi-bo<sup>2</sup>, WANG Tian-ren<sup>2</sup>

(1. Maritime College, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China;

2. College of Mechanical and Marine Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

**Abstract:** A new type of organic-inorganic co-crystalline cold storage material for air conditioner, a composite phase change material (PCM) with appropriate temperature, large latent heat value and excellent performance is successfully prepared by using  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as cold storage base material, as well as glycerol and ethanol as temperature regulators. The material's latent heat value and phase change temperature are tested by means of a DSC and a high-low temperature alternating box. It is discovered that the novel composite PCM made with  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrCO}_3$  as nucleating agents has not appeared phase separation after 100 times of thermal cycling tests, showing good thermal stability.

**Key words:** cold storage; glycerol; ethanol; composite phase change material

石油、天然气等化石能源的储量急剧下降, 随着可再生能源技术的进步和环境保护意识的增强, 寻找替代的可再生能源显得尤为重要。相变储能技术是一种特殊的能量转换和储存技术, 利用物质在相态转换的过程中吸收、储存或释放潜热的特性来储热或蓄冷, 解决了能量在时空难以高效利用的难题<sup>[1-2]</sup>。相变储能技术是一种高效、灵活的能源利用方式, 有助于减少能源的浪费和环境污染, 并被广泛应用于建筑空调、太阳能热泵、冷链运输、废热回收等领域。根据化学成分的不同, 相变材料 (PCM) 通常可分为有机、无机和共晶 3 种类型。常见的无机相变材料包括水合物、金属合金和熔融盐<sup>[3-5]</sup>。无机水合盐相变材料在中低温储能中具有高储能密

度、良好的热导性能、较大的潜热值和合适的相变温度, 是一种高效、安全、环保、经济的储能、节能材料。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的相变温度大约在 117°C, 相变潜热值大约 167 kJ/kg, 具有储能密度大、不可燃、价格低廉等优势, 是一种非常具有潜力的中低温储能材料, 在太阳能储能领域中应用非常广泛<sup>[6]</sup>。相关学者对  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  开展了大量研究, Huang 等<sup>[7]</sup> 研究了  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的热分解机理, 发现  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在分解过程中会出现 5 个明显的内热峰。赵彩燕等<sup>[8]</sup> 数值模拟了六水氯化镁的脱水反应过程, 给出了六水氯化镁在蓄热过程中传热不足的解决方法。Gasia 等<sup>[9]</sup> 对含 95%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水氯镁石的热行为进行了研究, 发现 204 kg 的水氯镁石可储存

收稿日期: 2024-03-11; 修回日期: 2024-07-27

基金项目: 北部湾大学校级科研项目 (YLXKKY202270)

作者简介: 李祥林 (1980-), 男, 学士, 教授, 研究方向为货物制冷运输、制冷压缩机、相变储能、电喷主机应用, 84726703@qq.com; 王强强 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为热泵技术与相变蓄冷, 通讯联系人, 3091772668@qq.com。

