

УДК 536.6

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ИСТОРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ И $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

© 2025 г. Д. С. Тестов^{1,*}, С. В. Моржухина¹, А. М. Моржухин¹

¹Государственный университет “Дубна”,
ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

*e-mail: dima13-1994@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

В работе сделан анализ основных математических моделей расчета теплоемкости и энталпии кристаллизации по результатам измерений методом температурной истории. На примере кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ показано, что метод температурной истории может быть применен как дополнение к методу дифференциальной сканирующей калориметрии при измерении навески вещества массой от 5 до 30 г в условиях естественного охлаждения. Определено, что наилучшим методом расчета энталпии кристаллизации является метод термической задержки. По результатам измерений определено, что энталпия кристаллизации $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ составила 131.8 Дж/г, энталпия плавления — 131.4 Дж/г. Энталпия кристаллизации $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ составила 128.9 Дж/г, энталпия плавления — 157.4 Дж/г. Учет вклада теплоемкости в переохлажденной области, равного 16.9 Дж/(г °C), позволяет сделать вывод о корреляции этих двух величин.

Ключевые слова: гексагидрат нитрата цинка, гексагидрат нитрата кобальта, теплоаккумулирующие материалы, метод температурной истории, метод термической задержки, метод временной задержки

DOI: 10.31857/S0002337X25010049, EDN: KELYTZ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является развитием исследований теплофизических параметров кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [1, 2]. В работе [1] показана эффективность теплоаккумулирующих материалов на основе смеси данных кристаллогидратов, а в работе [2] получены достоверные физико-химические параметры $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, однако остается открытым вопрос о различии экспериментального, расчетного и литературных значений энталпии при фазовом переходе.

Перспективность использования кристаллогидрата $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве основного компонента теплоаккумулирующих материалов показана в работе [3]. Известен ряд теплоаккумулирующих составов с использованием $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [4, 5]. Более того, в работе [6] данный кристаллогидрат использован в качестве основы теплоаккумулирующего материала, внедренного в системы электрического теплого

пола, что подтверждает его высокую работоспособность в низкотемпературном режиме.

Кристаллогидрат $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ может быть использован как эффективная зародышобразующая добавка для $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ благодаря близким параметрам кристаллической решетки и одинаковому аниону. По этой причине в данном исследовании представлены результаты измерений их теплофизических характеристик методом температурной истории — экспрессном и простом методе в сравнении с возможным вариантом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Чаще всего ДСК-измерения проводят в одноразовых алюминиевых тиглях в температурном диапазоне до 600°C. В работе [7] отмечено, что нитраты переходных металлов, а также продукты их разложения реагируют с поверхностью, покрытой слоем амфотерной оксидной пленки Al_2O_3 . Поэтому результаты, полученные ДСК веществ, содержащих значительное количество кристаллогидратов нитратов переходных метал-

лов, таких как $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, не могут быть однозначно интерпретированы. В работе [8] также показано, что измерение характеристик фазопереходных теплоаккумулирующих материалов методом ДСК сопряжено с рядом дополнительных сложностей. Во-первых, для каждого материала требуется подбор скорости нагрева, что затрудняет исследования. Во-вторых, фазовый переход характеризуется в методе ДСК широким пиком в температурном диапазоне, при этом энタルпию фазового перехода приписывают фиксированной температуре начала фазового перехода 1-го рода. В-третьих, в методе ДСК используется принудительное охлаждение, что увеличивает переохлаждение изучаемого фазопереходного вещества и затрудняет интерпретацию эффективности его работы в естественных условиях, что принципиально отличается от метода температурной истории (ТИ) (T-history).

В 1999 г. Инпингом З. в работе [9] был впервые представлен метод, названный автором "T-History", с помощью которого при сравнении кривых нагрева и/или охлаждения измеряемого образца с эталоном можно получить качественные теплофизические данные о веществе в твердой и жидкой фазах, а также в процессах фазового перехода. Это достигается благодаря анализу образца массой 4–30 г в условиях естественного охлаждения, в отличие от таких методов термического анализа, как термогравиметрический анализ, ДСК, дифференциальный термический анализ и др., в которых масса образца составляет не более 30 мг. Тем не менее для использования данного метода до сих пор не создано коммерческого оборудования или программных средств автоматизированного определения теплофизических параметров, лежащих в основе предлагаемого подхода. Важное значение данный метод имеет при исследовании материалов в температурном диапазоне от 0 до 150°C при естественном охлаждении, например, многокомпонентных нехимических систем сложного строения, таких как теплоаккумулирующие материалы, применяемые для хранения тепла.

Метод ТИ позволяет при сравнительном анализе кривых охлаждения образца и эталона расчитывать следующие теплофизические параметры:

- температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации T_{kp} ;
- энталпии (теплоты для веществ сложного нехимического строения) фазового перехода при плавлении $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации ΔH_{kp} ;
- коэффициент теплопередачи h ;

– удельную теплоемкость c_p твердой и жидкой фаз при любой температуре в пределах диапазона измерения.

Для их определения ранее разработано несколько математических подходов:

- 1) оригинальный метод Инпинга [9],
- 2) метод Инпинга в модификации Хонга [10],
- 3) метод Санднеса и Рекстада [11],
- 4) метод временной задержки [12],
- 5) метод термической задержки [13, 14].

Каждый из подходов имеет свои особенности, поэтому важно определить, насколько математические модели пригодны для метода ТИ при необходимости получения надежных физико-химических свойств кристаллогидратов и фазопереходных материалов на их основе и может ли данный метод использоваться как дополнение к методу ДСК при измерениях в условиях естественного охлаждения. Метод Санднеса и Рекстада (метод SR) имеет переусложненную математическую модель, включающую параметры используемого термодатчика и расчет тепловых потерь относительно эталона, предварительно изученного в тех же условиях проведения эксперимента. Расчет проводится по уравнениям аппроксимации, что повышает погрешность определяемых тепловых потерь, поэтому от использования данного метода решено отказаться в пользу традиционных математических моделей, опирающихся на экспериментальные кривые охлаждения изучаемых образцов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Метод Инпинга (Метод ТИ). Оригинальный метод ТИ, разработанный Инпингом [9], позволяет определить температуру плавления, теплоту плавления, удельную теплоемкость и теплопроводность фазопереходного материала по экспериментальным температурным кривым.

Метод ТИ опирается на значение числа Биота согласно уравнению

$$Bi = \frac{hR}{2\lambda}, \quad (1)$$

где R – радиус пробирки, λ – теплопроводность изучаемого образца, h – коэффициент конвективной теплопередачи воздуха во внешней среде. При $Bi < 0.1$ распределение температуры в образце можно считать равномерным и прибегнуть к методу сосредоточенной емкости, с помощью

которого расчеты значительно упрощаются. Тогда для изучаемого образца можно записать выражения теплового баланса в жидкой (2) и твердой (3) фазах:

$$(m_{\text{B}} \times c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,B}} \times c_{p,\text{п}})(T_0 - T_{\text{kpl}}) = hA_c A_1, \quad (2)$$

$$(m_{\text{B}} \times c_{p,\text{TB}} + m_{\text{п,B}} \times c_{p,\text{п}})(T_{\text{kpl}} - T_{\text{K}}) = hA_c A_3, \quad (3)$$

где T_0 — температура максимального нагрева, T_{K} — температура окончания эксперимента, $m_{\text{п,B}}$, m_{B} — массы пробирки с образцом и измеряемого образца (вещества) соответственно, $c_{p,\text{ж}}$, $c_{p,\text{TB}}$, $c_{p,\text{п}}$ — теплоемкости образца в жидкой и твердой фазах, а также пробирки соответственно, A_c — площадь конвективной теплопередачи, h — коэффициент теплопередачи.

