

УДК 536.631

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА ЦИНКА

© 2024 г. Д.С. Тестов<sup>а, \*</sup>, С.В. Моржухина<sup>а</sup>, В.Р. Гашимова<sup>а</sup>, А.М. Моржухин<sup>а</sup>,  
Г.В. Кириухина<sup>б, с</sup>, Е.С. Попова<sup>а</sup>, А.Л. Гасиев<sup>а</sup>,  
А.В. Крюкова-Селиверстова<sup>а</sup>, К.Н. Гринь<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Московская обл., 141982, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

<sup>с</sup>Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 16.01.2023

После доработки 29.08.2023

Принята к публикации 31.08.2023

В работе получены и исследованы теплоаккумулирующие материалы на основе гексагидрата нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с добавлением загустителей (поливинилового спирта ПВС, карбоксиметилцеллюлозы КМЦ), зародышеобразователей  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , ZnO и расширенного графита. Получено несколько составов с различным соотношением компонентов. Суммарная теплота  $\Sigma \Delta H$  при остывании лучшего по характеристикам состава 95%  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 5%  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 1% КМЦ + 1% ЕГгидр составляет более 500 Дж/г в температурном диапазоне от 80 до 25 °С с температурой плавления 38 °С, теплотой плавления  $\Delta H_m$  142.8 Дж/г и суммарной плотностью накопления тепла  $\Sigma S$ , равной 1100 МДж/м<sup>3</sup>. Испытания в тепловом аккумуляторе 4 кг состава показали время разрядки  $\tau=6$  ч 40 мин со стабильной температурой теплоносителя 29 °С. Состав 95%  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 5%  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 1% КМЦ + 1% ЕГгидр с температурой кристаллизации 30.4 °С и временем разрядки  $\tau$  в тепловом аккумуляторе 3 ч. Предлагаемые составы могут быть использованы в тепловых аккумуляторах систем отопления, системе теплого пола, для предпускового прогрева двигателей автомобилей за счет накопленного в рабочий период времени тепла, систем охлаждения.

**Ключевые слова:** теплоаккумулирующие материалы, гексагидрат нитрата цинка, фазовый переход, системы хранения тепла, отопительные системы.

DOI: 10.31857/S0044453724020027, EDN: RDWQWC

### ВВЕДЕНИЕ

Для накопления и хранения тепловой энергии применяют теплоаккумулирующие материалы (ТАМ), которые и определяют доступность и эффективность тепловых систем. Их подразделяют на несколько групп, подходы к классификациям показаны в обзорной работе [1], в зависимости от которых предлагаются отрасли их применения. В основе классификации кристаллогидратов лежит температура фазового перехода, согласно которой вещества

делят на высоко-, средне- и низкотемпературные [2]. Для отопления и поддержания температуры используются среднетемпературные ТАМ, имеющие фазовый переход в диапазоне от 30 до 100 °С.

В работе [3] проведено сравнение теплоаккумулирующих материалов с различным механизмом накопления тепла и показано, что наибольший интерес представляют материалы с накоплением тепла в процессе фазового перехода, а кристаллогидраты обладают

наибольшим потенциалом при применении в качестве ТАМ. С помощью проведенного факторного анализа определено, что наибольшее влияние на свойства ТАМ оказывают теплота плавления и плотность.

Для систем отопления, используемых в межсезонные периоды температурного диапазона 30–40 °С, представлена сравнительная характеристика кристаллогидратов между собой и конкурирующими материалами: парафином и органическими кислотами [3]. При помощи факторного анализа в качестве одного из перспективных веществ для получения ТАМ на его основе выбран гексагидрат нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , который имеет высокие характеристики по 7 основным параметрам: энтальпии плавления, теплопроводности, теплоемкости, плотности, вязкости, плотности аккумулирования тепла, температуре плавления [3]. Более того,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  имеет конгруэнтный тип плавления [4].

Однако использование  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в чистом виде затруднено из-за его переохлаждения и относительно невысокой теплоемкости и теплопроводности, поэтому целью исследования является приготовление ТАМ, в основе которого содержится  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с добавлением компонентов, устраняющих недостатки кристаллогидрата, такие как переохлаждение, фазовая сегрегация, и повышающих теплопроводность. Такими компонентами являются загустители и зародышеобразователи. Первыми чаще всего используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или поливиниловый спирт (ПВС), которые предотвращают возникновение фазовой сегрегации и повышают вязкость. В качестве зародышеобразователей используют оксиды соответствующих кристаллогидратов металлов, наночастицы, углеродные материалы или другой кристаллогидрат, чтобы зародышеобразование инициировалось на сходной по размерам кристаллической решетке или отдельной плоскости. В [5] в качестве зародышеобразователя выбран  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с близкими параметрами кристаллической решетки.

Для исследования термодинамических характеристик ТАМ применяют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и температурной истории (ТИ) [6]. В результате термоциклирования методом ТИ можно установить термостабильность, переохлаждение  $\Delta t$

и время аккумуляции (при охлаждении время разрядки)  $\tau$ , которое показывает период отдачи тепла в окружающую среду при охлаждении, а при исследовании методом ДСК можно определить теплоту плавления, температуру плавления, теплоемкость и температурный гистерезис.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Работы по исследованию теплофизических и термохимических характеристик гексагидрата нитрата цинка ведутся с 1940-х годов. Его использование в качестве ТАМ в тепловых аккумуляторах, устройствах подогрева полов и салонов автомобилей является наиболее подходящим выбором благодаря оптимальному температурному диапазону фазового перехода 30–40 °С и конгруэнтному типу плавления. Хотя споры о потенциале его использования ведутся исследователями, имеющими противоположные точки зрения [3, 7–9], тем не менее имеются подтверждения его эффективной работы в качестве ТАМ [7, 9]. При этом в работе [9] авторы предлагают теплоаккумулирующий состав на основе  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с добавкой  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  различной массы, однако не показывают, каким образом ее массовая доля влияет на теплоту плавления  $\Delta H_m$ , время разрядки  $\tau$ , температуры кристаллизации  $t_{cr}$  и плавления  $t_m$ . Авторы указывают лишь на переохлаждение, которое не превышает 5 °С.

В работе [10] 1973 года представлены полные исследования ряда кристаллогидратов, в том числе  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , и приведены параллельные исследования двух проб с различающейся температурой плавления  $t_m$  36.4 и 42 °С при энтальпиях плавления  $\Delta H_m$  в 134 и 146.7 Дж/г. Причины различия в данных не поясняются. При этом погрешность измерений методом ДСК не превысила 10%.

Работы Джорджа Лейна, в том числе по кристаллогидрату  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  [11], стали базовыми у современных исследователей. Температура плавления  $t_m$   $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  указана 36 °С, что, с учетом погрешности измерений, коррелирует с результатами исследований 1973 года [10]. Энтальпия плавления  $\Delta H_m$  в работе [11] составила 146.9 Дж/г. Теплопроводность  $\lambda$  измерялась при температурах 39.9 и 61.2 °С и составила 0.464 и 0.469 Вт/(м К) соответственно. Плотность твердой фазы  $\rho$  при 24 °С была равна 1.937 кг/м<sup>3</sup>, а при 36 °С в жидком состоянии незначительно

снизилась до  $1.828 \text{ кг/м}^3$ . К сожалению, погрешности данных измерений не указаны, приводятся только способы измерений.

В 1988 году в работе [12] были опубликованы новые данные, в которых одним из кристаллогидратов изучался  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . По данным исследователей, удалось получить температуру плавления  $t_m$  в  $36.85 \text{ }^\circ\text{C}$  и энтальпией плавления  $\Delta H_m$   $127 \text{ Дж/г}$ . Энтальпия кристаллизации  $\Delta H_{cr}$  составила  $141 \text{ Дж/г}$  при скорости охлаждения  $5 \text{ К/мин}$ . Авторы указали, что переохлаждение достигает  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  на основе данных ДСК при достаточно высокой скорости охлаждения. Результаты измерения теплоемкости показывают, как меняется величина в твердой и жидкой фазах. Теплоемкость твердой фазы  $c_p$  при  $20\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$  повышается от  $1.5$  до  $1.81 \text{ Дж/(г К)}$ , в то время как в жидком состоянии не происходит значительного повышения теплоемкости, которая при  $53\text{--}72 \text{ }^\circ\text{C}$  повышается от  $2.21$  до  $2.24 \text{ Дж/(г К)}$ . Погрешность измерений на ДСК не превышает  $2\%$ .

