

УДК 544.33:544.34
DOI 10.26456/vtchem2026.3.7

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТА И ХЛОРИДА МАГНИЯ

Д.А. Кулида, Н.О. Ильина, Д.С. Тестов, А.М. Моржухин,
С.В. Моржухина

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Университет «Дубна», г. Дубна*

Аннотация. Данная статья посвящена получению и исследованию фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе кристаллогидратов солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавками NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, расширенного графита и карбоксиметилцеллюлозы. Полученные материалы исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии и температурной истории. Рассчитаны основные термохимические характеристики, такие как температура и энтальпия кристаллизации ($t_{\text{кр}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$) и плавления ($t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$). Показана их стабильность при термоциклировании в течение 500 циклов нагрева/охлаждения. Выбраны составы пригодные для применения в качестве ТАМ.

Ключевые слова: *гексагидрат нитрата магния, гексагидрат хлорида магния, теплоаккумулирующие материалы, метод температурной истории, фазовый переход, термохимические свойства, дифференциально сканирующая калориметрия.*

1. Введение

Проблема аккумулирования тепловой энергии приобретает особое значение в связи с необходимостью решения важнейшей проблемы современной энергетики России, сформулированной Правительством РФ в 2024 году – снижение неравномерности производства и потребления энергии [1]. Крайне важно сохранение тепловой энергии, контроль её использования по мере возникновения потребности в ней. При этом системы хранения тепловой энергии (СХТЭ) способствуют снижению выбросов парниковых газов в атмосферу и являются одними из самых дешёвых технологий накопления энергии. Ядром СХТЭ является теплоаккумулирующий материал (ТАМ). СХТЭ способна снизить потребление энергии для обогрева помещений в зимнее время до 32% [2]. Использование фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ФТАМ) позволяет существенно снизить объёмы теплоаккумулирующего материала, следовательно, и стоимость СХТЭ.

Материалы, используемые в тепловых аккумуляторах для промышленного производства тепла котельными и теплоэлектроцентралями, должны удовлетворять следующим требованиям: температура фазового перехода в диапазоне перехода 80–115 °С, $\Delta H_{пл} > 80$ Дж/г, незначительная величина переохлаждения при кристаллизации, нетоксичность, взрывобезопасность, доступность, термостабильность.

Под указанные критерии подходят кристаллогидраты солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [3,4]. Однако они обладают рядом недостатков, без устранения которых их невозможно применять в качестве ТАМ: переохлаждение, инконгруэнтное плавление, фазовая сегрегация, склонность к стеклованию в случае дегидратации.

Переохлаждение будет непосредственно влиять на температурные пределы в остальной части тепловой системы, инконгруэнтное плавление будет препятствовать регенерации без потери свойств, как и фазовая сегрегация, а стеклование – ухудшению термохимических характеристик, снижению эффективности ТАМ. Для устранения этих проблем в систему добавляют новые центры зародышеобразования, загустители, схожие по кристаллической структуре вещества, другие кристаллогидраты молей и соли для понижения $t_{пл}$. В качестве добавок выбраны: соли – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и $NaNO_3$, зародышеобразователь – EG, загуститель – КМЦ.

Цель работы – целью работы является получение и изучение свойств фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе кристаллогидратов хлорида и нитрата магния в диапазоне фазового перехода 80 – 115 °С

2. Теоретический анализ

Обязательным подготовительным этапом получения ТАМ является определение рабочего температурного диапазона. В нормальных условиях кристаллогидраты солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ представляют собой белые очень гигроскопичные кристаллы. При нагревании происходит дегидратация. Их особенности теплового поведения представлены фазовыми диаграммами и уравнениями термического разложения.

Представлена фазовая диаграмма системы $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ (рис.1). По диаграмме выбрана максимальная температура нагревания: 90 °С и составлены реакции термического разложения.