При этом тепловой баланс установлен между энталпийей и коэффициентом конвективной теплопередачи:

$$m_{\text{B}} \Delta H_{\text{kp}} = hA_c A_2. \quad (4)$$

Площади A_1 , A_2 , A_3 , A'_1 , A'_2 (рис. 1) ограничены в точках фазового перехода при температурах T_{kpl} и T_{kpl2} . Они определяются интегральными выражениями (5)–(9):

$$A_1 = \int_0^{\tau'_1} (T - T_{\text{окр}}) d\tau, \quad (5)$$

$$A_2 = \int_{\tau'_1}^{\tau'_2} (T - T_{\text{окр}}) d\tau, \quad (6)$$

$$A_3 = \int_{\tau'_2}^{\tau_2} (T - T_{\text{окр}}) d\tau, \quad (7)$$

$$A'_1 = \int_0^{\tau'_1} (T - T_{\text{окр}}) d\tau, \quad (8)$$

$$A'_2 = \int_{\tau'_1}^{\tau'_2} (T - T_{\text{окр}}) d\tau, \quad (9)$$

где T — температура окружающей среды.

В условиях эксперимента эталон подвергается тем же температурным воздействиям, что и образец, и к нему применимы те же уравнения теплового баланса:

$$(m_{\text{э}} \times c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,э}} \times c_{p,\text{п}})(T_0 - T_{\text{kpl}}) = hA_c A'_1, \quad (10)$$

$$(m_{\text{э}} \times c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,э}} \times c_{p,\text{п}})(T_{\text{kpl}} - T_{\text{K}}) = hA_c A'_2, \quad (11)$$

где $m_{\text{э}}$ — масса эталона; $c_{p,\text{ж}}$ — теплоемкость эталона.

Отношение уравнения (2) к уравнению (10) приводит к уравнению (12) для расчета теплоемкости образца в жидкой фазе, а отношение уравнения (3) к уравнению (11) — к уравнению (13) для определения теплоемкости в твердой фазе:

$$c_{p,\text{ж}} = \frac{m_{\text{э}} c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,э}} c_{p,\text{п}}}{m_{\text{B}}} \frac{A_1}{A'_1} - \frac{m_{\text{п}} \times c_{p,\text{п}}}{m_{\text{B}}}, \quad (12)$$

$$c_{p,\text{TB}} = \frac{m_{\text{э}} c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,э}} c_{p,\text{п}}}{m_{\text{B}}} \frac{A_3}{A'_2} - \frac{m_{\text{п}} \times c_{p,\text{п}}}{m_{\text{B}}}. \quad (13)$$

Энталпию фазового перехода при переохлаждении в модели Инпинга можно определить по формуле (14) для веществ с переохлаждением и по формуле (15) — без переохлаждения:

$$\Delta H_{\text{kp}} = \frac{m_{\text{э}} c_{p,\text{ж}} + m_{\text{п,э}} c_{p,\text{п}}}{m_{\text{B}}} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_{\text{kpl}}), \quad (14)$$

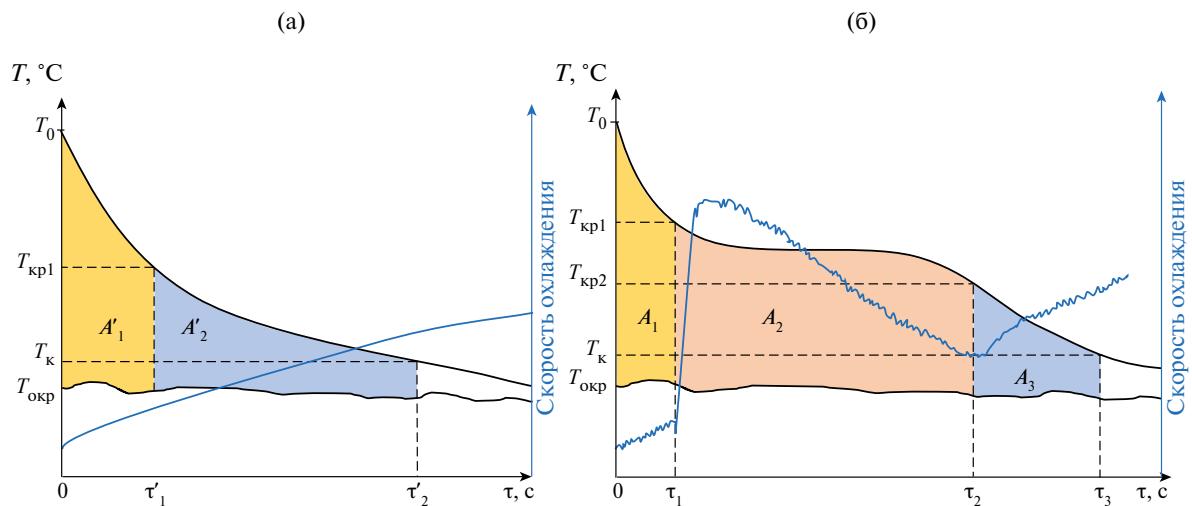


Рис. 1. Кривые охлаждения эталона (а), образца с фазовым переходом без переохлаждения (б).

$$\Delta H_{\text{кр}} = \frac{m_{\text{в}} c_{p,\text{в}} + m_{\text{п},\text{в}} c_{p,\text{п}}}{m_{\text{в}}} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_{\text{кр1}}) - \frac{m_{\text{п},\text{в}} c_{p,\text{п}} (T_{\text{кр1}} - T_{\text{кр2}})}{m_{\text{в}}} \quad (15)$$

Для вышеприведенных параметров, а также теплопроводности в оригинальной работе [9] рассчитаны относительные погрешности измерения физико-химических величин (табл. 1)

Таблица 1. Относительные погрешности измерений теплофизических величин

σT , °C	0.5	0.1	0.01
$\delta_{\Delta H_{\text{кр}}}$, %	30	6	0.6
$\delta_{c_{p,\text{в}}}$, %	30	6	0.6
$\delta_{c_{p,\text{ж}}}$, %	20	4	0.4
$\delta_{\lambda_{\text{в}}}$, %	80	16	1.6

Метод Инпинга в модификации Хонга (YH). В работах [15, 16] метод Инпинга используют с учетом частично принятых правок Хонга, который в своей работе [10] разграничил твердую фазу от стадии фазового перехода по перегибу кривой в точке *b*, а не по точке *a* (рис. 2). Разница между ними определяется как $\Delta T_{\text{кр}} = |T_{\text{кр1}} - T_{\text{кр2}}|$. Граница между жидким и твердым состояниями определена в работе [16] по дифференциальной кривой скорости охлаждения. Авторы не интерпретируют физико-химический смысл данной точки, однако в работе [17] есть пояснение, что данная точка является температурой, при которой инициируется зародышебразование $T_{\text{ин}}$; $T_{\text{ин}}$ не равна $T_{\text{кр1}}$, но может быть очень близка к ней. В дальнейшем расчет теплофизи-

ческих параметров проведен при условии, что $T_{\text{ин}} \approx T_{\text{кр1}}$ в том случае, когда различие между ними не превышает 1°C. Вклад погрешности данного допущения при определении энталпии кристаллизации и теплоемкости не превышает 1%.