Еще одной работой является монография [13], опубликованная в 1982 году. Полученные данные по теплоемкости  $c_p$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  хорошо согласуются между собой с учетом указанной погрешности более  $1\%$  и повышаются с  $2.06$  до  $2.31 \text{ Дж/(г К)}$  при  $52\text{--}72 \text{ }^\circ\text{C}$  в жидкой фазе и от  $1.38$  до  $1.8 \text{ Дж/(г К)}$  при  $7\text{--}32 \text{ }^\circ\text{C}$  в твердой фазе. При этом у одного из образцов в твердой фазе наблюдается аномальное значение теплоемкости  $c_p$  при  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ , составляющее  $2.63 \text{ Дж/(г К)}$ , причин которого авторы не объясняют. Температура плавления  $t_m$  сходится с полученными данными в работе [13] и равняется  $36.85 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m$  составляет  $140 \text{ Дж/г}$ , а  $\Delta H_{ск}$  —  $125 \text{ Дж/г}$ . Погрешность измерения не указывается. Переохлаждение колеблется между  $12$  и  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  у параллельных проб.

В работе [8] упоминается температура плавления  $t_m$   $36.1 \text{ }^\circ\text{C}$  с погрешностью измерения  $0.1\%$ , энтальпия плавления  $\Delta H_m$  равняется  $134 \text{ Дж/г}$ .

Еще одной важной работой являются труды С. Джейна [14], который исследовал вязкость и плотность жидких фаз кристаллогидратов. Были изучены различные кристаллогидраты нитрата цинка. Температура плавления  $t_m$  была определена на значении  $36.9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения  $t_m$  не указана. Плотность  $\rho$  в жидкой фазе  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  составила  $1.8256\text{--}1.7783$  при  $39\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$  с погрешностью  $0.5 \%$ , а вязкость

μ, в том числе в переохлажденном состоянии, — от  $267.3$  до  $57.2 \text{ мПа с}$  при  $29\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$  с погрешностью  $0.1\%$ . В 1979 году Джейн продолжил исследования и в работе [15] обобщил результаты, дополнив их измерением плотности  $\rho$  твердой фазы и описав общие результаты в твердой и жидкой фазах уравнением зависимости  $1.8622\text{--}1.125 \cdot 10^{-3}t$  при  $26\text{--}67 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В ряде других работ [7,16,17] приводятся результаты, значимо не коррелирующие с другими работами. Например,  $\Delta H_m$  в работе [17] составляет  $246.5 \text{ Дж/г}$ , а  $t_m$  в работе [7] —  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Все экспериментальные работы по исследованию кристаллогидратов, в том числе  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , обобщены в базе данных БД ТАМ [18]. Во всех поздних публикациях [19–28] приводятся обобщающие сведения по ограниченному набору экспериментальных работ.

Таким образом, различия в физико-химических свойствах  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , приведенных в литературных источниках, не только затрудняют выбор кристаллогидратов, но и значительно усложняют его. Эта проблема приводит к необходимости оценки достоверности теплофизических и термодинамических данных при теоретических расчетах. На основании вышеупомянутых экспериментальных работ все достоверные результаты, согласующиеся в рамках указанных погрешностей, описаны температурными зависимостями с числом значащих цифр, минимизирующих отклонение математической модели от представленных авторами экспериментальных данных:

$$\lambda = 2 \times 10^{-4}t + 0.4546, 39.9 - 61.2 \text{ }^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 0\%), \quad (1)$$

$$\rho = 2.2442 - 1.28 \times 10^{-2}t, 14 - 24 \text{ }^\circ\text{C, тв. фаза}, \quad (2)$$

$$\rho = 1.8659 - 1.133 \times 10^{-3}t, \quad (3)$$

$$6 - 80 \text{ }^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 0\%),$$

$$c_p = -3.726 \times 10^{-5}t^3 + 2.468 \times 10^{-3}t^2 - 3.084 \times 10^{-2}t + 1.5, 7 - 32 \text{ }^\circ\text{C, тв. фаза} (\bar{A} = 5.7\%), \quad (4)$$

$$c_p = 4.66 \times 10^{-4}t^2 - 5.24 \times 10^{-2}t + 3.62, 52 - 72 \text{ }^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 2.6\%), \quad (5)$$

$$\mu = 8.61 \times 10^{-2}t^2 - 13.201t + 567.92, 28 - 80 \text{ }^\circ\text{C} (A = 1.9\%). \quad (6)$$

**Таблица 1.** Соотношение и назначение компонентов в составах 1–10

Компонент	Массовая доля компонента в составе, %*										Роль компонента	Производитель
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	95	93	93	100	95	93	93	95	100	100	матрица	«ч.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 5106-77
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5	7	7	-	5	7	7	5	-	-	зародышеобразователь	«ч.д.а.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 4528-78
ZnO	-	-	-	1.5	-	-	-	-	1.5	1.5	зародышеобразователь	«ч.д.а.» (ЭКР), ГОСТ: 10262-73
G	1	1	1	-	-	-	-	-	1	-	теплопроводящая добавка	«ИМП» (Acros Organics), CAS: 7782-42-5
EG	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-	теплопроводящая добавка	синтезировано авторами работы
EGгидр	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	теплопроводящая добавка	синтезировано авторами работы
Сакт	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	теплопроводящая добавка	«ИМП» (Sigma-Aldrich)
КМЦ	1	-	5	1	1	-	5	1	1	1	загуститель	«ч.» (ООО «БИОЛАР»), ГОСТ: Р 55293-2012
ПВС	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	загуститель	«ч.д.а.» (Sigma-Aldrich), ГОСТ: 10779-78

\*Массовые доли загустителей и зародышеобразователей рассчитывались от 100% смеси двух кристаллогидратов.

Средняя ошибка аппроксимации  $\bar{A}$  свидетельствует о качестве подобранной модели. Температура плавления  $t_m$  и энтальпия плавления  $\Delta H_m$  по результатам усреднения экспериментальных составов составили 36.4 °С и 134 Дж/г соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление составов осуществлялось сериями, в которых корректировались методика приготовления составов и форма содержащегося графита. Все составы, соотношение компонентов в которых указано в табл. 1, получали по схеме, представленной на рис 1. Время и температура выдерживания приготавливаемых смесей на каждой стадии методики получения приведены в табл. 2. Для устранения переохлаждения и улучшения теплофизических характеристик к Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O добавлен ряд зародышеобразующих и увеличивающих теплоемкость и теплопроводность добавок, приведенных в табл. 3.

Загустители, к которым также относятся различные модификации углерода [29], использованные при приготовлении теплоаккумулирующих материалов, добавлялись в соотношении к кристаллогидрату нитрата цинка от 1 до 10 мас. % , чтобы составы не имели слишком высокую вязкость. Высокая вязкость препятствует движению молекул, что затрудняет образование первичных зародышей.

Составы 1–3 с добавкой графита G показали более низкую вязкость, чем состав 4, но было отмечено неравномерное распределение G в объеме ТАМ во всех трех составах с добавлением Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. В составах 5–7 с добавлением Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, несмотря на равномерное распределение EG во время приготовления составов во 2-й серии экспериментов, была отмечена фазовая сегрегация. Так как выделение воды наблюдалось во всех составах на основе смеси Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, несмотря на различное содержание загустителей КМЦ и ПВС, для ее устранения было решено сохранить массовую долю КМЦ на уровне

**Таблица 2.** Время и температурные режимы между стадиями в методике приготовления составов 1–10

Состав		$T$ , °C	$t_1$ , мин	$t_2$ , мин	Форма графита
1	1 серия	65	30	180	G
2		65	30	180	
3		65	30	180	
4		65	30	180	
9		60	15	15	
10		60	15	15	
5	2 серия	80	30	180	EG
6		80	30	180	
7		80	30	180	
8	3 серия	60	20	15	EGгидр
10		60	15	15	

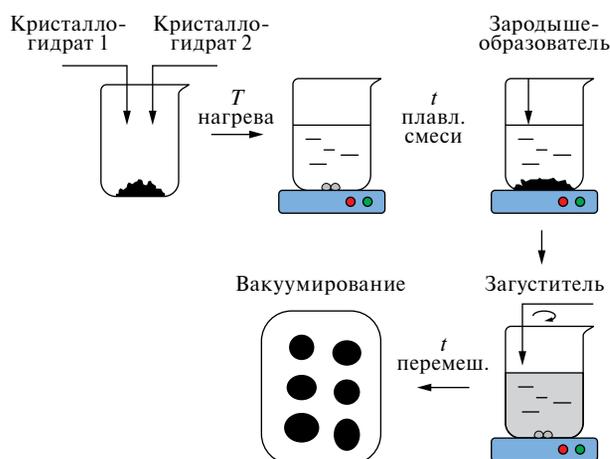
Обозначения:  $T$  – температура нагрева,  $t_1$  – время плавления смеси,  $t_2$  – время перемешивания.