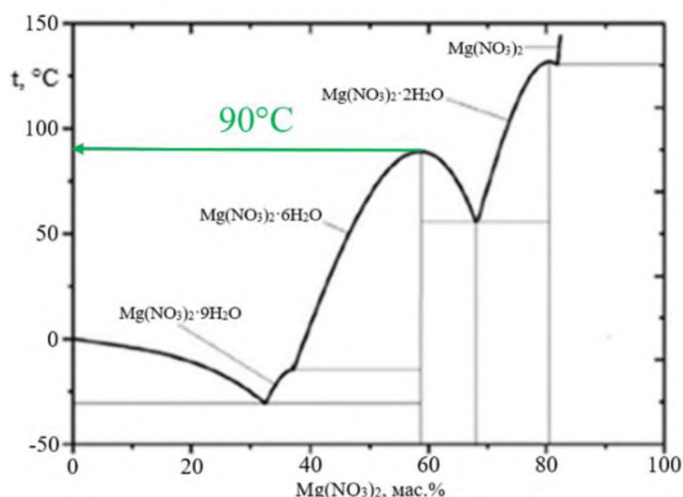
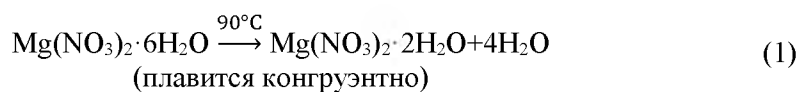
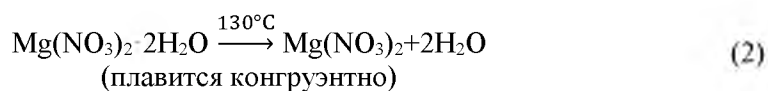


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [5]

Термическое разложение происходит по реакциям 1 и 2 [6: с.10]:



Представлена фазовая диаграмма системы $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 2). По диаграмме выбрана максимальная температура нагрева: 123°C и найдены реакции термического разложения.

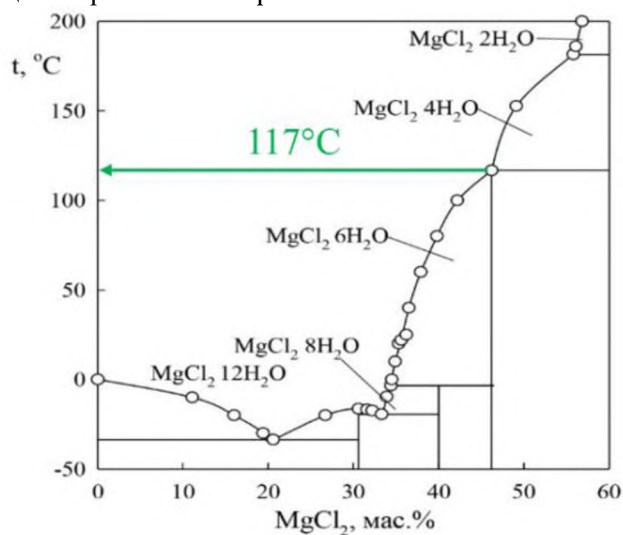
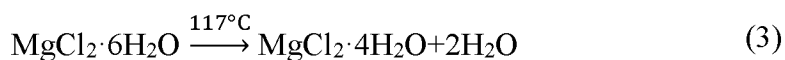
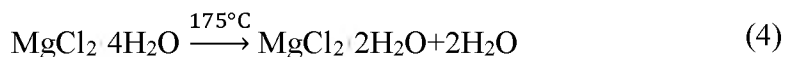


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [7: с.51]

Термическое разложение происходит по реакциям 3 и 4 [8: с.162]:



Оценка достоверности свойств кристаллогидратов солей является ещё одним из обязательных подготовительных этапов получения ТАМ на их основе, так как от предварительных теоретических расчётов при постановке эксперимента, зависит эффективность разрабатываемых тепловых систем. В работе [9] составлен алгоритм по оценке достоверности физико-химических данных. На его основе составлена схема оценки достоверности физико-химических данных (Рис. 3).