Метод временной задержки (Метод *M*). В данном методе кривая охлаждения анализируется в небольших температурных интервалах $\Delta T_i = T_i - T_{i+1}$ без разделения на твердую, жидкую фазы или этап фазового перехода. Предполагается, что для одного и того же температурного интервала теплоотдача для обоих образцов может характеризоваться одинаковым коэффициентом теплоотдачи, что соответствует методу Инпинга [5] (рис. 3). Таким образом, энталпия во временном интервале $\Delta \tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$ определяется в узком температурном диапазоне. Авторы рекомендуют выбирать интервал 0.1–0.5°C, однако результаты расчетов показывают, что при таком температурном интервале возможны отрицательные значения теплоемкости. Это объясняется тем, что изменение температуры на различных отрезках эксперимента происходит в существенно отличающихся временных интервалах $\Delta \tau_i$, поэтому теплоемкость вычисляется на основе, по сути, шумовых значений температуры. Поэтому нами выбран температурный интервал $\Delta T_i \approx 1^\circ\text{C}$ с временным интервалом $\Delta \tau_i$, которому соответствует временной интервал эталона $\Delta \tau'_i = \tau'_{i+1} - \tau'_i$. Энталпия на каждом интервале определяется по формуле (16). Так как $\Delta T_i = 1^\circ\text{C}$, то можно считать, что $\Delta H_i(T_i) \cdot \Delta T_i = c_{p,\text{в}}(T_i)$. При этом разница между $|T_i - T_{i+1}| = |\Delta T_i|$ берется по модулю с положительным знаком. В работе [10] авторы показали, что ΔT_i с отрицательным знаком приводит к отсутствию переохлаждения на графике зависимости энталпия–температура:

$$\Delta H_i(T_i) = \frac{m_{\text{в}} c_{p,\text{в}}(T_i) + m_{\text{п}} c_{p,\text{п}}(T_i)}{m_{\text{в}}} \frac{A_i}{A'_i} |\Delta T_i| - \frac{m_{\text{п}} c_{p,\text{п}}(T_i)}{m_{\text{в}}} |\Delta_i|. \quad (16)$$

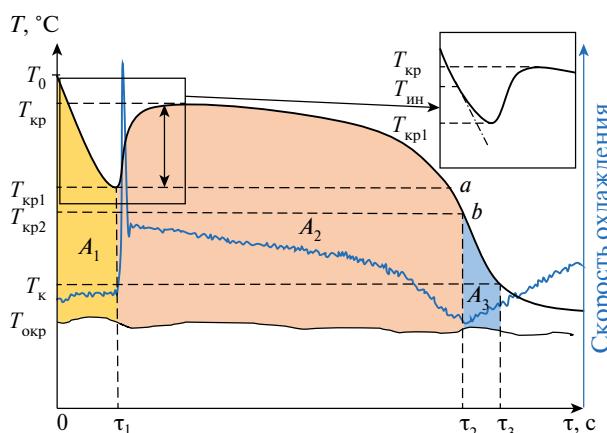


Рис. 2. Кривая охлаждения образца с высоким переохлаждением.

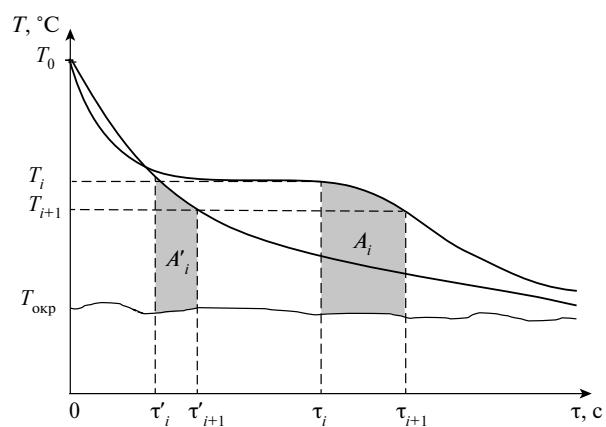


Рис. 3. Схематическое представление расчета эффективной теплоемкости образца методом *M*.

Суммирование энталпии в интересующем температурном интервале позволяет определить общую энталпию $\Delta H(T)$ по формуле (17). Начальная энталпия H_0 приравнивается к 0 как не участвующая в тепловом обмене:

$$\Delta H(T) = H_0 + \sum_{i=1}^N \Delta H_i(T_i). \quad (17)$$

Теплоемкость определяется дифференцированием полученной зависимости $\Delta H(T)$. Если ограничить суммирование энталпии диапазоном фазового перехода, то ΔH_{kp} можно определить по формуле

$$\Delta H_{\text{kp}} = \sum_{i=T_{\text{kp}1}}^{T_{\text{kp}2}} \Delta H_i(T_i). \quad (18)$$

При этом $\Delta H_{\text{kp}} \neq \Delta H_{\text{пл}}$ при наличии переохлаждения в веществе, а описывается уравнением (19) [17]

$$\Delta H_{\text{kp}} = \Delta H_{\text{пл}} - \sum_{i=T_{\text{kp}1}}^{T_{\text{kp}}} c_{p,\text{v},i} (T_{\text{kp}} - T_{\text{kp}i}). \quad (19)$$

Энталпия $\Delta H_{i,\text{в}}$ для вещества с переохлаждением определяется аналогично образцу без переохлаждения до $T_{\text{kp}1}$, при которой начинается фазовый переход и начинает повышаться

температура (рис. 4а, 4б) [18]. При повышении температуры для эталона берется температурный интервал, соответствующий температурному интервалу в образце ΔT_i (рис. 4в, 4г). Как можно заметить, в этом случае площадь под кривой эталона рассчитывается для уже прошедшего временного интервала, в котором кривая охлаждения эталона прошла соответствующий образцу температурный интервал. По этой причине ΔT_i определяется по модулю.

Метод термической задержки (Метод *K*). Метод *K* (рис. 5) устанавливает отношения между интервалами в образце и эталоне не в общем температурном диапазоне ΔT_i , а в общем временным диапазоне $\Delta \tau_i$, равном не менее 10 с. Выбор интервала может быть произволен, однако установлено, что слишком маленькие временные интервалы могут привести к высокой погрешности определения теплоемкости. Это вызвано высокими шумами, а изменение температуры в выбранном временному интервале может быть меньше погрешности измерения в несколько раз. Благодаря этому возможен анализ кривых охлаждения для образцов с переохлаждением. При изучении общего временного диапазона образца и эталона наблюдается явное различие в их температурах, так как эталон остывает быстрее.