3.07 kW·h 的显热和 11.97 kW·h 的潜热。开发相变温度在 11℃ 左右的共晶相变材料,不仅可以使六水氯化镁用作空调热泵的蓄冷介质,而且能够缓解六水氯化镁的脱水现象。Ling 等<sup>[10]</sup>在  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中加入  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,发现二者的比例在 35%~50% 时相变温度为 60℃,潜热值较大。Sum 等<sup>[11]</sup>把适量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入到  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  做成核剂,发现由质量分数 95%  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 1%  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  组成的复合材料应用在建筑物围护结构和通风系统,热舒适度能够达到 78.3%。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的相变温度大约在 29℃,具有较高的潜热值( $\Delta H = 150 \sim 200 \text{ J/g}$ )、安全无毒等优点<sup>[12-14]</sup>,经济效益优越。相变温度与人体舒适的环境温度范围基本一致<sup>[15-16]</sup>。Assarsson 等<sup>[17]</sup>研究了  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  组成的三元体系相图,发现两者之间能够形成共熔混合物,为  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  复合材料的制备提供了依据。El-Sebaili 等<sup>[18]</sup>和 Tyagi 等<sup>[19]</sup>分别对  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  进行了 1 000 次热循环实验,发现二者在 1 000 次热循环后都具有良好的储热稳定性。Li 等<sup>[20]</sup>以质量分数 3%  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 1%  $\text{SrCO}_3$  做成核剂添加到  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (质量分数,下同)中,同时添加 0.1% HEC 作增稠剂,得到相变温度为 21.41℃、潜热值为 102.3 J/g 的复合相变材料。Zhang 等<sup>[21]</sup>研究发现在 44.7%  $\text{CaCl}_2-35\% \text{H}_2\text{O}-10\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  复合材料中加入 0.3% HEC、2%  $\text{SrCO}_3$  能够有效抑制材料的相分离和过冷,并加入 8% EG 增强材料的热导性能,制备的复合材料应用在光伏电池散热板上,增强了光伏电池板的热效率。

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共晶相变材料在中低温领域中具有广阔的应用前景。为了更好地应用在建筑空调蓄冷领域中,应选择合适的温度调节剂来改变共晶材料的相变温度。研究中以丙三醇和乙醇作温度调节剂, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作相变蓄冷基材,添加  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCO}_3$  对复合材料进行改性,考察 2 种成核剂对体系过冷的影响,制备一种蓄冷性能良好、过冷度低的有机-无机共晶材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及试剂

低温差示扫描量热仪(DSC-300C 型),上海皆准仪器设备有限公司;热电偶(T 型热电偶);数据采

集仪(34970A 型,精确度  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ ),美国安捷伦公司;电子分析天平(FA1104),上海上平仪器有限公司;高低温交变箱(WJ-HW-100),杭州五嘉机械有限公司;超声波振荡仪(WMG-500F 型),上海微弥超声仪器有限公司;恒温磁力搅拌器,常州越型仪器制造有限公司。

无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ , AR)、六水氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR)、丙三醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , AR)、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR)、六水氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR)、碳酸锶( $\text{SrCO}_3$ )均购自国药集团化学试剂有限公司。去离子水,实验室自制。

### 1.2 蓄冷材料制备

#### 1.2.1 制备 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

实验中依据  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )与水( $\text{H}_2\text{O}$ )的物质的量比为 111:108,用无水氯化钙和去离子水配制六水氯化钙溶液。在实验中,使用电子天平称取 19 g 无水氯化钙和 18.5 g 去离子水,将这 2 种物质混合,并在混合后的溶液上覆盖保鲜膜进行密封。在恒温磁力搅拌器上对溶液进行搅拌,直至其中无较大颗粒。使用超声波振荡仪对溶液进行振荡处理,直到溶液变得清澈。静置溶液至室温后,插入 T 型热电偶,以测试六水氯化钙溶液的相变温度。

#### 1.2.2 制备 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共晶相变材料

在电子天平上称取 12.5 g(25%)六水氯化镁,与制备的六水氯化钙进行混合,在恒温磁力搅拌器上搅拌 30 min 至清澈,静置至室温后插入 T 型热电偶测试六水氯化钙溶液的相变温度。

#### 1.2.3 制备复合 PCM

实验中把  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作蓄冷基材,加入丙三醇作主温度调节剂,乙醇为辅助温度调节剂。丙三醇作为一种优良的载冷剂,不仅具有良好的热物理性质,同时安全环保。丙三醇在常温下具有较高的黏稠度,实验中加入的丙三醇量在 2%~5% 之间。实验中添加辅助温度调节剂量定为 2%。实验中复合 PCM 的配比及编号如表 1 所示。