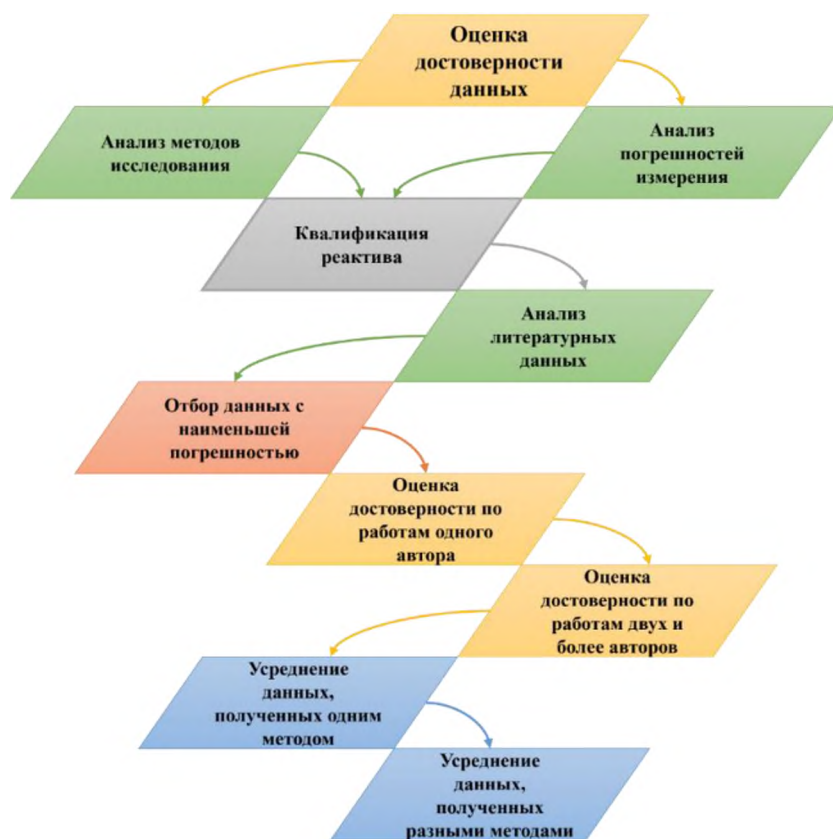


Рис. 3. Алгоритм оценки достоверности данных [10: с.234]

На основе анализа литературных источников были систематизированы физико-химические свойства $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Табл. 1).

Таблица 1.
Результат оценки достоверности данных физико-химических свойств
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Характеристика	Итоговое значение	
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$89,55 \pm 0,60$	$117,03 \pm 0,80$
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$153,5 \pm 7,0$	$169,8 \pm 1,0$
$\lambda(\text{ТВ}), \text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$	$3,1 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,4956^{(37-55,6)}$	$0,69 \pm 0,07^{(90)}$
$\lambda(\text{Ж}), \text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$	$8 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,4141^{(95-110)}$	$0,57 \pm 0,06^{(120)}$
$\rho(\text{ТВ}), \text{г/см}^3$	$-4 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,6482^{(20-35)}, D = 0,973$	$1,57 \pm 0,01^{(20)}$
$\rho(\text{Ж}), \text{г/см}^3$	$-10^{-3} \cdot t + 1,6115^{(85-96)}$ $-5 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,5701^{(96,8-104,7)}, D = 0,65$ $-3 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 6,3 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,1998^{(110-131)},$ $D = 0,99$	$1,45 \pm 0,01^{(120)}$
$c_p(\text{ТВ}), \text{Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$	$-1,333 \cdot 10^{-1} \cdot t + 13,827^{(89,3-89,9)}$	$2,08 \pm 0,03^{(120)}$
$c_p(\text{Ж}), \text{Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$	$2 \cdot 10^{-1} \cdot t - 15,47^{(89,3-89,9)}$	$2,69 \pm 0,05^{(120)}$

* – значения $t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ таблицы 1 получены посредством расчётов средних значений, в связи с этим указаны значения превышающие погрешности на 1 знак, для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ число значащих цифр в коэффициентах уравнений регрессии, превышает число значащих цифр на 3 знака для $\lambda(\text{ТВ})$, $\lambda(\text{Ж})$, $\rho(\text{ТВ})$, $\rho(\text{Ж})$, на 2 знака для $c_p(\text{ТВ})$ и на 1 знак для $c_p(\text{Ж})$.

Так же обязательно устранение основных недостатков кристаллогидратов – переохлаждения и фазовой сегрегации. Эти недостатки нивелируются введением в кристаллогидрат зародышеобразователя, в роли которого может выступать соль с близкой по свойствам, что позволяет дополнительно позволяет снизить температуру плавления, чтобы избежать дегидратации, или вещества с большей температурой плавления, и загустителя для устранения фазовой сегрегации. Ранее уже проводились исследования по влиянию добавок и выбраны подходящие для кристаллогидратов солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: компоненты, понижающие температуру плавления – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 , зародышеобразователь – EG, загустители – КМЦ и EG, расширенный графит выступает и в роли зародышеобразователя, и в роли загустителя.