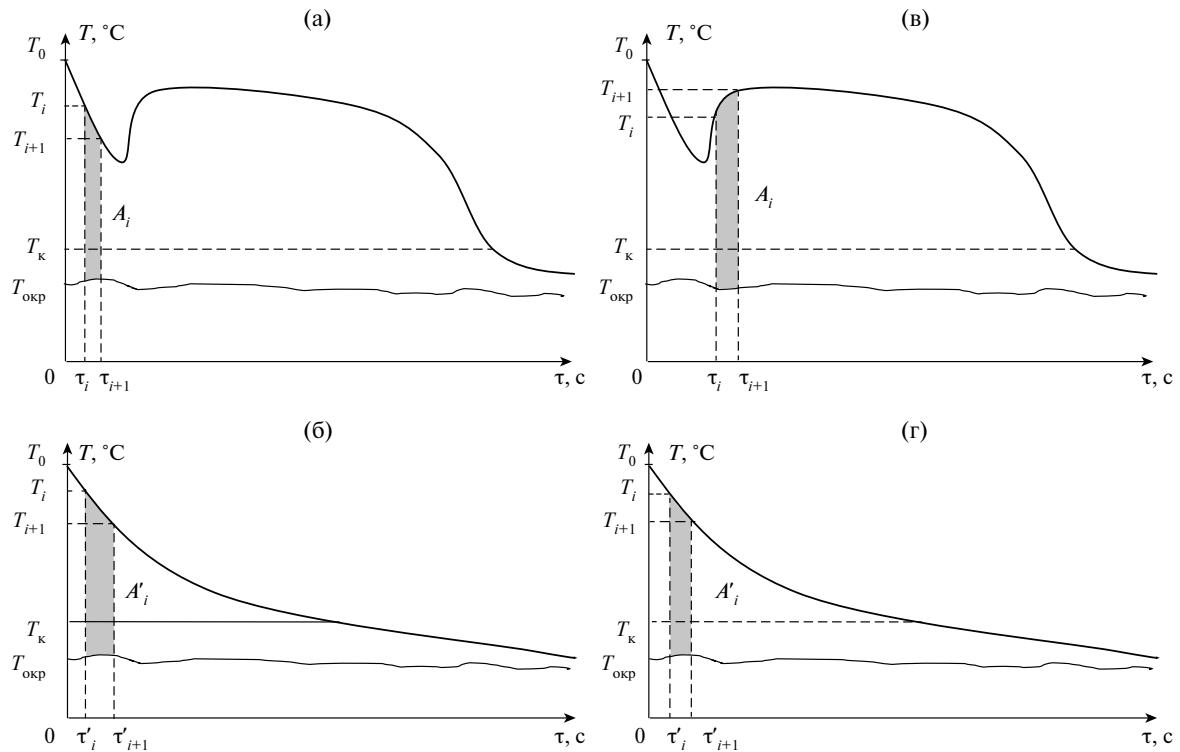


Рис. 4. Схематическое представление расчета эффективной теплоемкости методом *M* для вещества с переохлаждением: (а) — образец с рассчитываемой площадью в жидкой фазе; (б) — эталон с площадью при температуре, соответствующей образцу в (а); (в) — образец с рассчитываемой площадью при фазовом переходе; (г) — эталон с площадью при температуре, соответствующей образцу в (в).

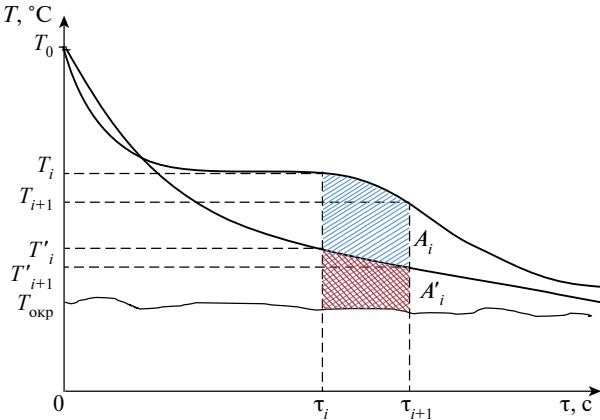


Рис. 5. Схематическое изображение способа обработки измерений методом *K* образца без переохлаждения.

Для образца с переохлаждением принцип расчета не изменится, так как наличие переохлаждения не вносит дополнительного смысла в методику расчета (рис. 6).

Таким образом, по методу *K* теплоемкость образца в узком температурном интервале, соответствующем временному интервалу $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$, можно оценить по формуле (20)

$$c_{p,B}(T_i) = \frac{h_B}{h_3} \frac{(m_3 \times c_{p,3} + m_{n,3} \times c_{p,n,3})}{m_B} \times \frac{(T'_i - T'_{i+1,3})}{(T_{i,B} - T_{i+1,B})} \frac{A_i A_c}{A'_i A'_c} - \frac{m_{n,B} \times c_{p,n,B}}{m_B} \quad (20)$$

Интегрирование теплоемкости, описанной как функция от температуры $c_{p,B}(T)$ в диапазоне измерения, позволяет оценить энталпию ΔH по уравнению (21)

$$\Delta H = \int_{T_k}^{T_0} c_{p,B}(T) dT. \quad (21)$$

Основной проблемой при расчете теплоемкости данным методом является выбор временного интервала $\Delta\tau_i$. Небольшой временной интервал может привести к отрицательным значениям теплоемкости, что вызвано высокими шумами (рис. 7). В работе [18] такая теплоемкость называется эффективной и иллюстрирует направление изменения температуры. Слишком широкий временной интервал приведет к искажению результатов расчета теплоемкости и энталпии в процессе охлаждения.

Например, при использовании временного интервала, равного 20 с, суммарная энталпия процесса охлаждения от 62 до 27°C составит 277.8 Дж/г (сумма отрицательных и положитель-

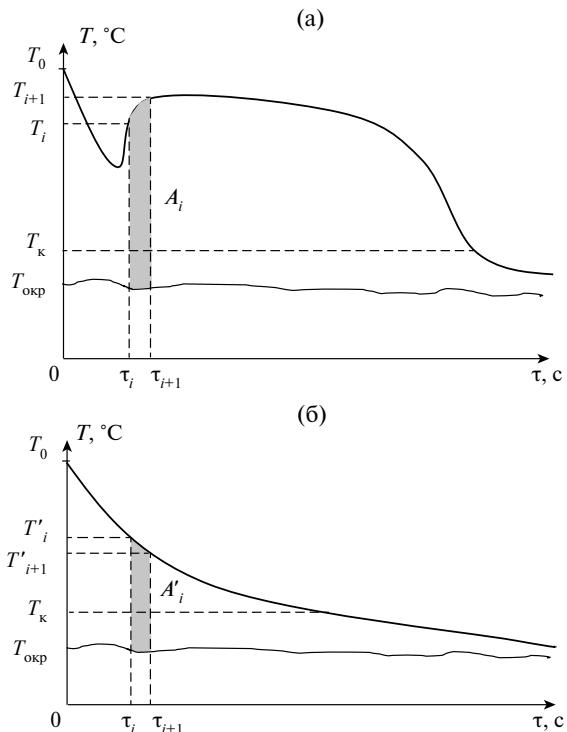


Рис. 6. Метод *K* фазопереходного образца с переохлаждением (а); эталонного образца (б).