**Таблица 3.** Характеристические пики составов до/после термоциклирования на ТИ по результатам измерений методами ИК и СКР

Характеристический пик		2-я серия до термоциклирования		2-я серия после термоциклирования		3-я серия до термоциклирования		3-я серия после термоциклирования	
ИК*, $\text{см}^{-1}$	СКР, $\text{см}^{-1}$	ИК, $\text{см}^{-1}$	СКР, $\text{см}^{-1}$	ИК, $\text{см}^{-1}$	СКР, $\text{см}^{-1}$	ИК, $\text{см}^{-1}$	СКР, $\text{см}^{-1}$	ИК, $\text{см}^{-1}$	СКР, $\text{см}^{-1}$
642	371	821	458	815	486	818	457	820	490
828	1056	1357	1058	1367	1047	1367	1056	1357	1049
1384		1633		1644		1646		1644	
1638		3368		3363		3353		3384	
3485									
3576									

\*Обозначения:  $642 \text{ см}^{-1}$  –  $\nu$ : Zn-O;  $828, 1384 \text{ см}^{-1}$  –  $\nu$ : N-O;  $1638 \text{ см}^{-1}$  –  $\nu$ : H-O-H в соли;  $3485 \text{ см}^{-1}$  – O-H водородная связь;  $3576 \text{ см}^{-1}$  –  $\nu$ : O-H вал. связь в соли.

в 1% и приготовить в 3 серии состав 8, который имел наилучшую однородность, а EGгидр равномерно перемешивался и смачивался в расплаве в процессе приготовления ТАМ. В результате приготовления данного состава 8 он полностью закристаллизовался без фазовой сегрегации. Дальнейшие исследования данного состава приведены в сравнении с неоптимизированными составами на основе смеси  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученными в 1 и 2 сериях экспериментов. Составы 9 и 10 также отличались формой содержащегося графита, и состав 10 в процессе приготовления оказался однороднее.

**Рис. 1.** Общая схема приготовления всех составов.

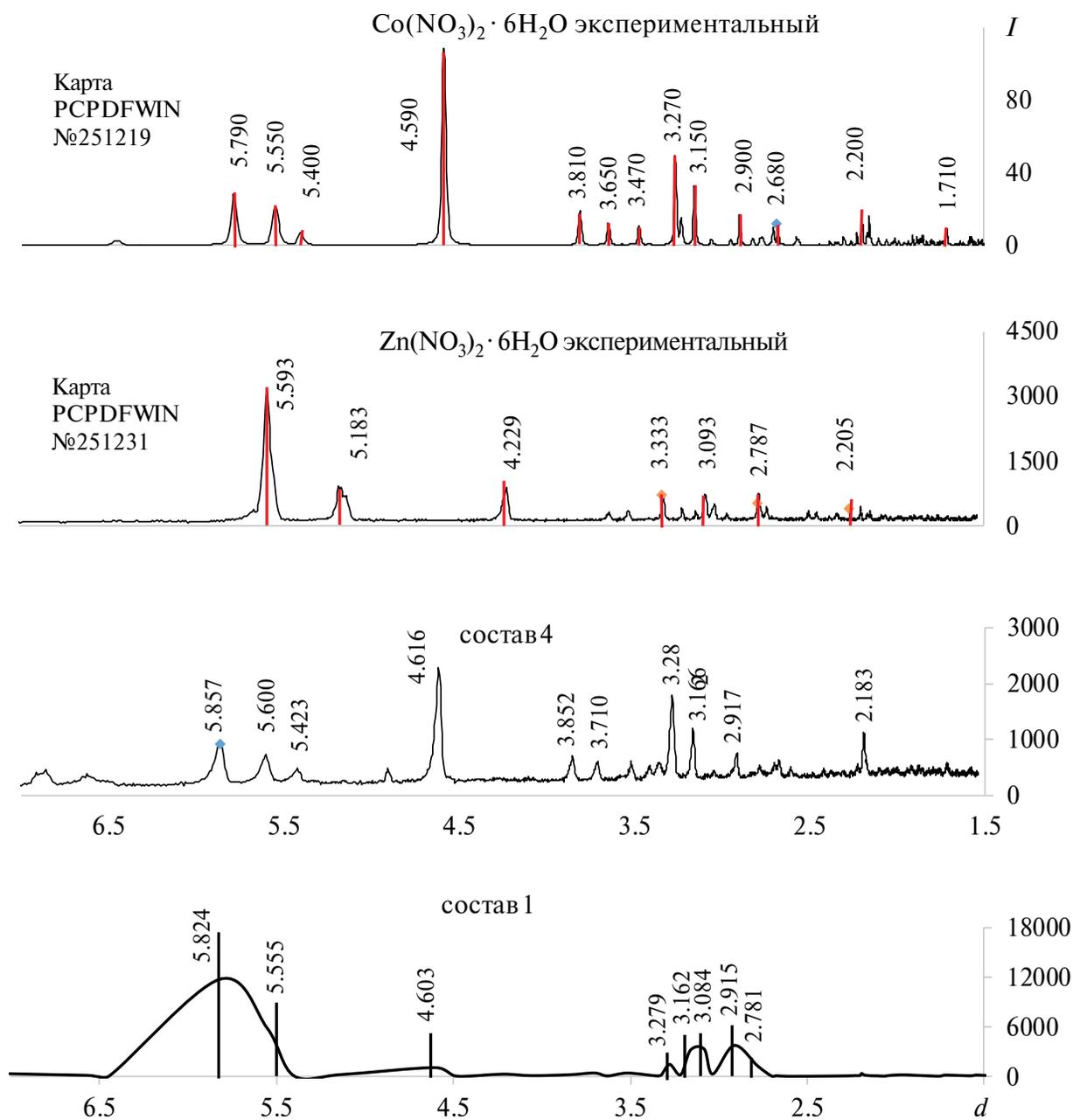


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы ТАМ 1-й серии и индивидуальных кристаллогидратов.

Для увеличения гидрофильности графита G (Acros Organics) применено два подхода:

- получение терморасширенного графита EG путем термической обработки в присутствии интеркалята H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим прокаливанием;
- получение гидрофилизованного графита EG гидр путем термической обработки графита при 400 °С в течение 4 часов с последующей гидрофилизацией в присутствии пероксида водорода 1%-го H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в системе микроволновой обработки SINEO MDS-10.

*Исследование фазового состава.* Полученные образцы ТАМ по итогам двух серий измерений исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре BRUKER (CuK<sub>α1</sub>-излучение, графитовый монохроматор) для определения фаз в полученных ТАМ.

По экспериментальным дифрактограммам составов 1 и 4 на рис. 2 в сравнении с чистыми Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O имеется пик, соответствующий  $d = 8.109$  (200) и небольшое смещение пика  $d = 6.573$  (20–2), что

говорит о наличии в небольшом количестве фазы  $\text{CoOHNO}_3$  [30, 31], получившейся в результате разложения кристаллогидрата нитрата кобальта по реакции :



Тем не менее  $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$  является устойчивой формой и при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  не разлагается, а является зародышеобразующей добавкой [30]. При этом  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в составах 1 и 4 сохраняет исходную форму, что говорит о его устойчивости при нагревании до  $65^\circ\text{C}$ . Красным цветом на рисунках обозначены характеристические пики, взятые из базы PCPDFWIN [5].

Во 2 серии синтезов ожидаемого разложения нитратов цинка и кобальта не произошло. Это подтверждается экспериментальными дифрактограммами, представленными на рис. 3. Значения межплоскостных расстояний  $d_{\text{расч}}$  близки к табличным значениям  $d_{\text{этал}}$  кристаллогидратов  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятых из базы данных PCPDFWIN [5].

*Дифференциальная сканирующая калориметрия.* Экспериментальные исследования теплоемкости и теплоты в твердой и жидкой фазах составов проводились с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC 204 FI PHOENIX* с точностью 0.5% в режиме нагрева от  $0$  до  $100^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  со скоростью подачи газа  $40$  мл/мин. В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир. Условия измерения сохранялись для всех последующих экспериментов.

*Метод температурной истории.* Этот метод позволяет смоделировать условия естественного цикла охлаждения и принудительного нагрева материалов в потенциальных устройствах накопления и хранения тепла. Он впервые был предложен Инпингом [32] и позволил исследовать важнейшие физико-химические характеристики. Измерение проводилось с помощью термодатчика, погруженного в нагреваемую на водяной бане пробирку с веществом [6].

Энтальпии фазового перехода при плавлении и кристаллизации рассчитываются по уравнению

$$\Delta H_{\text{cr}} = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A_1'} (T_{\text{max}} - T_s), \quad (8)$$

где  $T_{\text{max}}$  – температура максимального нагрева;  $T_s$  – температура фактического затвердевания, которое можно определить разностью между  $T_{\text{cr}} - \Delta t$ ;  $A_2$  – площадь под кривой кристаллизации образца, методом отношений площадей под полученными одновременно кривыми охлаждения эталона (воды) и образца с учетом их масс, теплоемкостей при температуре максимального нагрева, а также с учетом аналогичных данных для полипропиленовой пробирки, в которой проводилось измерение.

Границы данной площади определяются точкой начала кристаллизации и точкой окончания кристаллизации, соответствующей точке перегиба на кривой, которую можно определить по производной функции;  $A_1'$  – площадь под кривой охлаждения эталона от  $T_{\text{max}}$  до  $T_s$  [33]. В работе [34] показано, что при сравнении полученных физико-химических параметров по результатам измерения методами ТИ и ДСК.