3. Методы и объекты исследования

Для комплексного изучения свойств ТАМ в работе был задействован ряд аналитических методов и приборов. Основные технические характеристики используемого оборудования, включая температурные режимы, погрешности измерений и условия проведения экспериментов, систематизированы и представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Методы исследования теплоаккумулирующих материалов

Прибор	DSC 204 F1 Phoenix [11]	ИК-фурье спектрометр IRPRESTIGE-1	T-history [12,13]	Термоциклёр GeneExplorer «BIOER»
Параметры	Максимальная температура нагрева, °C: 300	Спектральный диапазон, см ⁻¹ : 7800–350	Максимальная температура нагрева, °C: 105	Градиент температур, °C: 30–99
	Скорость нагрева, °C/мин: 10	Детектор: высокочувствительный термостабилизированный DLATGS	Погрешность температурного датчика, °C: 0,5	Температурный шаг, °C: 1–30
	Атмосфера, N ₂	Минимальное разрешение, см ⁻¹ : 0,5. Возможное разрешение, см ⁻¹ : 1; 2; 4; 8; 16	Погрешность в помещении с колебаниями, °C: ±1	Энергопотребление, W: 600
	Газ для охлаждения, N ₂	Отношение сигнал/шум: 30000:1 (4 см ⁻¹ , 1 минута, 2100 см ⁻¹ , как пик к пику)	Температура среды, °C: 23	Стандартная центрифужная пробирка, мл: 0,2
	Масса навески, мг: 3	Размеры кюветного отделения, мм: 200 x 230 x 170	Масса навески, г: 20	Скорость нагрева и охлаждения, °C/с: 0,1–5,0
Производитель (страна)	NETZSCH (Германия)	Shimadzu (Япония).	Россия	Hangzhou Bioer Technology Co. (Китай)

Экспериментальные исследования проводились с использованием реактивов квалификации «чистый для анализа» (ЧДА) и «технический»

(Тех). Перечень используемых химических веществ, информация об их производителях и качественных характеристиках приведена в таблице 3.

Таблица 3.

Перечень используемых реактивов

Реактив	Производитель	Чистота	ГОСТ/ТУ
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	АО «ЛенРеактив»	ЧДА	11088-75
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	АО «ЛенРеактив»	ЧДА	4209-77
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ООО «АО РЕАХИМ»	ЧДА	4199-66
NaNO_3	ООО «АО РЕАХИМ»	ЧДА	4168-66
EG [10]	АО «ЛенРеактив»	Тех	5279-74
КМЦ	АО «ЛенРеактив»	Тех	2231-002-50277563-2000

Из указанных компонентов составлены смеси:

- 100 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ;
- (90 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10 % NaNO_3) + 1 % EG + 1 % КМЦ;
- 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG;
- 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 % EG.

Навески отбирались с помощью аналитических весов AW Shimadzu (предел взвешивания, г: 220; стандартное отклонение, г: 0,00001). Составы получены по вышеуказанным процентным соотношениям. Далее проведены исследования на термостабильность при 10 циклах нагрева/охлаждения в естественных условиях на воздухе и 500 циклах нагрева/охлаждения в термоциклере. Составы на основе $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не исследовались на протяжении 500 циклов нагрева/охлаждения, так как их температура плавления выше температуры нагрева термоциклера, а 1 % добавки, снижающей температуру плавления, не снижает её так сильно. На ДСК снимались только составы после термоциклирования.

4. Результаты и их обсуждение

1) Сравнение свойств состава 100 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ до, после 10 циклов нагрева/охлаждения, после 500 циклов термоциклирования, полученные методами температурной истории и дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 4). Времена аккумуляции и коэффициенты теплопередачи состава отличаются незначительно (табл. 4). Удельная

теплоёмкость после 500 циклов нагрева/охлаждения твёрдой фазы составила 3,71 Дж/(г·°C) при 60 °C, а жидкой фазы – 8,89 Дж/(г·°C) при 100 °C.

По полученным данным можно судить о том, что состав 100 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ имеет высокую термостабильность, так как ни по одному из параметров не наблюдается деградации свойств.

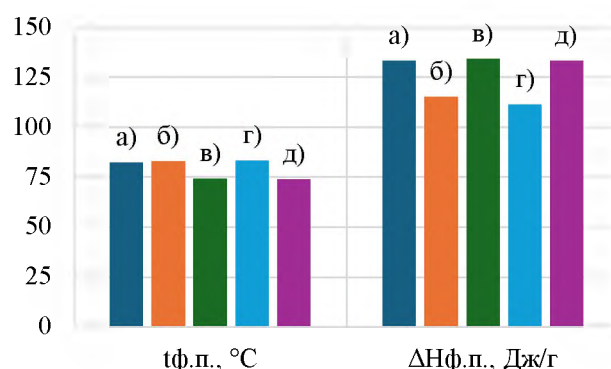


Рис. 4. Температура и энтальпия фазовых переходов состава 100% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ по расчётам кривых охлаждения, полученных методом температурной истории и данным ДСК:

- а) до термоциклирования для процесса кристаллизации
- б) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- в) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления
- г) после 500 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- д) после 500 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления

Таблица 4.