表 1 复合 PCM 的配比及编号 %

编号	蓄冷基材	乙醇	丙三醇
C1	96	2	2
C2	95	2	3
C3	94	2	4
C4	93	2	5

### 1.3 测试与表征

使用 DSC 测试复合材料的相变温度与相变潜热值, 实验中以空气氧化坩埚作参照, 设置升、降扫描速率  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 温度范围  $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ , 每个试样实测 5 次, 取 5 次测试结果的平均值。

实验中设置高低温交变箱控制样品的环境温度 (控温范围  $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ ), 在步冷实验平台上对材料进行熔化、凝固循环。T 型热电偶插入制备的 PCM 材料中心位置, 不接触杯壁和底部, 设置熔化、凝固温度分别为  $40^{\circ}\text{C}$  和  $-20^{\circ}\text{C}$ , 实测材料的步冷曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 步冷曲线分析

图 1 分别是  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的步冷曲线, 从步冷曲线中可以观察到  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的相变温度分别为  $29$ 、 $21.4^{\circ}\text{C}$ , 这与文献 [14, 20] 基本一致, 蓄冷基材显示出明显的相变平台。因此配制的蓄冷基材能够进行后续的实验。

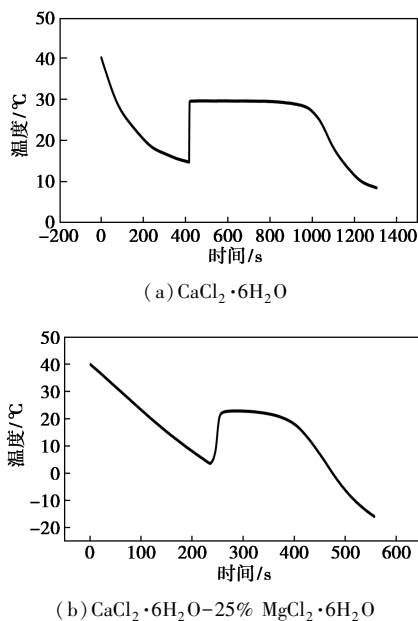


图 1 蓄冷材料步冷曲线

### 2.2 DSC 分析

根据测定的差示扫描量热仪 (DSC) 曲线, 实测各样品的相变温度和相变潜热值详见表 2。从表 2 可以得知, 样品 C2 和 C3 的相变温度符合空调蓄冷温度 ( $5\sim 12^{\circ}\text{C}$ ) 的要求 [22]。值得注意的是, 复合 PCM 中添加的丙三醇和乙醇含有亲水基团 (羟基), 与水分子形成氢键, 从而降低水合盐的离化程度。这一特性减弱了  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  与结晶水之间的结合

力, 进而增加了水合盐的稳定性。这种结构调控的方法在提高相变材料性能的同时, 为在蓄能领域的应用提供了更为可行的解决方案 [23]。且随着丙三醇添加量的增加, 溶液中丙三醇的浓度增大, 复合 PCM 的相变温度和潜热值都有所减小, C2 的相变温度为  $11.2^{\circ}\text{C}$ , 潜热值为  $135 \text{ J/g}$ , 能够较好地充当空调热泵蓄冷工质。

表 2 不同试样的 DSC 测试值

编号	相变温度/ $^{\circ}\text{C}$	潜热值/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
C1	14.40	147
C2	11.20	135
C3	11.08	119
C4	6.20	102

### 2.3 成核剂选择

如图 2 所示,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在温度下降到接近凝固点时复合 PCM 中难以结晶, 无法继续凝固过程, 导致出现过冷现象。在复合 PCM 中加入成核剂能够提供稳定的晶核位点, 促进晶核的形成, 降低材料的过冷度。实验中以晶格参数差距在 15% 以内的物质作成核剂为准则 [24], 选择  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  为复合 PCM 的成核剂, 从图 2 可以看出,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  都可以降低复合 PCM 的过冷度, 且  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  降低过冷度的效果较  $\text{SrCO}_3$  明显。