С помощью метода температурной истории в режиме нагрева/охлаждения составов в течение 9 циклов были исследованы: температура кристаллизации  $t_{\text{cr}}$ , переохлаждение  $\Delta t$ , время разрядки  $\tau$ . Для исследования данным методом из всех образцов отбиралась навеска массой  $20$  г. Погрешность температурного датчика составляет  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Все измерения проведены при температуре окружающей среды  $25^\circ\text{C}$  и температуре максимального нагрева составов  $60^\circ\text{C}$ .

*Спектральные исследования теплоаккумулирующих составов.* На ИК-спектрах на рис. 4 можно увидеть, что смесь находится в кристаллической форме. Максимум пика нитратной группы N-O составов находится на частоте  $1357-1367$   $\text{cm}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям данной группы у чистых веществ. Широкий пик валентной группы N-O-N виден на частоте  $1633-1646$   $\text{cm}^{-1}$ , а также водородные связи O-H группы с пиком на частотах  $3353-3384$   $\text{cm}^{-1}$ . Уширения и размытия пиков, свидетельствующих о появлении аморфной фазы при затвердевании, ни у одного образца не наблюдается. В табл. 3 сведены обобщенные результаты измерений составов в сравнении с литературными данными.

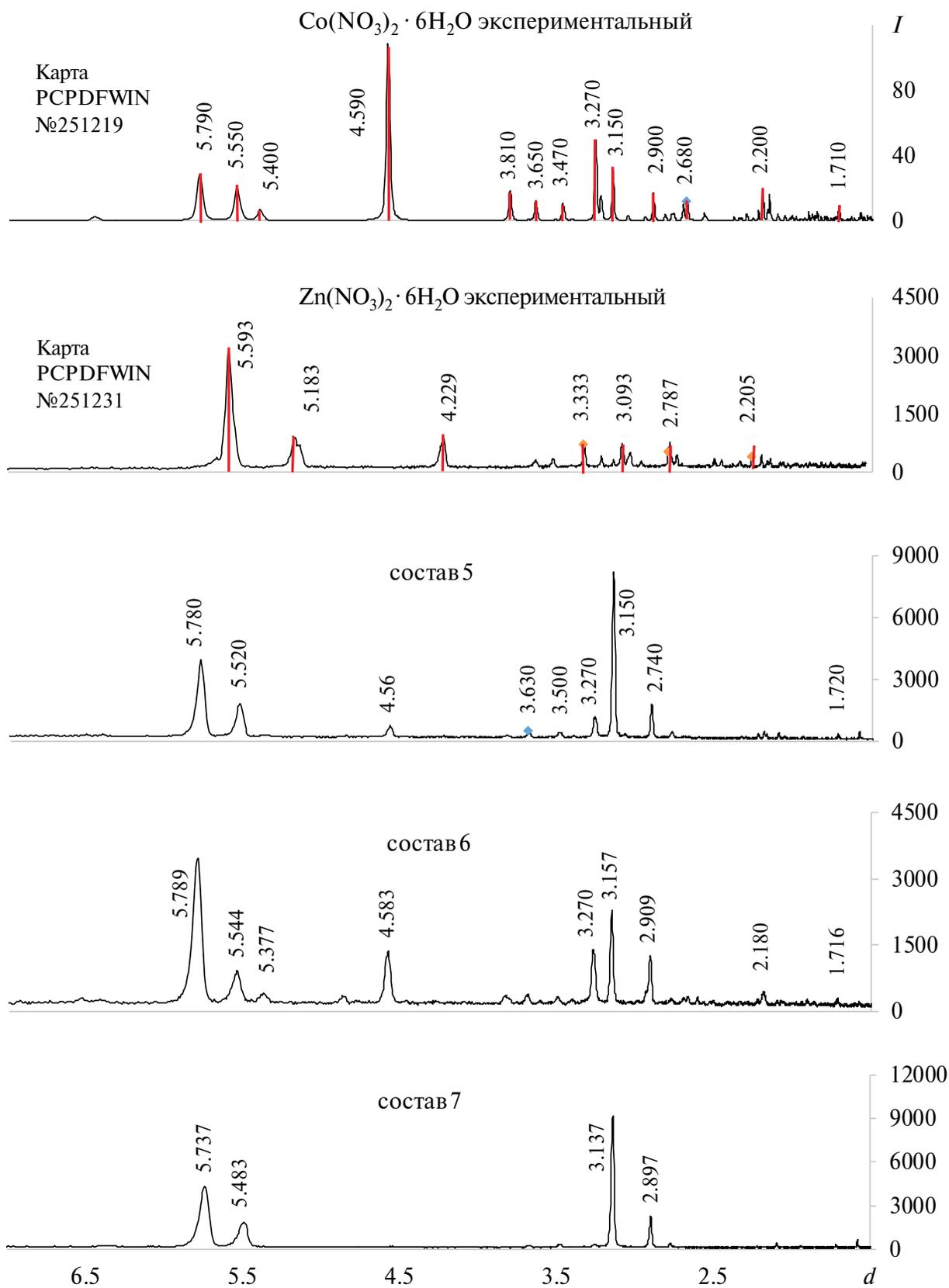
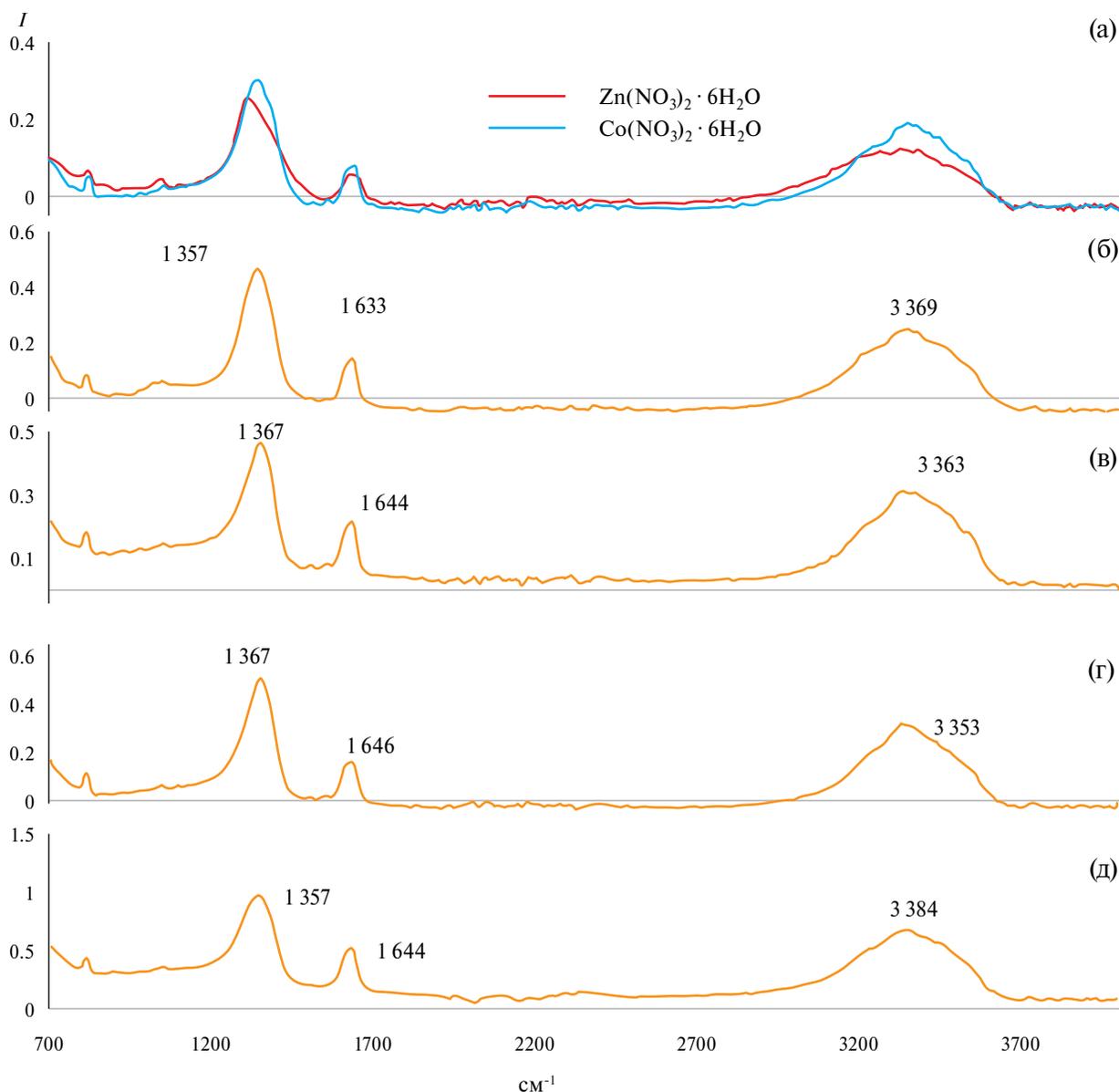


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы ТАМ 2-й серии и индивидуальных кристаллогидратов.