Время аккумуляции и коэффициент теплопередачи состава 100% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG + 1 % КМЦ

Характеристика	Расчёт кривых охлаждения для процесса кристаллизации	
	До термоциклирования	После 10 циклов нагрева/охлаждения
$\tau_{\text{акк}}, \text{мин}$	27,3	28,6
$h, \text{Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}$	1,88	1,03

По сравнению с чистым $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ энтальпия фазового перехода немного ниже, но благодаря добавкам, температура плавления не находится на границе отщепления воды, что увеличивает время жизни материала, при исследовании не выявлено фазовой сегрегации, переохлаждение не появилось, время аккумуляции осталось постоянным.

2) Сравнение свойств состава (90 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10 % NaNO_3) + 1 % EG + 1 % КМЦ до, после 10 циклов нагрева/охлаждения, после 500 циклов термоциклирования, полученные методами температурной истории и дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5), показало, что наблюдается уменьшение энтальпии кристаллизации и плавления. Времена аккумуляции увеличилось на 5 минут, коэффициенты теплопередачи состава отличаются незначительно (табл. 5). Удельная теплоёмкость после 500 циклов нагрева/охлаждения твёрдой фазы составила 3,62 Дж/(г·°C) при 60 °C, а жидкой фазы – 6,03 Дж/(г·°C) при 100 °C.

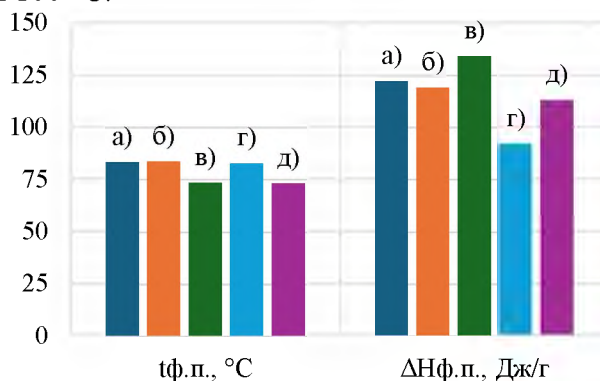


Рис. 5. Температура и энтальпия фазовых переходов состава (90 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10 % NaNO_3) + 1 % EG + 1 % КМЦ по расчётам кривых охлаждения, полученных методом температурной истории и данным ДСК:

- а) до термоциклирования для процесса кристаллизации
- б) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- в) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления
- г) после 500 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- д) после 500 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления

Таблица 5.
Время аккумуляции и коэффициент теплопередачи состава (90 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10 % NaNO_3) + 1 % EG + 1 % КМЦ

Характеристика	Расчёт кривых охлаждения для процесса кристаллизации	
	До термоциклирования	После 10 циклов нагрева/охлаждения
$\tau_{\text{акк}}$, мин	20	25
h , Вт/м ² ·°C	2,02	1,98

Таким образом, можно сделать вывод, что значительного ухудшения свойств не наблюдается и составы 1 и 2 пригодны для использования в качестве ТАМ.

3) Сравнение свойств состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG до и после 10 циклов нагрева/охлаждения, полученные методами температурной истории и дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 6). Времена аккумуляции почти не различаются, а коэффициент теплопередачи состава ухудшился (табл. 6). Теплоёмкость по ДСК не определялась.

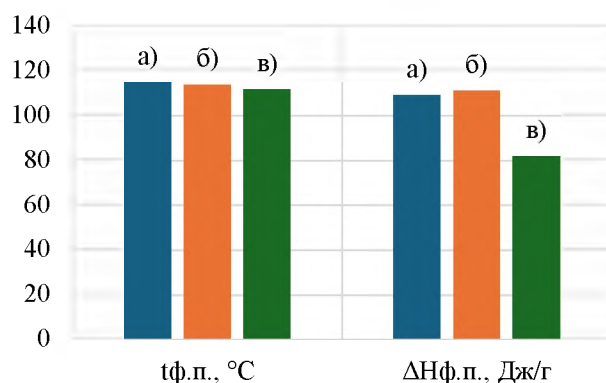


Рис. 6. Температура и энтальпия фазовых переходов состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG по расчётам кривых охлаждения, полученных методом температурной истории:

- а) до термоциклирования для процесса кристаллизации
- б) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- в) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления

Таблица 6.
Время аккумуляции и коэффициент теплопередачи состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 1 % EG

Характеристика	Расчёт кривых охлаждения для процесса кристаллизации	
	До термоциклирования	После 10 циклов нагрева/охлаждения
$\tau_{акк}, \text{мин}$	12,2	11,4
$h, \text{Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}$	5,33	3,97

По сравнению с чистым $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ энтальпия фазового перехода снизилась, как и в случае с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ благодаря добавкам, температура плавления снизилась для избежания отщепления воды, что увеличивает время жизни материала, при исследовании не выявлено фазовой сегрегации, переохлаждение не появилось, время аккумуляции чуть уменьшилось.