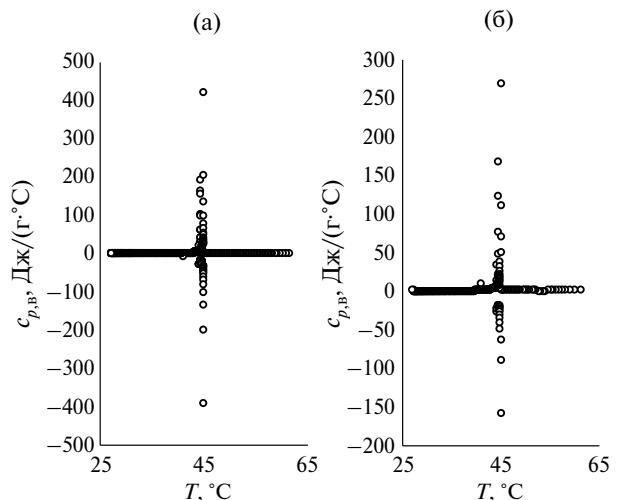


Рис. 7. Зависимости теплоемкости от температуры на примере $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с шагом 10 (а), 20 с (б).

ных теплоемкостей), что коррелирует с результатами расчетов методами *M* и *Y*. Однако больший временной интервал приводит к завышенным в несколько раз значениям.

Модификация метода *K*. Во избежание данных сложностей мы рекомендуем использовать динамический временной диапазон $\Delta\tau_{i,dyn} = \tau_{i+1} - \tau_i$, соответствующий изменению температуры для образца $\Delta T_i = T_{i,B} - T_{i+1,B} = 1^\circ\text{C}$. Так как ох-

лаждение эталона является независимым процессом, то в том же временном диапазоне $\Delta\tau_{i,dyn}$ для эталона $\Delta T'_i = T'_i - T'_{i+1,3} \neq 1^\circ\text{C}$. Таким образом, величина $\Delta\tau_{i,dyn}$ влияет на оценку площадей A_i и A'_i и отношение $\frac{(T'_i - T'_{i+1,3})}{(T_{i,B} - T_{i+1,B})}$ в каждом температурном интервале ΔT_i .

Таблица 2. Сравнительная характеристика методов расчета физико-химических параметров по кривым охлаждения

Метод	Суть подхода	Достоинства	Недостатки
<i>Y</i>	Энталпия определяется с учетом отношения полных площадей под кривыми охлаждения образца и эталона	Простая математическая модель	Косвенная погрешность расчетных параметров непропорционально повышается с увеличением погрешности температурного датчика. Результаты расчетов энталпии кристаллизации при наличии переохлаждения завышаются. Имеется неоднозначность при выставлении границ между фазами. Площади конвективного теплообмена в эталоне и образце одинаковые, что вносит дополнительный вклад в погрешность результатов определения энталпии кристаллизации
<i>YH</i>	Энталпия определяется с учетом отношения полных площадей под кривыми охлаждения образца и эталона	Однозначно обоснована граница между фазами	Результаты расчетов дают заниженную оценку энталпии кристаллизации. Массы пробирок с образцом и эталоном — разные величины в данной модели, что требует более строгого контроля
<i>M</i>	Сравнение эталона и образца при одинаковой температуре ΔT_i	Минимальная погрешность математической модели. Коэффициент конвективного теплообмена не используется. Теплоемкость пробирок с эталоном и образцом — одинаковые величины	Оригинальный метод не описывает методику расчета физико-химических свойств для веществ с переохлаждением, однако работа [18] дополняет модель
<i>K</i>	Сравнение эталона и образца при одинаковом времени $\Delta\tau_i$	Метод незначительно более точный в сравнении с методом <i>M</i> , но только при строгом контроле условий эксперимента и точном определении коэффициентов теплопередачи h . Может быть использован для расчета теплоемкости вещества без фазового перехода	Необходимость оценки коэффициента теплопередачи h . Теплоемкость пробирок с эталоном и образцом — разные величины. Необходимость определения величины $\Delta\tau_{i,dyn}$. Сложная математическая модель. Строгий температурный контроль среды измерения. Требуется использование климатических камер или других конструкций для поддержания постоянной температуры, иначе при определении коэффициентов теплопередачи h увеличивается погрешность, что идет взаимоувязано с преимуществом метода ТИ над ДСК для измерений в условиях естественного охлаждения. Низкий временной интервал при расчете площади приводит к отрицательным или, наоборот, завышенным значениям теплоемкости на каждом шаге ввиду наличия шумовых эффектов на кривых охлаждения, поэтому требуется поправка $\Delta\tau_{i,dyn}$

Таблица 2. Окончание

Метод	Суть подхода	Достоинства	Недостатки
SR	Вывод уравнений аппроксимации для оценки тепловых потерь в эталоне и изучаемом образце	Не анализируются площади под кривыми охлаждения, что упрощает часть расчетов	Аппроксимация полиномом вносит дополнительную погрешность в значения энталпии кристаллизации и теплоемкости. Требуется отдельная модель расчета тепловых потерь эталона для расчета сравнительных тепловых потерь образца. В модели учтена теплоемкость используемого температурного датчика, что в реальности рассчитать достаточно сложно. При повторном эксперименте требуется постоянство условий для обеспечения высокой воспроизводимости

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались физико-химические характеристики кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, квалификации “х.ч.” и “ч.” соответственно. Измерение энталпии фазового перехода и теплоемкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC 204 F1 PHOENIX* с указанной погрешностью 3% при нагреве от 0 до 80°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере N_2 со скоростью подачи газа 40 мл/мин в алюминиевых тиглях с оксидной пленкой. В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир.

Методом ТИ определены теплофизические параметры в режиме естественного охлаждения с погрешностью расчетных значений энталпии кристаллизации и теплоемкости 5%. Погрешность температурного датчика составляла 0.5°C. В качестве эталона использована вода, температура среды $T_{окр} = 23°C$. В отсутствие климатической камеры контроль температуры осуществлялся в помещении с колебаниями $\pm 1°C$.

Площади под кривыми охлаждения кристаллогидратов и эталона рассчитывались интегрированием уравнений аппроксимации. В качестве уравнений выбраны полиномы 10-й степени. Суммарная ошибка аппроксимации каждого уравнения не превысила 1%. Все промежуточные параметры для расчета физико-химических свойств кристаллогидратов описанными методами сведены в табл. 3.

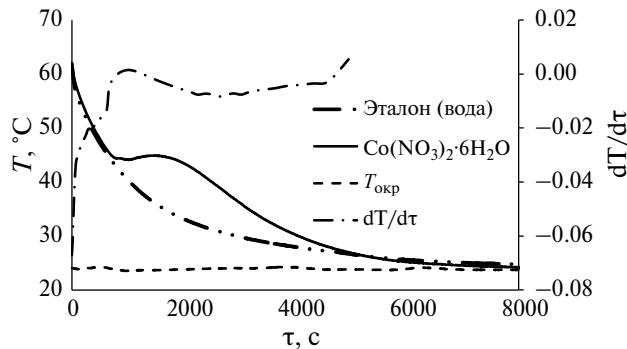
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллогидрат $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Гексагидрат нитрата кобальта при указанных выше условиях кристаллизации имеет переохлаждение 0.8°C (рис. 8). Кривая скорости охлаждения использовалась для определения локальных экстремумов согласно рекомендациям Хонга [10] и работе [16], которым соответствовали границы разделения фаз в точках $T_{kp1} = 44°C$ и $T_{kp2} = 41°C$.

По методу Y энталпия кристаллизации составляет 132.2 ± 6.6 Дж/г. Общая энталпия равна 277.8 ± 13.9 Дж/г в температурном диапазоне измерения от $T_0 = 62°C$ до $T_k = 25°C$.