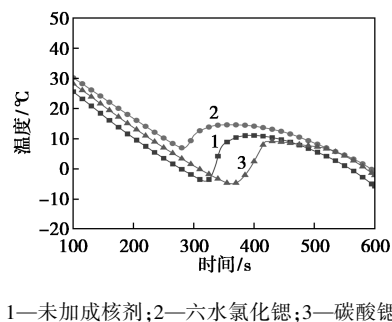


图 2 不同成核剂对复合 PCM 过冷度的影响

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在降低复合 PCM 过冷度的同时对材料的相变温度产生了影响, 实验中把  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  按照一定的比例添加到复合 PCM 中作成核剂, 不同比例的  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  对复合 PCM 过冷度的影响如图 3 所示。添加的  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  为 2:1 时, 复合 PCM 的过冷度降到  $2.4^{\circ}\text{C}$ , 相变温度基本保持不变。从分子动力学的理论分析, 添加的  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SrCO}_3$  为复合 PCM 提供了良好的附着位点, 使复合 PCM 分子之间的相互作用力增强, 减少了晶核形成所需的界面能量 (结晶位

垒),促进了相变材料晶核的形成。

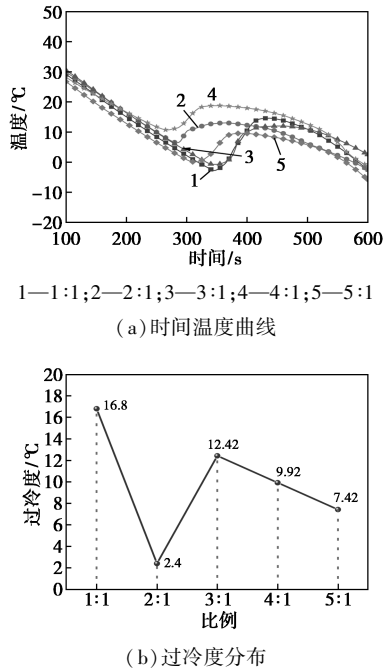


图3 成核剂比例与过冷度关系

#### 2.4 复合 PCM 热稳定性分析

相变材料的热循环稳定性在实际工程应用中具有非常重要的意义<sup>[25]</sup>。实验中把复合 PCM 放在高低温交变箱中熔化、凝固循环 100 次,记录复合 PCM 循环 20、40、60、80、100 次时的相变温度与潜热值。如图 4 所示,复合 PCM 循环 100 次之后相变温度与潜热值基本保持不变,复合 PCM 的相变温度符合空调热泵蓄冷时的温度范围。

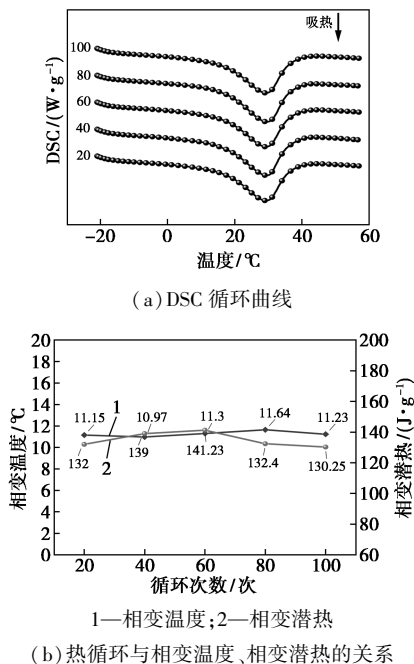


图4 复合 PCM 热循环测试

实验中使用的相变基材是无机盐类,相分离是无机盐类自身的一大缺点。在实验中添加的丙三醇除了作相变温度调节剂之外,由于自身较大的黏度特性,有效地抑制了新型相变材料的相分离。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  熔化、凝固的过程中会分解为其他的熔融物质,如二水氯化钙、二水氯化镁等<sup>[26-27]</sup>。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分解的异物会降低 PCM 的潜热值,实验发现复合 PCM 的相变潜热值基本不变,主要是丙三醇降低了水合盐的分离,起到了改善复合 PCM 相分离的作用。