4) Сравнение свойств состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 % EG до и после 10 циклов нагрева/охлаждения (рис.

7), показало, что сильно уменьшилась энтальпия кристаллизации. Хотя время аккумуляции постоянно, коэффициент теплопередачи состава значительно упал (табл. 7). Во время испытаний была замечена его фазовая сегрегация, которая препятствует его применению в качестве ТАМ. Этому послужило большое количество добавки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Теплоёмкость по ДСК не определялась.

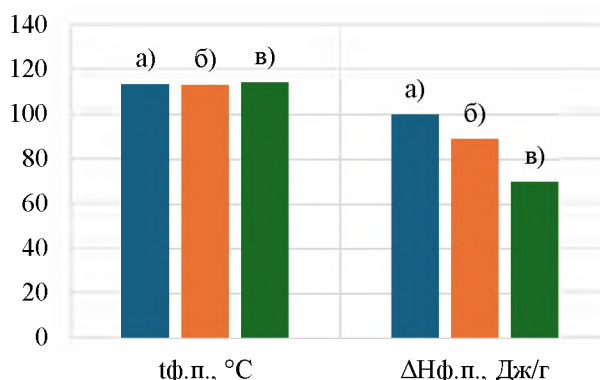


Рис. 7. Температура и энтальпия фазовых переходов состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 % EG по расчётам кривых охлаждения, полученных методом температурной истории:

- а) до термоциклирования для процесса кристаллизации
- б) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса кристаллизации
- в) после 10 циклов нагрева/охлаждения для процесса плавления

Таблица 7.
Время аккумуляции и коэффициент теплопередачи состава 100 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 % EG

Характеристика	Расчёт кривых охлаждения для процесса кристаллизации	
	До термоциклирования	После 10 циклов нагрева/охлаждения
$\tau_{\text{акк}}, \text{мин}$	113,4	113,1
$h, \text{Вт/м}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$	4,71	1,98

По сравнению с чистым $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ энтальпия фазового перехода сильно снизилась.

Таким образом, составы 3 пригоден для использования в качестве ТАМ, а состав 4 не может быть использован из-за разложения при эксплуатации.

Одним из этапов исследования ТАМ является исследование состава полученных материалов, на предмет появления новых фаз, что стараются не допускать. Для опровержения образования новых фаз, структуры полученных материалов исследовались методом ИК-

спектроскопии. Показано соответствие литературным спектрам и отсутствие образования новых фаз: [14: с.465] для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) и [15: с.4] $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9).