Таблица 3. Вводные параметры для расчета физико-химических свойств кристаллогидратов солей

Co(NO_3) ₂ ·6H ₂ O					
$\Delta T, °C$	0.8	$T_{kp2}, °C$	40.1	$m_{\Pi, \Theta}, g$	10.0035 ± 0.0002
$T_o, °C$	62	A_c, ml	12.5	$m_{\Pi, B}, g$	10.0538 ± 0.0002
$T_{kp}, °C$	45	\dot{A}_c, ml	20	m_B, g	20.0735 ± 0.0002
$T_{kp1}, °C$	44.3	m_{Θ}, g	20	$T_{okr}, °C$	23
Zn(NO_3) ₂ ·6H ₂ O					
$\Delta T, °C$	6.7	$T_{kp2}, °C$	27	$m_{\Pi, \Theta}, g$	9.9952 ± 0.0002
$T_o, °C$	47	A_c, ml	10	$m_{\Pi, B}, g$	10.0538 ± 0.0002
$T_{kp}, °C$	33.9	\dot{A}_c, ml	20	m_B, g	20.1509 ± 0.0002
$T_{kp1}, °C$	27	m_{Θ}, g	18.3	$T_{okr}, °C$	23

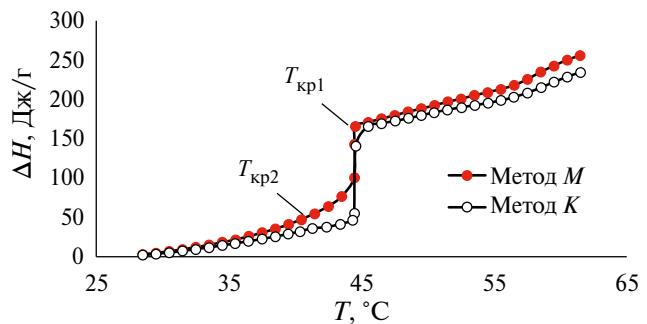
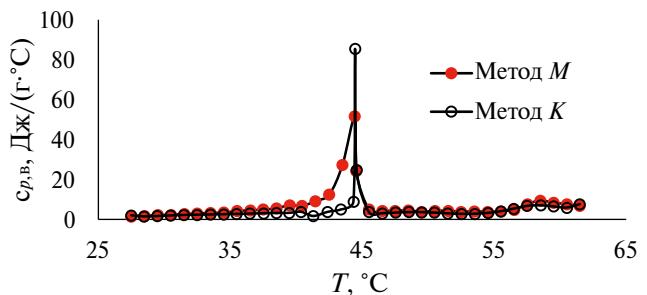
Рис. 8. Кривые охлаждения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Общая энталпия по методу *M* составляет $256.0 \pm 12.8 \text{ Дж/г}$, а энталпия кристаллизации составляет $131.8 \pm 6.6 \text{ Дж/г}$, что сходится с результатами по энталпии плавления, полученными методом ДСК ($131.4 \pm 3.9 \text{ Дж/г}$).

Общая энталпия по методу *K* чуть меньше, чем в методе *M*, и составляет $242.3 \pm 12.1 \text{ Дж/г}$, а энталпия при фазовом переходе равна $129.7 \pm 6.5 \text{ Дж/г}$. На рис. 9 можно наблюдать, что незначительное переохлаждение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, менее 1°C , наблюдаемое на рис. 1, в методе *K* сглаживается математической моделью, в то время как зависимость $\Delta H(T)$, полученная по результатам расчетов методом *M*, имеет незначительный перегиб при 45°C , что соответствует переохлаждению около 0.5°C в момент начала кристаллизации в точке $T_{\text{кр}2}$.

Сравнительный анализ зависимостей $c_p(T)$, полученных методами *M* и *K*, представлен на рис. 10. Наблюдаются сходимые результаты по теплоемкости в температурных диапазонах $27\text{--}35$ и $46\text{--}57^\circ\text{C}$ (табл. 4).

Литературные данные по энталпии плавления имеют существенные различия. Наиболее

Рис. 9. Зависимости энталпии от температуры для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные методами *M* и *K*.Рис. 10. Зависимости теплоемкости от температуры для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные методами *M* и *K*.

ближки результаты ДСК в работах [20, 21], однако работа [20], являющаяся справочной в базе данных “Термические константы веществ” МГУ, вышла в 1914 г., а в работе [21] погрешность измерения составляет 10%, поэтому результаты, полученные методом ТИ, сравниваются с собственными экспериментальными измерениями. Данных по теплоемкости кристаллогидрата, за исключением единственного значения, в литературе не обнаружено. При сравнении результатов с собственными экспериментальными значениями (табл. 4) можно сделать вывод, что метод *M* наиболее точен, а энталпия

Таблица 4. Сравнительная характеристика энталпий кристаллизации и плавления кристаллогидрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Метод Источник	$\sum \Delta H_i, \text{Дж/г}$ (26–62°C)	Вклад c_p при $T_{\text{кр}} - T_{\text{кр}1}$, Дж/(г·°C)	$\Delta H_{\text{кр}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{кр}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль
<i>Y</i>	277.8 ± 13.9	0	132.2 ± 6.6	38.47 ± 1.9	—	
<i>M</i>	256.0 ± 12.8	0	131.8 ± 6.6	38.36 ± 1.2	—	
<i>K</i> модиф.	242.3 ± 12.1	0	129.7 ± 6.5	37.75 ± 1.9	—	
ДСК	—	102 ± 3	31.4 ± 0.9	9.14 ± 0.3	131.4 ± 3.9	38.2 ± 1.1
[19]	—	—	—		115^*	33.5^*
[20]	—	—	—		126.4 ± 12.6	36.8 ± 3.7
[21]	—	—	—		142.9 ± 14.2	41.6 ± 4.2
					128 ± 12.8	37.2 ± 3.7

* В работе приводятся данные без указания погрешности.

кристаллизации $\Delta H_{kp} = 131.8 \pm 6.6$ Дж/г незначительно отличается от энталпии плавления $\Delta H_{пл} = 131.4 \pm 3.9$ Дж/г, полученной методом ДСК. Вклад теплоемкости при переохлаждении менее 1°C определен как нулевой, так как ее величина не превышает 5%-ную погрешность оценки величины ΔH_{kp} . Методом ДСК получена $\Delta H_{kp} = 31.4$ Дж/г ввиду сильного переохлаждения в 31°C, с началом кристаллизации при 24°C.

Кристаллогидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Гексагидрат нитрата цинка при указанных выше условиях кристаллизации имеет значительное переохлаждение 6.7°C при естественном охлаждении и температуре окружающей среды $T_{окр} = 23$ °С и температуру кристаллизации 34°C. На рис. 11 видно, что скорость охлаждения кристаллогидрата равномерно снижается в момент кристаллизации, что не позволяет однозначно определить T_{kp2} . Изменение масштаба кривой приводит к повышению погрешности расчета площадей, а точки локальных экстремумов кривой охлаждения сдвигаются, внося дополнительную погрешность. По этой причине за момент окончания кристаллизации T_{kp2} принята температура, равная локальному минимуму в момент начала кристаллизации $T_{ин} = 28$ °С, составляющая 27.2°C.