**Рис. 4.** ИК-спектр 95% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 5% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 1%EG + 1%КМЦ: *а* – модельная смесь  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; *б* – 2-я серия до термоциклирования; *в* – 2-я серия после термоциклирования; *г* – 3-я серия до термоциклирования; *д* – 3-я серия после термоциклирования.

На рис. 5 можно увидеть, что составы находятся в кристаллической форме, виден пик нитратной группы в районе  $1047\text{--}1056\text{ см}^{-1}$ , что позволяет судить о сходстве с литературными данными. Спектры чистых веществ соответствуют спектрам смеси.

В табл. 3 сведены результаты измерений составов методами колебательной спектроскопии. Литературные данные по ИК-спектру  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  взяты из [35].

**Измерение вязкости расплавов.** Измерение вязкости расплавов осуществлялось методом

ротационной вискозиметрии на модели прибора *LAMY RHEOLOGY FIRST RM* с помощью стержня, погруженного в расплав материала при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . В зависимости от скорости вращения стержня значение вязкости изменялось и в качестве фиксированного значения бралась точка на графике вязкости, после которой кривая выходила на плато. Плотность жидкой фазы рассчитывалась через массу и объем расплава при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Прибор для измерения температурной истории представлял собой контроллер с датчиками, погруженными

**Таблица 4.** Физико-химические свойства  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 

$t_m$ , °C	$t_{cr}$ , °C	$\Delta H_m / \Delta H_{cr}$ , Дж/г	$\Delta t$ , °C	$\tau$ , мин	Производитель
35.8±0.8	34.8±0.9	157.2±3.2 (ДСК)/ 155±1.7 (ТИ)	9.3±0.5	48	«ч.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 5106-77

**Таблица 5.** Физико-химические характеристики составов

Состав	$t_m$ , (1/9 цикл) °C	$\Delta H_m$ , Дж/г (1/9 цикл) °C	$c_p$ , (80 °C), Дж/(г К)	$c_p$ , (30 °C), Дж/(г К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> 80 °C	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> 30 °C	$T_{hyst}$ ( $t_m - t_{cr}$ )	$\mu$ , мПа с,
			Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза		
1 серия								
9	35.04	149.8	12.97	5.68	-	-	4.3	-
10	34.47	147.4	12.76	5.92	-	-	2.3	-
2 серия								
5	37.77/ 38.18	139.6/ 150.9	11.13	2.54	2.16	-	6.4	60.4 (54.5 °C)
6	36.49/ 37.47	140.4/ 142.8	11.76	2.65	2.01	-	4.9	56.1 (75 °C)
7	37.87/ 37.86	138.0/ 126.3	9.34/ 7.88	2.75	2.31	-	7.7	464 (75 °C)
3 серия								
8	37.24/ 38.00	147.4/ 138.5	11.62/ 10.60	2.62/ 1.86	-	2.09	3.7	-
10	34.12	132.6	12.81	5.95	-	-	3.4	-

в пробирки с образцами, контролируемо нагреваемыми до 75 °C. Погрешность измеренной вязкости составила ±10 %, а погрешность температурного датчика ±0.5 °C.

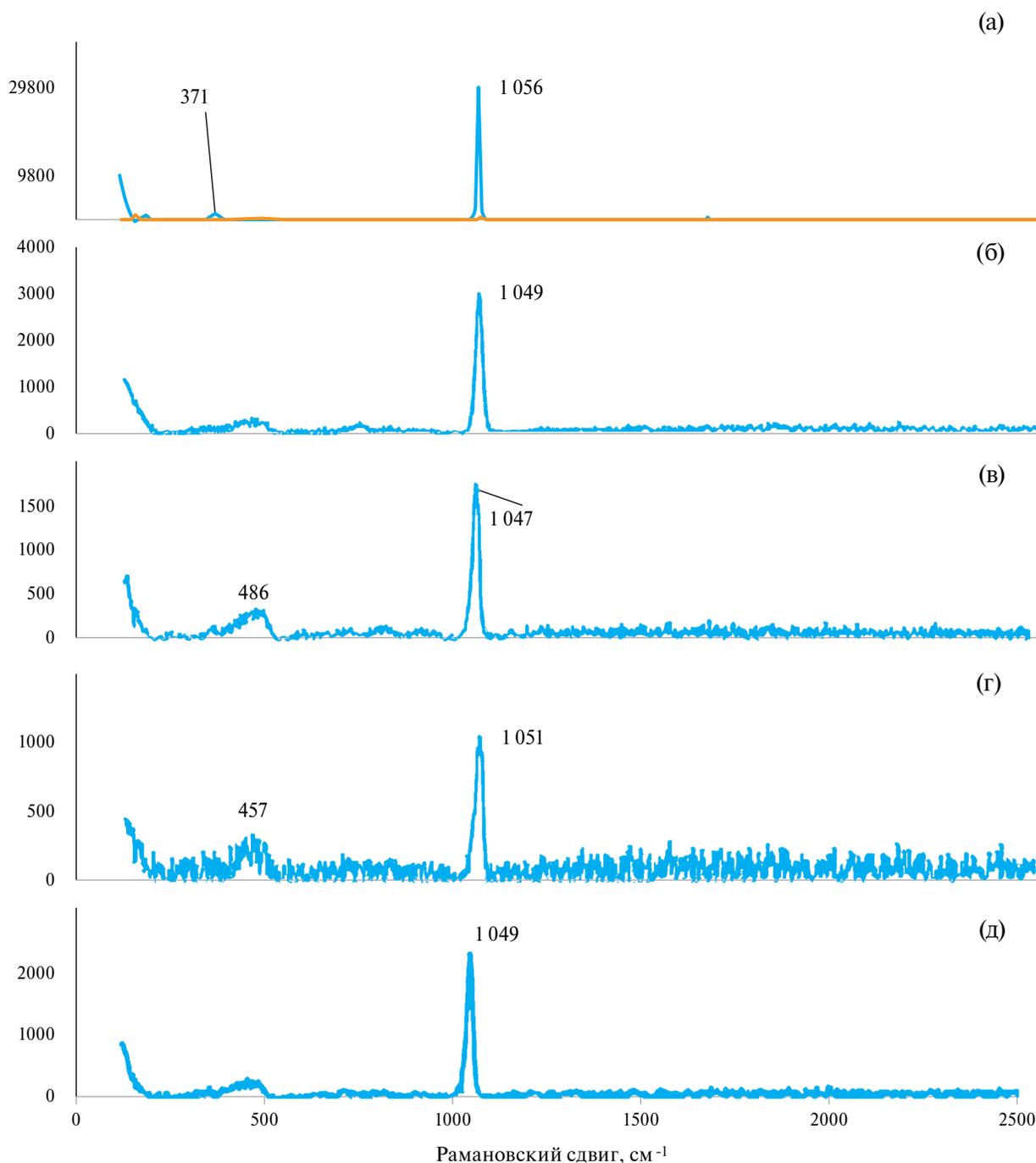
На основании комплексных результатов измерения методами ТИ, ДСК, ИК-, КР-спектроскопий и РФА каждой последующей серии экспериментов производилась корректировка методики получения всех составов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены физико-химические свойства  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , полученные методом температурной истории (ТИ) и ДСК. Показано, что  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  без добавок имеет высокое переохлаждение  $\Delta t$ , достигающее 9.3 °C в условиях естественного охлаждения с комнатной температурой 22 °C. При низком температурном диапазоне работы ТАМ от 30 до 40 °C такое

переохлаждение является критически высоким и использование  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в качестве ТАМ становится невозможным. Температура плавления  $t_m$  равна 35.8±0.8 °C, что ниже литературного значения в 36.4 °C. Это вызвано квалификацией реактива, которая снижает температуру плавления. Время разрядки  $\tau$ , в течение которого происходит отдача тепла при кристаллизации, составило 48 мин.

Погрешность результатов эксперимента складывалась из чистоты реактива, с содержанием примесей не более 2%, и погрешности метода ДСК и ТИ и определялась по правилу сложения погрешностей. В пределах погрешности результаты по температуре плавления  $t_m$  сходятся с литературными достоверными данными. Энтальпия фазового перехода при плавлении  $\Delta H_m$ , полученная методом ДСК в режиме нагрева, и энтальпия кристаллизации  $\Delta H_{cr}$ , рассчитанная по результатам измерений методом



**Рис. 5.** КР-спектр  $95\%Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\%Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\%EG + 1\%KMnO_4$ : *a* – модельная смесь  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; *b* – 2-я серия до термоциклирования; *v* – 2-я серия после термоциклирования; *г* – 3-я серия до термоциклирования; *д* – 3-я серия после термоциклирования.