### 3 结论

以  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为空调蓄冷基材,丙三醇和乙醇作温度调节剂,制备了一种新型的有机-无机共晶相变材料。实验发现,质量配比 95%  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-25\% \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+2\% \text{乙醇}+3\% \text{丙三醇}$  的复合 PCM 的相变温度为 11.2°C,相变潜热值 135 J/g,能够应用在空调热泵蓄冷领域。

添加  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SrCO}_3$  作成核剂,当添加的二者质量比为 2:1 时,复合 PCM 的过冷度降到 2.4°C。经过 100 次热循环实验发现复合 PCM 的相变潜热和相变温度基本不变,具有良好的热稳定性。复合 PCM 中丙三醇在作温度调节剂的同时起到了增稠剂的作用,制备的复合 PCM 材料成分简单、原料易得。

### 参考文献

- [1] Zahir M H, Mohamed S A, Saidur R, *et al.* Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 793-817.
- [2] 韩兴超,徐会金,吴陈度,等. 储热空间内支撑结构对相变结晶膨胀的影响[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(1): 187-195.
- [3] Jaguemont J, Omar N, Van den Bossche P, *et al.* Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review[J]. *Applied thermal Engineering*, 2018, 132: 308-320.
- [4] Lin Y, Jia Y, Alva G, *et al.* Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2730-2742.
- [5] Yu M, Li S, Zhang X, *et al.* Techno-economic analysis of air source heat pump combined with latent thermal energy storage applied for space heating in China[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 185: 116434.
- [6] Wu N, Liu L, Yang Z, *et al.* Design of eutectic hydrated salt composite phase change material with cement for thermal energy regulation of buildings[J]. *Materials*, 2020, 14(1): 139.
- [7] Huang Q, Lu G, Wang J, *et al.* Thermal decomposition mechanisms

- of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 159–164.
- [8] 赵彩燕, 陈威, 李泽宇, 等. 六水氯化镁脱水蓄热过程的数值模拟[J]. *低温与超导*, 2022, 50(1): 62–69.
- [9] Gasia J, Gutierrez A, Peiró G, *et al.* Thermal performance evaluation of bischofite at pilot plant scale [J]. *Applied Energy*, 2015, 155: 826–833.
- [10] Ling Z, Liu J, Wang Q, *et al.*  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eutectic/ $\text{SiO}_2$  composite phase change material with improved thermal reliability and enhanced thermal conductivity [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 172: 195–201.
- [11] Sum W, Huang R, Ling Z, *et al.* Two types of composite phase change panels containing a ternary hydrated salt mixture for use in building envelope and ventilation system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 177: 306–314.
- [12] Kenisarin M, Mahkamov K. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 255–286.
- [13] Lane G A. Low temperature heat storage with phase change materials [J]. *International Journal of Ambient Energy*, 1980, 1(3): 155–168.
- [14] Xinxing Z, Yuan Z, Xiang L, *et al.* Research progress of calcium chloride hexahydrate phase change material [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(1): 40.
- [15] Veerakumar C, Sreekumar A. Phase change material based cold thermal energy storage: Materials, techniques and applications—A review [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 67: 271–289.
- [16] Zhang P, Xiao X, Ma Z. A review of the composite phase change materials: Fabrication, characterization, mathematical modeling and application to performance enhancement [J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 472–510.
- [17] Assarsson G O. Equilibria in aqueous systems containing  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$ . III. The ternary system  $\text{CaCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(4): 1442–1444.
- [18] El-Sebaï A A, Al-Heniti S, Al-Agel F, *et al.* One thousand thermal cycles of magnesium chloride hexahydrate as a promising PCM for indoor solar cooking [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(4): 1771–1777.
- [19] Tyagi V V, Buddhi D. Thermal cycle testing of calcium chloride hexahydrate as a possible PCM for latent heat storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(8): 891–899.
- [20] Li G, Zhang B, Li X, *et al.* The preparation, characterization and modification of a new phase change material:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eutectic hydrate salt [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 126: 51–55.
- [21] Zhang Y, Zhang X. Thermal properties of a new type of calcium chloride hexahydrate-magnesium chloride hexahydrate/expanded graphite composite phase change material and its application in photovoltaic heat dissipation [J]. *Solar Energy*, 2020, 204: 683–695.
- [22] Wang X, Dennis M, Hou L. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 34–51.
- [23] 高才, 周国燕, 胥义华, 等. 乙二醇和丙三醇水溶液冻结特性的研究 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(2): 123–128.
- [24] Lane G A. Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, 27(2): 135–160.
- [25] 韩兴超, 章学来, 华维三, 等. 成核剂对相变材料  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  储热特性的影响 [J]. *化工进展*, 2018, 37(7): 2727–2733.
- [26] 曹士博, 罗孝学, 韩晓春, 等. 新型有机-无机复合相变蓄冷材料的制备及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(5): 68–72.
- [27] Weck P F, Kim E. Solar energy storage in phase change materials: First-principles thermodynamic modeling of magnesium chloride hydrates [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(9): 4618–4625. ■