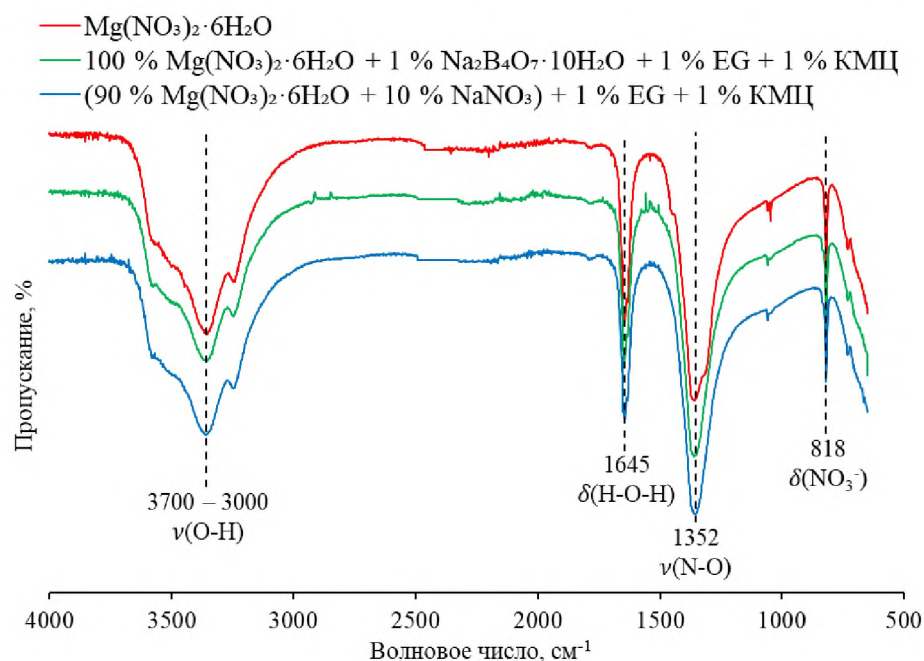


Рис. 8. ИК-спектр чистого $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и составов на его основе

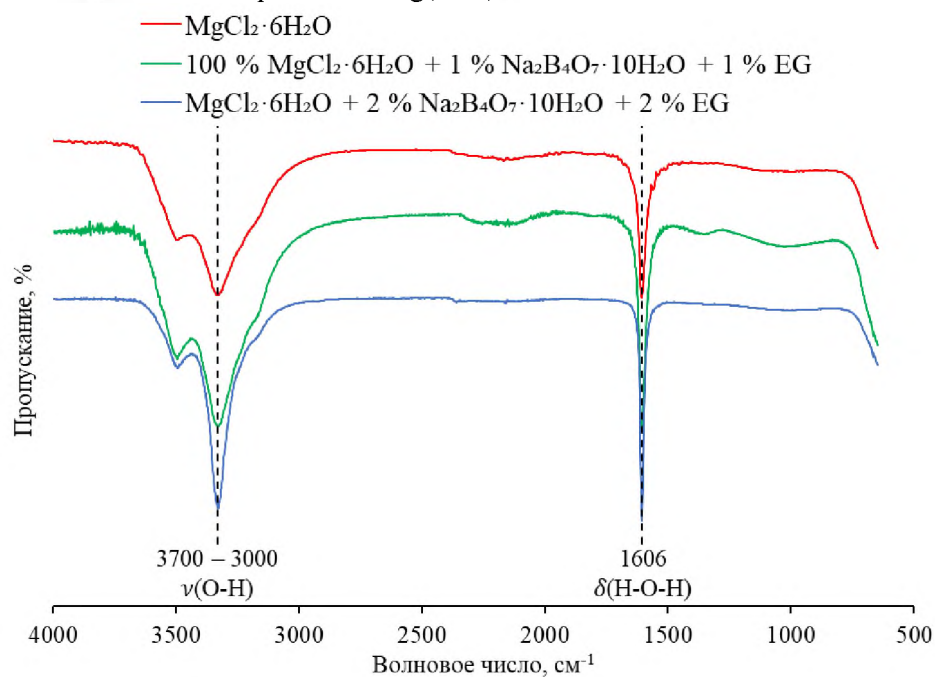


Рис. 9. ИК-спектр чистого $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и составов на его основе

5. Выводы

1. Получены достоверные данные температуры кристаллизации ($t_{пл}$), энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$), теплопроводности твёрдой ($\lambda(тв)$) и жидкой ($\lambda(ж)$) фаз, удельной теплоёмкости твёрдой ($c_p(тв)$) и жидкой ($c_p(ж)$) фаз, плотности твёрдой ($\rho(тв)$) и жидкой ($\rho(ж)$) фаз кристаллогидратов солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

2. Получены термостабильные ТАМ для рабочего диапазона 80 – 115°C:

–100 % $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + 1 % $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + 1 % EG + 1 % КМЦ;

–(90 % $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + 10 % $NaNO_3$) + 1 % EG + 1 % КМЦ;

–100 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 1 % $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + 1 % EG.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008), Регистрационный номер 102312200005-0-1.4.3.

Список литературы

1. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года. 2020. С. 12, 30, 44, 45, 66.
2. Ait Hammou Z., Lacroix M. A hybrid thermal energy storage system for managing simultaneously solar and electric energy // *Energy Convers. Manag.* 2006. Т. 47, № 3. С. 273–288.
3. Моржухина С. В., Моржухин А. М., Тестов Д. С. Патент № 2020621948 Российская Федерация. База данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ) : № 2020621867 : заявл. 15.10.2020 : опубл. 19.10.2020. ; Заявитель Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна». – 1 с. : ил. – Текст : непосредственный.
4. Morzhukhin A. M., Testov D. S., Morzhukhina S. V. Selection Principles and Investigation of Substances for Synthesis of Composite Medium-Temperature Phase Change Materials for Space Heating and Domestic Hot Water // *Mater. Sci. Forum.* 2020. Т. 989. С. 165–171.
5. Ye R. и др. Novel wall panels containing $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /expanded graphite composites with different phase change temperatures for building energy savings // *Energy Build.* 2018. Т. 176. С. 407–417.
6. Zhao D. и др. Investigation of the thermal behavior of $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and its application for the regeneration of HNO_3 and MgO // *Chem. Eng. J.* 2022. Т. 433. С. 12.