ТИ в режиме охлаждения, сходятся в пределах погрешности между собой, но отличаются от достоверных данных, что может быть вызвано степенью чистоты реактива. В литературе не приводится сведений о чистоте используемого  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

*Определение физико-химических свойств составов.* Стабильные физико-химические параметры после 9 циклов нагрева/охлаждения сохраняет только состав 5 (рис. 6), у которого температура плавления остается практически неизменной, а теплота плавления повышается

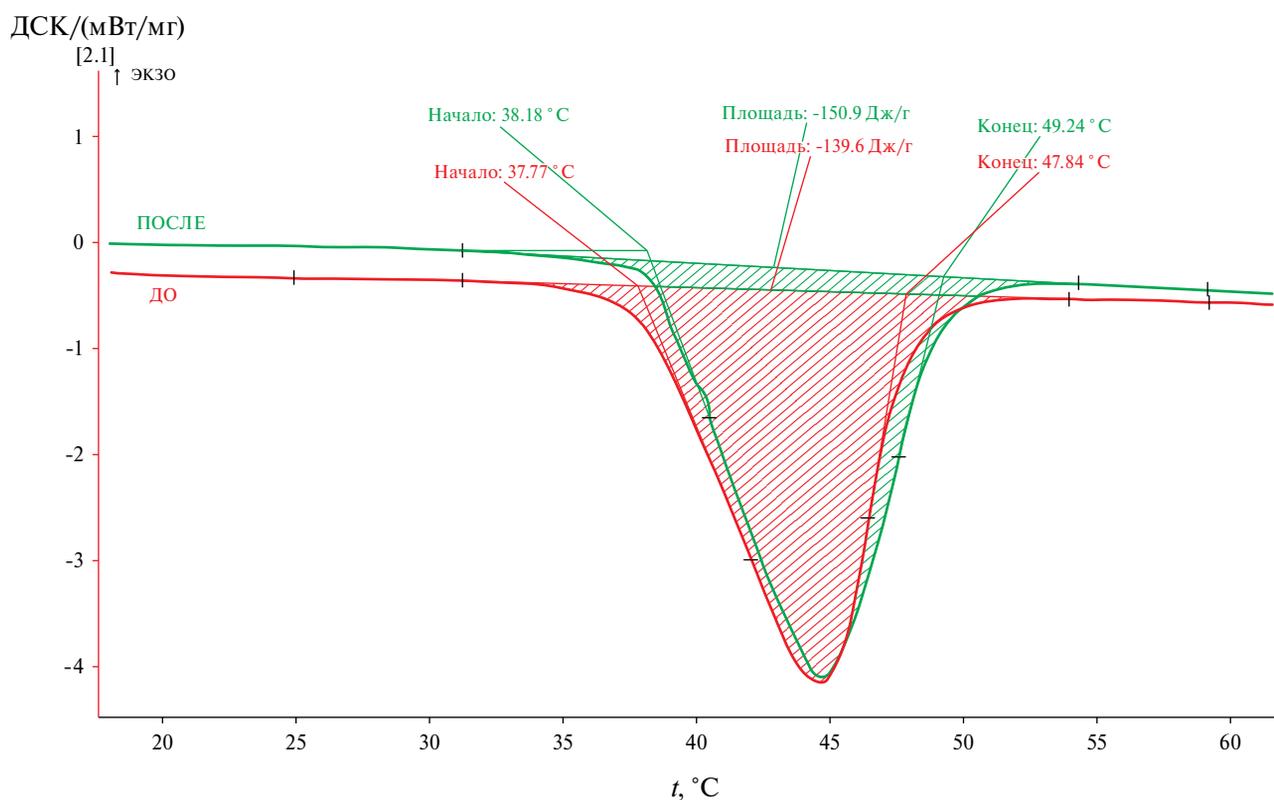


Рис. 6. Зависимости теплового потока от температуры состава 5 до/после 9 циклов нагрева во 2-й серии.

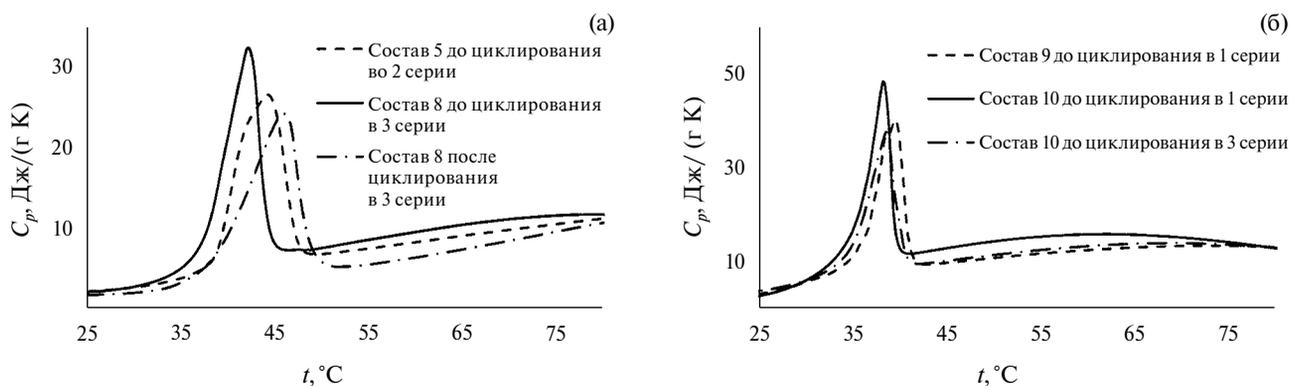


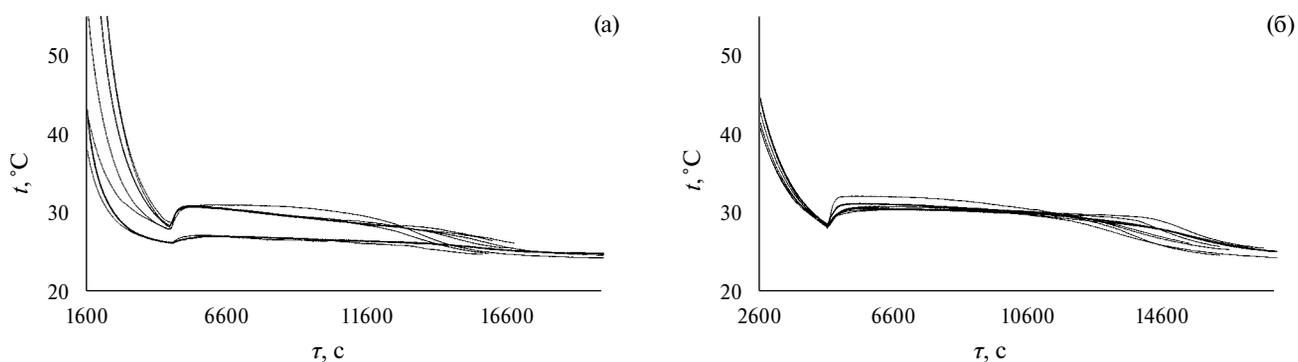
Рис. 7. Зависимости теплоемкости от температуры: а) составов 5 и 8 во 2-й и 3-й сериях; б) составов 9 и 10 до 9 циклов нагрева в 1-й и 3-й сериях.

со 139.6 до 150.9 Дж/г, что может быть связано с худшей однородностью по сравнению с составами 8 и 10. Теплоемкость состава 8 достигает наибольшего значения по сравнению с составом 5, что отображено в табл. 5 (рис. 7а).

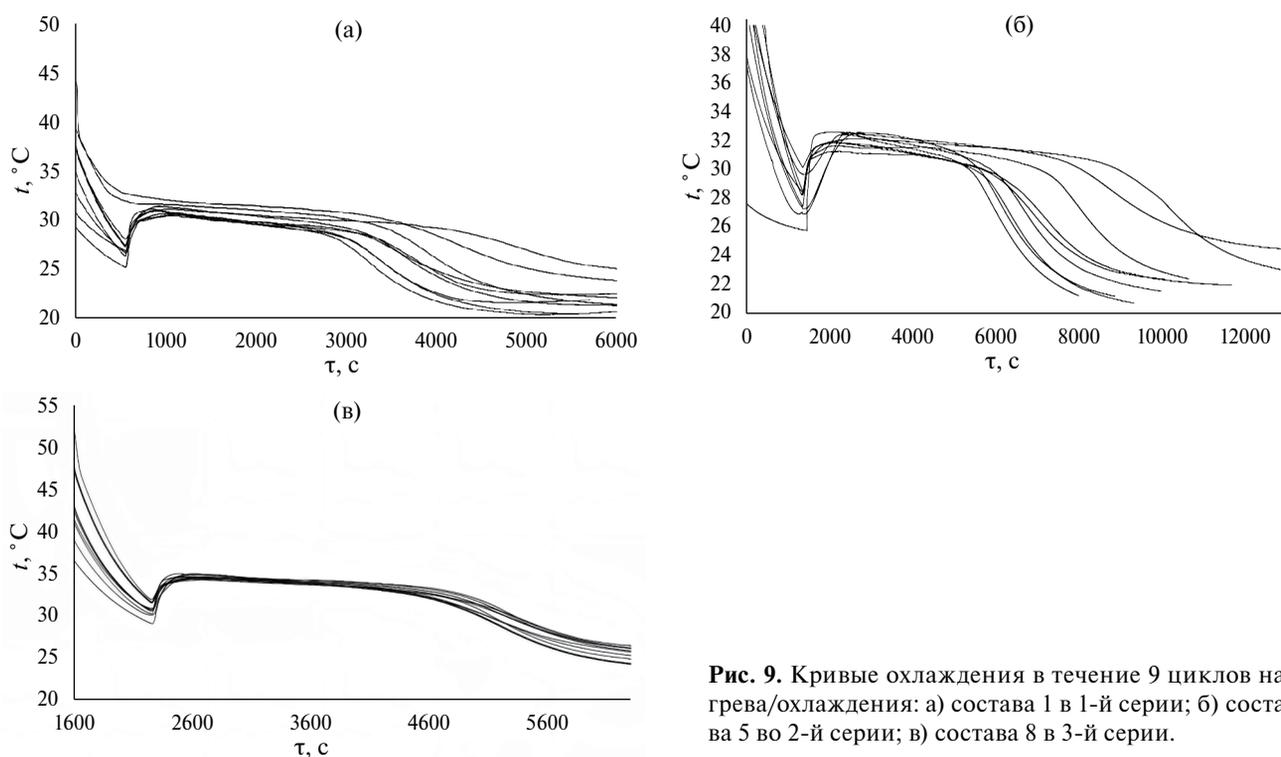
Составы 9 и 10 отличались формой расширенного графита – G для состава 9 и EGгидр – для состава 10. Экспериментальные результаты, представленные в табл. 5, не показали значимого расхождения физико-химических