По методу Y суммарная энталпия составляет 209.4 Дж/г в температурном диапазоне от $T_0 = 47$ °С до $T_k = 26$ °С, а энталпия кристаллизации равна 155.4 ± 7.8 Дж/г [2]. Вклад теплоемкости в переохлажденном состоянии от 27.2 до 33.9°C равен 15.3 ± 0.8 Дж/г, что составляет чуть более 10% от энталпии кристаллизации. Так как в уравнении (8) площадь A_1 включает переохлажденную область, вычитание теплоемкости в переохлажденном состоянии из ΔH_{kp} приводит к величине 140.1 Дж/г. Это свидетельствует о том, что модель Y при расчете ΔH_{kp} дает заниженную величину из-за включения области переохлаждения при расчете A_1 .

По методу M общая энталпия составляет 182.8 ± 9.1 Дж/г, а энталпия кристаллизации равна 128.9 ± 6.4 Дж/г.

Согласно модифицированному методу K , общая энталпия незначительно меньше и составляет 181.5 ± 9.1 Дж/г, энталпия кристаллизации равна 125.8 ± 6.3 Дж/г.

На рис. 12 наблюдаются расхождения в энталпиях в пиковых значениях переохлаждения. Это может быть вызвано сложностью определения коэффициента теплопередачи в математической модели метода K и необходимостью более строгого температурного контроля в данном методе.

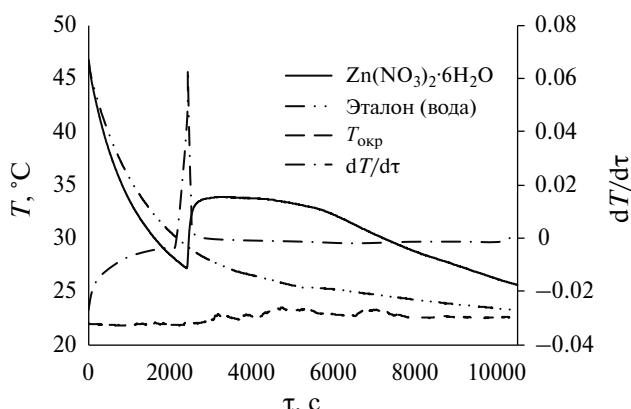


Рис. 11. Кривые охлаждения $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

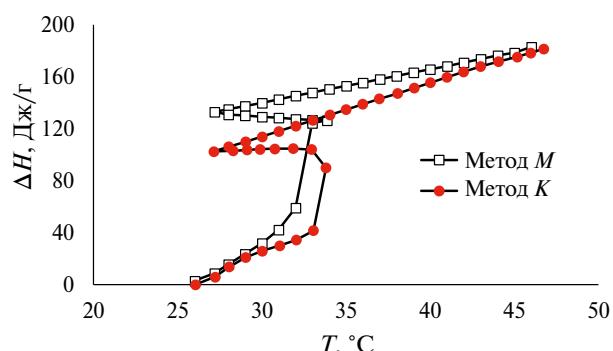


Рис. 12. Зависимости энталпии от температуры для $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, полученные методами M и K .

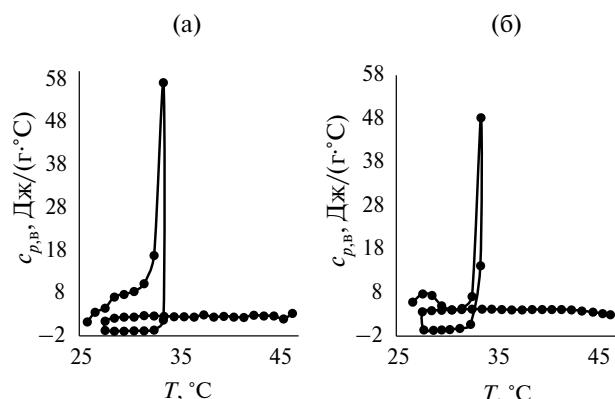


Рис. 13. Зависимости теплоемкости от температуры для $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, полученные методом M (а), методом K (б).

Как видно на рис. 13, зависимость теплоемкости от температуры имеет характерный для метода ТИ пик с ярко выраженной петлей в момент переохлаждения. Отрицательные значения c_p характеризуют наличие эндотермического эффекта в образце при кристаллизации.

Теплоемкость кристаллогидрата в переохлажденном состоянии от 34 до 27°C в методе M равна

Таблица 5. Сравнительная характеристика энталпий кристаллизации и плавления кристаллогидрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Метод Источник	$\sum \Delta H_i$, Дж/г (26–62°C)	Вклад c_p при $T_{\text{кр}} - T_{\text{кр}1}$, Дж/(г °C)	$\Delta H_{\text{кр}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{кр}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль
<i>Y</i>	209.4 ± 10.5	15.3 ± 0.8	155.4 ± 7.8	46.2 ± 2.3	—	—
<i>M</i>	182.8 ± 9.1	16.9 ± 0.8	128.9 ± 6.4	38.3 ± 1.9	—	—
<i>K</i> модиф.	181.5 ± 9.1	28.8 ± 1.4	125.8 ± 6.3	37.4 ± 1.9	—	—
ДСК	—	62.7 ± 1.9	91.1 ± 2.7	27.1 ± 0.8	157.4 ± 4.7 [2]	46.8 ± 1.4
[23]	—	—	141 ± 1.4	41.9 ± 0.4	127 ± 1.3	37.8 ± 0.4
[24]	—	—	125 ± 2.5	37.2 ± 0.8	140 ± 2.8	41.6 ± 0.8
[20, 22]	—	—	—	—	129.7 ± 1.4	38.6 ± 0.4

16.9 ± 0.8 Дж/(г °C). Таким образом, энталпия при фазовом переходе с учетом теплоемкости составляет 145.8 ± 7.3 Дж/г. Величина $\Delta H_{\text{кр}}$ по методу *M* равна 128.9 ± 6.4 Дж/г, что сходится с данными [20] и [22]. В более поздних работах [23, 24] представлены значения $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$ (табл. 3), которые отличаются от работы [20].

Аналогичные расчеты по методу *K* показывают, что теплоемкость в переохлажденном состоянии в том же температурном диапазоне равна 28.8 Дж/(г °C). Таким образом, энталпия при фазовом переходе увеличивается до 154.6 ± 7.7 Дж/г, что выше литературных значений.

Энталпия кристаллизации, рассчитанная по методу *Y*, имеет завышенную оценку 155.4 ± 7.8 Дж/г. Хотя эта величина коррелирует с энталпийей плавления, равной 157.6 ± 4.7 Дж/г [2], не учтен вклад теплоемкости в переохлажденном состоянии, равный 15.3 ± 0.8 Дж/(г °C). Напрямую сложить эти величины нельзя, так как математическая модель уравнения (14) содержит площадь под кривой эталона A_1 , включающую переохлажденную область.

При корректировке математической модели (14) в сторону увеличения площади A_1 и уменьшения площади A_1' до температуры $T_{\text{кр}}$ энталпия кристаллизации составляет 142.7 ± 7.1 Дж/г, а с учетом теплоемкости в переохлажденном состоянии энталпия при фазовом переходе увеличивается до 158 ± 8 Дж/г, что сходится с результатами ДСК в табл. 5. Однако данный подход не рекомендован для дальнейшего использования и приведен здесь для наглядной демонстрации вклада теплоемкости в формирование энталпии кристаллизации по методу *Y* (табл. 5). Согласно методу ДСК, кристаллизация начинается при 1°C, что свидетельствует о сильном переохлаждении 35.5°C. По этой причине $\Delta H_{\text{кр}}$ равна 91.1 Дж/г, что существенно ниже значений, полученных методом ТИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментальных данных показано, что метод ТИ может применяться как дополнение к методу ДСК при исследовании кристаллогидратов и фазопереходных материалов на их основе в естественных условиях охлаждения образцов массой от 5 до 30 г.