7. Елохов А. М. Закономерности расслаивания в системах неорганическая соль - оксиэтилированный ПАВ - вода: Автореферат дис. кандидата химических наук : 02.00.04. Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт технической химии Уральского отделения российской академии наук, 2017. 167 с.
8. Huang Q. и др. 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. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. Т. 91, № 1. С. 159–164.
9. Тестов Д. С. и др. Оценка информационной достоверности физико-химических свойств гексагидрата нитрата цинка для прикладных исследований // *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98, № №11. С. 3–13.
10. Тестов Д. С. и др. Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы. Дубна: Государственный университет «Дубна», 2025. Т. 1. 332 с.
11. Моржухина С. В., Моржухин А. М., Тестов Д. С. Термические методы анализа. Дифференциальная сканирующая калориметрия: практикум. Дубна: Государственный университет «Дубна», 2020. 52 с.
12. Тестов Д. С., Моржухина С. В., Моржухин А. М. Основы метода температурной истории. Обзор подходов к оценке теплофизических свойств фазопереходных веществ. ФГБОУ ВО «Университет «Дубна», 2024. 84 с.
13. Тестов Д. С., Моржухина С. В., Моржухин А. М. Возможности метода температурной истории для оценки физико-химических свойств фазопереходных материалов на примере $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Неорганические Материалы*. Дубна, 2025. Т. 61, № 1–2. С. 33–45.
14. Gupta N. и др. Metal nanoparticles enhanced thermophysical properties of phase change material for thermal energy storage // *Mater. Today Proc.* 2020. Т. 32. С. 463–467.
15. Janković B. и др. Thermal decomposition kinetics of deep eutectic solvent (DES) based on choline chloride and magnesium chloride hexahydrate: New details on the reaction mechanism and enthalpy–entropy compensation (EEC) // *J. Mol. Liq.* 2023. Т. 374. С. 20.

Об авторах:

КУЛИДА Дмитрий Андреевич – магистрант, ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов, факультета естественных и инженерных наук ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» (141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19), e-mail: kulidadmitriy@gmail.com, ORCID: 0009-0002-6650-7675.

ИЛЬИНА Надежда Олеговна – аспирант, ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов, факультета естественных и инженерных наук, ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» (141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19), e-mail: ilina.nad@yandex.ru, SPIN-код: 1519-6399, AuthorID: 1330799.

ТЕСТОВ Дмитрий Сергеевич – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов, факультета естественных и инженерных наук, ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» (141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19), e-mail: dima13-1994@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-9735-3835.

МОРЖУХИН Артём Маркович – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов, факультета естественных и инженерных наук, ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» (141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19), e-mail: morzhukhin92@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-4584-347X.

МОРЖУХИНА Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедры химии, новых технологий и материалов факультета естественных и инженерных наук, ФГБОУ ВО «Университет «Дубна» (141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19), e-mail: msv@uni-dubna.ru, ORCID: 0000-0001-8395-136X.

PREPARATION AND THERMAL PROPERTY INVESTIGATION OF PHASE CHANGE MATERIALS BASED ON MAGNESIUM NITRATE AND CHLORIDE HYDRATES

D.A. Kulida, N.O. Il'ina, D.S. Testov, A.M. Morzhukhin, S.V. Morzhukhina

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Dubna State University", Dubna

Abstract. The article studies single-component heat storage materials based on $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt hydrates with additives NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, expanded graphite and carboxymethyl cellulose. The obtained materials were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and temperature history (T-history). The calculations showed the main characteristics such as temperature and enthalpy of crystallization (t_{cr} and ΔH_{cr}) and melting (t_{m} and ΔH_{m}). The stability of the materials was tested during 500 heating/cooling cycles. Materials suitable for use as PCM have been selected.

Keywords: *magnesium nitrate hexahydrate, magnesium chloride hexahydrate, heat storage materials, T-history, differential scanning calorimetry.*

Дата поступления в редакцию: 18.08.2026.

Дата принятия в печать: 25.08.2026.