параметров, которые оказались практически идентичными (рис. 7б). Тем не менее измеренная теплоемкость жидкой фазы при 80 °С (рис. 7б) показывает, что состав 10 с добавлением более гидрофильной формы расширенного графита EGгидр достигает наибольшего значения. Результаты исследования методом ДСК остальных составов сведены в табл. 5.

Плотность и вязкость составов 9 и 10 в 1 серии не удалось измерить из-за небольшой



**Рис. 8.** Кривые охлаждения: а) состава 9 в течение 9 циклов нагрева/охлаждения в 1-й серии; б) состава 10 в течение 9 циклов нагрева/охлаждения в 1-й серии;  $t$  – время разрядки.



**Рис. 9.** Кривые охлаждения в течение 9 циклов нагрева/охлаждения: а) состава 1 в 1-й серии; б) состава 5 во 2-й серии; в) состава 8 в 3-й серии.

массы. Для составов 5–7 отмечено увеличение температурного гистерезиса  $T_{\text{hyst}}$  с возрастанием плотности расплавов при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а у составов 6 и 7 наблюдается снижение теплоемкости, а также увеличение плотности жидкой фазы при повышении вязкости расплавов.

*Анализ кривых охлаждения и определение термостабильности составов методом температурной истории.* На рис. 8 (а, б) представлены сравнительные результаты исследования методом температурной истории составов 9–10, на которых видно, что добавление EGгидр привело к стабилизации температуры кристаллизации  $t_{\text{cr}}$ .

На рис. 9 (а–в) представлены результаты измерений кривых охлаждения одинаковых составов 1–3 серий, в которых содержался графит разной степени гидрофильности. Можно наблюдать, что, как и в случае с составом на рис. 4, температурная история в девяти циклах нагрева/охлаждения стабилизировалась.

Для оценки погрешности измерения переохлаждения был взят доверительный интервал с использованием критерия Стьюдента.

Необходимо отметить, что для состава 2 доверительный интервал превосходит среднюю величину. Причина этого кроется в большой моде, равной 66%, в которой 6 из 9 значений имеют

Таблица 6. Термостабильность составов 5–10

Состав	$t_{cr}$ , °C (9 циклов)			$\Delta t$ (9 циклов)			$\tau$ , мин (9 циклов)
	$D$	$SS$	$t_{cr}$ , °C, среднее	$D$	$SS$	$\Delta t$ , среднее	min/max
1 серия							
1	0.52	0.72	30.78	3.80	1.95	2.99	40/75.7
2	1.68	1.30	32.17	0.47	0.68	0.87	6.5/31.7
3	0.79	0.89	29.07	3.98	2.00	2.76	14.6/100
9	2.85	1.69	29.78	0.62	0.79	2.09	96/145
10	0.29	0.54	30.80	0.20	0.44	2.49	116/174
2 серия							
5	0.22	0.47	31.77	1.58	1.26	3.44	78.3/166.6
6	1.13	1.06	32.61	0	0	0	53.3/108.3
7	0.04	0.19	30.14	1.14	1.07	4.09	66.6/153.3
3 серия							
8	0.06	0.25	34.69	0.94	0.97	3.88	43.2/52.6
Состав 10:	0.73	0.85	30.36	1.61	1.27	2.08	19/112

Обозначения:  $t_{cr}$  – температура кристаллизации,  $\Delta t$  – переохлаждение.

одну одинаковую величину переохлаждения. Так как в формировании средней величины большой вклад вносят модальные значения, а в формировании погрешности – аномальные значения, выбор моды наиболее оптимален. При этом аномальные значения не оказались выбросами, как прогнозировалось изначально, о чем свидетельствует  $Q$ -критерий для значения 2.1, равный 0.524 против табличного значения  $Q_{табл} = 0.568$ . Критерий Стьюдента также показал, что данная точка не является выбросом, так как  $t_{расч} = 2.15$  при доверительной вероятности 95% против табличного значения 2.31. В качестве погрешности используется средняя ошибка среднего. В табл. 6 приведены статистические расчеты для составов с указанной дисперсией  $D$  и стандартным отклонением  $SS$ ;  $\Delta t$  и  $t_{cr}$  незначительно менялись с увеличением номера цикла. Максимальное отклонение температуры кристаллизации  $t_{cr}$  от среднего значения выявлено у состава 2 и составляет  $32.2 \pm 1.3$  °C. Максимальное переохлаждение выявлено у состава 7 и составляет 4.1 °C. В 3-й серии у состава 10 можно наблюдать снижение времени разрядки  $\tau$  со 112 до 19 минут из-за снижения температуры внешней среды с 25 до 18 °C.

*Определение теплового эффекта при нагреве составов.* Тепловой эффект при изменении температуры жидкой фазы рассчитан в температурном диапазоне 25–80 °C по формуле:

$$\Sigma \Delta H = \int_{25}^{t_m} C_p dt + \Delta H_m + \int_{t_m}^{80} C_p dt, \quad (8)$$

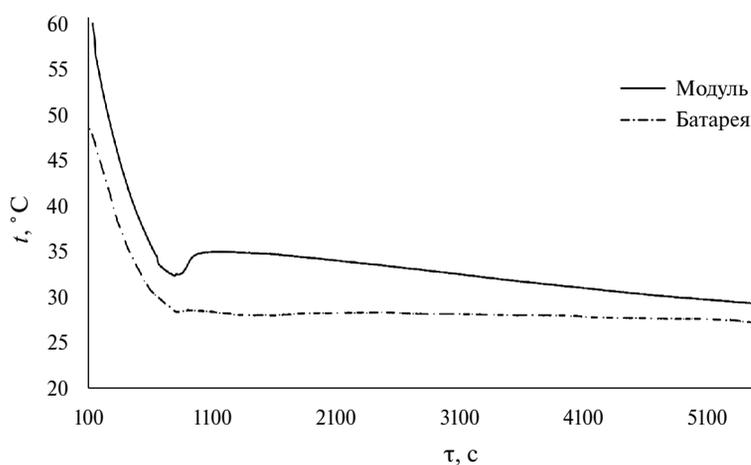
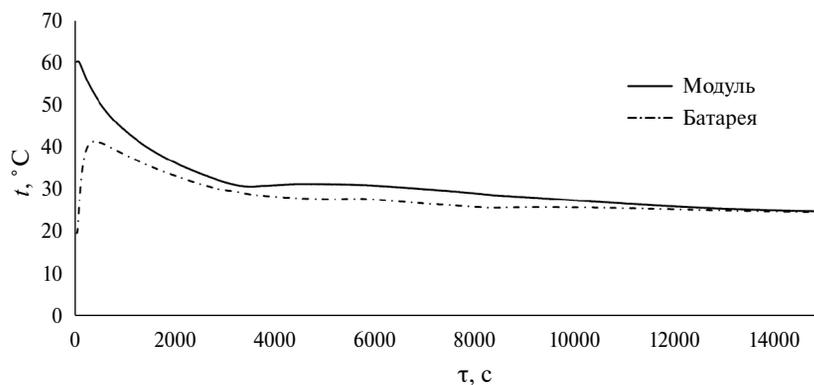
$$\Sigma S = \Sigma \Delta H \rho. \quad (9)$$

Суммарная плотность аккумулирования тепла рассчитана  $\Sigma S$  по формуле (9) и в 4 раза превышает значение для воды, равное 223 МДж/м<sup>3</sup> при 80 °C. Для расчета плотности аккумулирования тепла при 80 °C взято значение плотности жидкой фазы при аналогичной температуре. Результаты расчетов теплот  $\Delta H$  составов в твердой фазе (30 °C) и жидкой фазе (80 °C) представлены в табл. 7.