Наиболее точной математической моделью расчета физико-химических свойств материалов является метод временной задержки (метод *M*). Результаты расчетов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ данным методом приводят к значению $\Delta H_{\text{кр}} = 132.2 \pm 6.6$ Дж/г, что сходится с величиной $\Delta H_{\text{пл}} = 131.8 \pm 4$ Дж/г, полученной методом ДСК.

Кристаллогидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет $\Delta H_{\text{кр}} = 128.9 \pm 6.4$ Дж/г, с учетом вклада теплоемкости $c_p = 16.9 \pm 0.8$ Дж/(г °C) в переохлажденном состоянии теплота при фазовом переходе имеет заниженную величину 145.8 ± 7.3 Дж/г в сравнении с $\Delta H_{\text{пл}} = 157.4 \pm 4.7$ Дж/г в работе [2]. Можно утверждать, что энталпия кристаллизации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ коррелирует с данными [24], хотя остается открытым вопрос о степени чистоты изучаемого авторами кристаллогидрата.

Таким образом, энталпия кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}}$ у веществ с переохлаждением будет меньше на величину теплоемкости в переохлажденном состоянии в сравнении с $\Delta H_{\text{пл}}$. По этой причине сравнение энталпий плавления и кристаллизации целесообразно проводить с учетом вклада теплоемкости в переохлажденном состоянии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения “Российская академия наук” по проектам научных тем по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008), Регистрационный номер 102312200005-0-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тестов Д.С., Моржухина С.В., Гашимова В.Р., Моржухин А.М., Кирюхина Г.В., Попова Е.С., Гасиев А.Л., Крюкова-Селиверстова А.В. Получение и исследование физико-химических свойств фазоизменяющихся теплоаккумулирующих материалов на основе гексагидрата нитрата цинка // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 2. С. 11–27. <https://doi.org/10.31857/S0044453724020027>
2. Testov D.S., Morzhukhina S.V., Gashimova V.R., Morzhukhin A.M., Kryukova-Seliverstova A.V., Denisova E.A., Sobol O.V. The informational reliability evaluation of zinc nitrate hexahydrate physicochemical properties for applied research // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 11. P. 2415–2424. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701589>
3. Kenisarin M., Mahkamov K. Salt hydrates as latent heat storage materials: thermophysical properties and costs // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255–286. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.029>
4. Chakraborty A., Noh J., Shamberger P., Yu Ch. Unveiling real-time crystallization with nucleators and thickeners for zinc nitrate hexahydrate as a phase change material // J. Energy Storage. 2023. V. 5. № 4. P. e417. <https://doi.org/10.1002/est2.417>
5. Kumar N., Banerjee D., Chavez Jr. R. Exploring additives for improving the reliability of zinc nitrate hexahydrate as a phase change material (PCM) // J. Energy Storage. 2018. V. 20. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.09.005>
6. Dixit P., Reddy V.J., Dasari A., Chattopadhyay S. Preparation of perlite based-zinc nitrate hexahydrate composite for electric radiant floor heating in model building and numerical analysis // J. Energy Storage. 2022. V. 52. P. 104804. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104804>
7. Małecka B., Łącz A., Drożdż E., Małecki A. Thermal decomposition of D-metal nitrates supported on alumina // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 119. P. 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9>
8. Mehling H., Ebert H.P., Schossig P. Development of standards for materials testing and quality control of PCM // 7th IIR Conf. on phase change materials and slurries for refrigeration and air conditioning. Dinan. 2006. P. 8.
9. Yiping Z., Yi J. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials // Meas. Sci. Technol. 1999. V. 10. №. 3. P. 201–205. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/10/3/015>
10. Hong H., Kim S.K., Kim Y.S. Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials // Int. J. Refrig. 2004. V. 27. № 4. P. 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2003.12.006>
11. Sandnes B., Rekstad J. Supercooling salt hydrates: stored enthalpy as a function of temperature // Sol. Energy. 2006. V. 80. №. 5. P. 616–625. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.11.014>
12. Marín J.M., Zalba B., Cabeza L.F., Mehling H. Determination of enthalpy–temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties // Meas. Sci. Technol. 2003. V. 14. № 2. P. 184. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/2/305>
13. Kravvaritis E.D., Antonopoulos K.A., Tzivanidis C. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials // Meas. Sci. Technol. 2010. V. 21. № 4. P. 045103. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/4/045103>
14. Kravvaritis E.D., Antonopoulos K.A., Tzivanidis C. Experimental determination of the effective thermal capacity function and other thermal properties for various phase change materials using the thermal delay method // Appl. Energy. 2011. V. 88. № 12. P. 4459–4469. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.032>
15. Solé A., Miró L., Barreneche C., Martorell I., Cabeza L.F. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM) // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 26. P. 425–436. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.066>
16. Huang Z., Xie N., Luo Z., Gao X., Fang X., Fang Y., Zhang Zh. Characterization of medium-temperature phase change materials for solar thermal energy storage using temperature history method // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 179. P. 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.006>
17. Thonon M., Gilles F., Zalewski L., Pailha M. Analytical modelling of PCM supercooling including recrystallization for complete and partial heating/cooling cycles // Appl. Therm. Eng. 2021. V. 190. P. 116751. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.116751>
18. D'Avignon K., Kummert M. Assessment of T-history method variants to obtain enthalpy-temperature curves for PCMs with significant subcooling // J. Therm. Sci. Eng. Appl. 2015. V. 7. № 4. P. 041015. <https://doi.org/10.1115/1.4031220>
19. Garg H.P., Mullick S.C., Bhargava V.K. Solar thermal energy storage. Dordrecht: Springer, 1985. 642 p. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-009-5301-7>
20. Riesenfeld E H., Milchsack C. Versuch einer Bestimmung des Hydratationsgrades von Salzen in Konzentrierten Lösungen // Z. Anorg. Chem. 1914. V. 85. № 1. P. 401–429. <https://doi.org/10.1002/zaac.19140850123>

21. *Guion J., Sauzade J.D., Laügt M.* Critical examination and experimental determination of melting enthalpies and entropies of salt hydrates // *Thermochim. Acta*. 1983. V. 67. № 2. P. 167–179.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80096-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80096-3)
22. *Kupер Р.А.* Свойства веществ: Справочник по химии. Хабаровск, 2013. 1016 с.
23. *Aboul-Enein S., Ramadan M.R.I.* Storage of low temperature heat in salt-hydrate melts for heating applications // *Sol. Wind Technol.* 1988. V. 5. P. 441–444.
[https://doi.org/10.1016/0741-983X\(88\)90011-2](https://doi.org/10.1016/0741-983X(88)90011-2)
24. *Abhat A., Aboul-Enein S., Malatidis N.A.* Latent heat thermal energy storage. Determination of properties of storage media and development of a new heat transfer system (in German) // Research report № 82-016, Stuttgart, 1982. P. 193.