(上接第 171 页)

- [11] Zhou A J, Du J W, Varrone C, *et al.* VFAs bioproduction from waste activated sludge by coupling pretreatments with *Agaricus bisporus* substrates conditioning [J]. *Process Biochemistry*, 2014, 49(2): 283–289.
- [12] Liu Z H, Zhou A J, Liu H Y, *et al.* Extracellular polymeric substance decomposition linked to hydrogen recovery from waste activated sludge: Role of peracetic acid and free nitrous acid co-pretreatment in a prefermentation-bioelectrolysis cascading system [J]. *Water Research*, 2020, 176 (prepublish): 115724.
- [13] Chen H B, Wang D B, Li X M, *et al.* Enhancement of post-anoxic denitrification for biological nutrient removal: Effect of different carbon sources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8): 5887–5894.
- [14] Gong S H, Dondo O O, Cai Q J, *et al.* Improved lakeshore sediment microenvironment and enhanced denitrification efficiency by natural solid carbon sources [J]. *International Journal of Sediment Research*, 2022, 37(6): 823–832.
- [15] Ma H, Zhang B, Hu Y, *et al.* Correlation analysis of intestinal redox state with the gut microbiota reveals the positive intervention of tea polyphenols on hyperlipidemia in high fat diet fed mice [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(26): 7325–7335.
- [16] Li H, Song W L, Cheng J, *et al.* Effects of harvest month on biochemical composition of alligator weed for biohydrogen and biomethane cogeneration: Identifying critical variations in microbial communities [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 4161–4173.
- [17] Ma X Y, Li S P, Tong X X, *et al.* An overview on the current status and future prospects in *Aspergillus* cellulase production [J]. *Environmental Research*, 2024, 244: 117866.
- [18] Wang Q, Zhou X B, Su H, *et al.* Accelerated sulfate reducing bacteria corrosion of X80 pipeline steel welded joints under organic carbon source starvation [J]. *Materials Degradation*, 2022, 6(1): 82.
- [19] 姚创, 刘晖, 罗晓栋, 等. 华南地区低有机质污泥碱性厌氧产酸 (VFAs) 性能机理与菌群分析 [J]. *化工学报*, 2016, 67(4): 1565–1571.
- [20] 陈立香, 李祎頔, 田晓春, 等. 革兰氏阳性电活性菌的电子传递及其应用 [J]. *化学进展*, 2020, 32(10): 1557–1563. ■