*Испытания в опытном образце теплового аккумулятора.* По результатам исследования 4 кг составов 8 и 10 в опытном образце теплового аккумулятора были получены данные, приведенные на рис. 10 и 11. В качестве теплоносителя в батарее использовалась вода, а в металлические модули были погружены составы 8 и 10,

**Таблица 7.** Рассчитанные теплоты в твердой и жидкой фазах составов

Состав	$\Delta H$ , Дж/г (30 °С)	$\Delta H$ , Дж/г (80 °С)	$\Sigma \Delta H$ , Дж/г (25–80 °С)	$\Sigma S$ , МДж/м <sup>3</sup> (25–80 °С)
	твердая фаза	жидкая фаза		
1 серия				
9	50.9	447.9	648.3	-
10	62.3	562.9	772.6	-
2 серия				
5	33.97	269.7	453.9	980
6	24.17	287.3	454.3	913
7	10.24	263.3	399.9	924
3 серия				
8	30.41	327.4	505.2	1100
10	56.0	478.3	666.9	-

**Рис. 10.** Кривая охлаждения состава 8 в опытном тепловом аккумуляторе.**Рис. 11.** Кривая охлаждения состава 10 в опытном тепловом аккумуляторе.

которые охлаждались в естественных условиях в течение 6 ч 40 мин (состав 8 на рис. 10) и 4 ч (состав 10 на рис. 11). Температурный градиент между составами и теплоносителем в начале кристаллизации не превысил 7 °С и уменьшался при дальнейшем остывании образца, в то время как теплоноситель сохранял в течение этого же времени температуру на уровне 29 °С. Температура кристаллизации состава 10 составила 36.2 °С с переохлаждением  $\Delta t$ , равным 1.5 °С. Температура кристаллизации состава 10 составила 31.1 °С с переохлаждением  $\Delta t$ , равным 2 °С.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переохлаждение  $\Delta t$ , время разрядки  $\tau$  и температуру кристаллизации  $t_{cr}$  всех приготовленных составов удалось оптимизировать во 2-й и 3-й сериях экспериментов. Переохлаждение  $\Delta t$  у состава 8 не превысило 3.9 °С, а у состава 10 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\%ZnO + 1\% EG$  гидр + 1%КМЦ) не превысило 2 °С.

По итогам измерений методом ДСК определено, что составы 5–7 с  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  не рекомендуется нагревать выше 80 °С из-за разложения  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и лучше ограничить эксплуатацию материала 60 °С. Отмечено снижение теплоемкости жидкой фазы и одновременное увеличение плотности расплава.

Температура кристаллизации у состава 6 ( $93\%Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 7\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% КМЦ + 1\% EG$  стабильно показывало значение 30–30.2 °С, а у состава 5 ( $95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$ ) было высокое время аккумуляции тепла  $\tau$ , достигающее 166 мин. Тем не менее самыми оптимальными ТАМ, в которых удалось одновременно стабилизировать время разрядки тепла и температуру кристаллизации, стали состав 8: ( $95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$  гидр и состав 10:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\%ZnO + 1\% EG$  гидр + 1%КМЦ.

Время разрядки  $\tau$  у состава 8 ( $95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$  гидр незначительно изменялось от 43 до 52 мин, а температура кристаллизации стабильно находилась в диапазоне 34.3–35.0 °С. Переохлаждение же увеличивалось от 2.3 до 5.5 °С. По результатам ДСК у данного состава также отмечена высокая теплоемкость, незначительно падающая с 11 до 10.5 Дж/(г К) после 9

циклов нагрева/охлаждения, а также высокая суммарная теплота  $\Sigma\Delta H$  при остывании, складывающаяся из теплоты плавления и теплот в твердой и жидкой фазах, составляющая 505 Дж/г. У состава 10  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\%ZnO + 1\% EG$  гидр + 1%КМЦ суммарная теплота  $\Sigma\Delta H$  составила 667 Дж/г при среднем переохлаждении 2 °С и температурой кристаллизации 30.4 °С по результатам измерений 9 циклов нагрева и охлаждения.

По результатам исследований состав 8 ( $95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$  гидр) может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала в системах отопления для обеспечения оптимальной температуры помещения. Благодаря стабильности состава 10 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\%ZnO + 1\% EG$  гидр + 1%КМЦ) минимум до 80 °С возможно его использование в системах поддержания температуры двигателей автомобилей и в системе теплого пола.

Данные исследования выполнены при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (FASIE), в рамках государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения «Российская академия наук» по проектам научных тем по научным исследованиям (тема № FEEM-2024-0008)

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моржухин А.М., Тестов Д.С., Моржухина С.В., Корокин В.Ж. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2019. № 22–27. С. 92. DOI: 10.15518/isjaee.2019.22-27.092-106
2. Моржухин А.М., Моржухина С.В., Назмитдинов Р.Г., Мойя-Полл А. // Вестн. Международного университета природы, общества и человека «Дубна». Серия: Естественные и инженерные науки. 2016. № 4(36). С. 24.
3. Morzhukhin A.M., Testov D.S., Morzhukhina S.V. // Materials of Science Forum. 2020. V. 989. P. 165. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.165
4. Kenisarin M., Mahkamov K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
5. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., de Groot J.H. // Nat. Bur. of Stand. 1975. Sec. 12. P. 88.

6. Моржухин А.М., Решетников А.Г., Евсеев А.Э. и др. // Сб. трудов Всероссийской конференции с международным участием 18–19 апреля. Дубна. 2019. С. 118.
7. Kumar N., Banerjee D., Chaves R. Jr. // J. Energy Storage. 2018. V. 20. P. 153. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.005.
8. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. P. 318. DOI: 10.1016/J.RSER.2007.10.005
9. Данилин В.Н., Долесов А.Г., Петренко Р.А. Теплоаккумулирующий состав на основе кристаллогидрата нитрата цинка: № 983134. 1982. № 10. С. 2.
10. Guion J., Sauzade J.D., Laiügt M. // Thermochim. Acta 1983. V. 67. № 2. P. 167.
11. Lane G. // Int. J. Ambient Energy. 1980. V. 1. P. 155.
12. Aboul-Enein S., Ramadan M.R.I. // Sol. Wind Technol. 1988. V. 5. P. 441.
13. Abhat A., Aboul-Enein S., Malatidis N.A. // Forschungsbericht. 1982. V. 82–016. P. 193.
14. Jain S.K. // J. Chem. Eng. Data 1978. V. 23(2). P. 170.
15. Jain S.K., Tamatuski R. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 16. P.1697.
16. Voigt W., Zeng D. // Pure Appl. Chem. 2002.V. 74. № 10. P. 1909.
17. Patil N.D. // Int J Eng Sci Technol. 2012. V. 4. № 2502. P. 9.
18. Моржухина С.В., Моржухин А.М., Тестов Д.С. Базы данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ). № 2020621948. 2020. 6.95 МБ.
19. Мозговой А.Г., Шпильрай Э.Э., Дибиров М.А и др. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1990. С. 105.
20. Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H. // Appl. Therm. Eng. 2003. V. 23. P. 251. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
21. Mehling H., Cabeza L.F. // Springer. 2008. P. 308. DOI: 10.1007/978-3-540-68557-9.
22. Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C.D. et al. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 1675.
23. Socaciu L.G. // LEJPT. 2012. № 20. P. 75.
24. Pielichowska K., Pielichowski K. // Prog. Mater. Sc. 2014. V. 65. P. 67.
25. Khan Z., Ghafoor A. // Energy Convers. Manag. 2016. V. 115. P. 132.
26. Kenisarin M., Mahkamov K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
27. Xie N., Huang Zh., Luo Z. et al. // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 1317. DOI: 10.3390/app7121317.
28. Wong-Pinto L.-Si., Milian Y., Ushak S. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2020. V. 122. P. 109727.
29. Cunha J.P., Eames Ph. // Appl. Energy. 2016. V. 177. P. 227.
30. Ehrhardt C., Gjikaj M., Brockner W. // Thermochimica Acta. 2005. V. 432. № 1. P. 36.
31. Petrov K. et al. //J. of Solid State Chem. 1992. V. 101. № 1. P. 145.
32. Yinping Z., Yi J. // Meas Sci and Technol. 1999. V. 10(3). P. 201. DOI: 10.1088/0957-0233/10/3/015.
33. Huang Z. et al. // Sol Energy Mat. and Sol. Cells. 2018. V. 179. P. 152.
34. Theresa L., Vetraj R. // Mat. Res. Exp. 2019. V. 6. № 12. P. 125527.
35. Khadiran N. F. et al. // J. of Porous Mat. 2021. V. 28. P. 1797.