

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 620.22 544.33

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.03.006

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

Дмитрий Сергеевич Тестов¹, Светлана Владимировна Моржухина²,
Артем Маркович Моржухин³, Дмитрий Андреевич Кулида⁴, Светлана Александровна Фролова⁵

^{1,2,3,4} Кафедра химии, новых технологий и материалов, Государственный университет «Дубна, ул. Университетская, д. 19., г. Дубна, 141982, Россия

⁵ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, филиал НИУ МГСУ, ДНР, ул. Державина, д. 2., г. Макеевка, 286123, Россия

¹ dima13-1994@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9735-3835>

² msv@uni-dubna.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8395-136X>

³ morzhukhin92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4584-347X>

⁴ dimakulida20031905@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-6650-7675>

⁵ s.a.frolova@donnasa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8379-072X>

Аннотация. В работе предложена интегральная модель расчета термических свойств фазовых переходных веществ по кривым охлаждения (метод калибровочной ячейки), отличающаяся от существующих тем, что вводит калибровочный коэффициент теплового потока UA для измерительной ячейки «эталон + пробирка». Это позволяет измерять кривые охлаждения образца без эталона по откалиброванной при сохранении условий измерения: массы, типа пробирки, температурного диапазона измерения и температуры среды. На примере смеси кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с разной массовой долей компонентов определены энтальпии и температуры кристаллизации и плавления, сходящиеся с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены среднеинтегральные значения теплопроводности (снижается с 0.374 до 0.254 Вт/мК с увеличением массовой доли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0 до 100 масс. %), коэффициента теплопередачи (снижается с 20.5 до 13.9 Вт/м²К) и температуропроводности в измеренном температурном интервале 20–60 °С. Выведены уравнения удельной теплоемкости для жидкой фазы при нагреве до 60 °С. Результаты измерения методом температурной истории и дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что смесь является твердым раствором с пределом растворимости ионов Zn^{2+} в Co^{2+} около 15 % масс. доли Zn^{2+} , а Co^{2+} в Zn^{2+} около 10 %.

Ключевые слова: фазовые переходные теплоаккумулирующие материалы, термические свойства, энтальпия фазового перехода, удельная теплоемкость, метод температурной истории, кривые охлаждения, твердые растворы, дифференциальная сканирующая калориметрия, гексагидрат нитрата цинка, гексагидрат нитрата кобальта.

Благодарности. 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.

Для цитирования: Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М., Кулида Д.А., Фролова С.А. Термические свойства в системе с ограниченной растворимостью $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23, № 3. С. 331-341. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.03.006.

Original article

THERMAL PROPERTIES IN THE $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ SYSTEM WITH LIMITED SOLUBILITY**Dmitry S. Testov¹, Svetlana V. Morzhukhina², Artem M. Morzhukhin³, Dmitry A. Kulida⁴, Svetlana A. Frolova⁵**^{1,2,3,4} Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University, 19 Universitetskaya St., Dubna, 141982, Moscow Region, Russia⁵ Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Branch of National Research Moscow State University of Civil Engineering, 2 Derzhavina St., Makeevka, Donetsk People's Republic, 286123, Russia¹ dima13-1994@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9735-3835>² msv@uni-dubna.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8395-136X>³ morzhukhin92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4584-347X>⁴ dimakulida20031905@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-6650-7675>⁵ s.a.frolova@donnasa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8379-072X>

Abstract. This paper proposes an integral model for calculating the thermal properties of phase change materials from cooling curves using a modified T-history method. Unlike existing techniques, the developed model introduces a heat transfer calibration coefficient UA determined for a (reference+tube) measuring cell. This approach enables the recording of sample cooling curves without a physical reference, relying on a cell calibrated under identical experimental conditions. The model was tested using crystalline hydrate mixtures of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at various mass fractions. The obtained enthalpies and temperatures of crystallization and melting demonstrate agreement with differential scanning calorimetry data. Within the temperature range of 20–60 °C, the mean integral values of thermal conductivity decrease from 0.374 to 0.254 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ as the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mass fraction increased from 0 to 100 wt.%, as well as for the heat transfer coefficient, which decreased from 20.5 to 13.9 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, and the thermal diffusivity. Thus, empirical equations for the temperature dependence of the liquid-phase specific heat capacity were derived during heating up to 60 °C. The results of measurements by the T-history method and differential scanning calorimetry show that the studied mixture forms a solid solution with mutual solubility limits of approximately 15 wt.% for Zn^{2+} ions in Co^{2+} and about 10 wt.% for Co^{2+} ions in Zn^{2+} .

Keywords: phase change thermal energy storage materials, thermal properties, phase change enthalpy, specific heat capacity, T-history method, cooling curves, solid solutions, differential scanning calorimetry, zinc nitrate hexahydrate, cobalt nitrate hexahydrate.

Acknowledgements. This work was fulfilled as part of the Government Assignment to the Russian Academy of Sciences (project No. FEEM-2024-0008, registry No. 102312200005-0-1.4.3).

For citation: Testov D.S., Morzhukhina S.V., Morzhukhin A.M., Kulida D.A. & Frolova S.A. (2026). Thermal properties in the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ system with limited solubility. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 23(3), 331-341 (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.03.006.

Введение

Теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) фазопереходного типа на основе кристаллогидратов солей являются наиболее перспективными для применения в тепловых аккумуляторах [1-5].

На протяжении последних десятилетий двух- и более компонентные системы на основе кристаллогидратов солей создаются с фазовым переходом в температурном диапазоне 0–100 °C – наиболее используемым в теплоэнергетике [5-8].

Так как в чистом виде кристаллогидраты солей имеют критические недостатки (высокое переохлаждение, фазовая сегрегация, инконгруэнтный тип плавления), создаются многокомпонентные системы, включающие:

- 1) матрицу из 1-го и более кристаллогидратов;
- 2) теплопроводящие добавки [9];
- 3) зародышеобразователи [10, 11];
- 4) загустители [12, 13].

Матрица, состоящая из двух и более веществ нередко представляет собой эвтектическую смесь. Причем нарушение стехиометри-

ческого состава компонентов такой смеси приводит к расслоению матрицы при отсутствии устраняющих недостатки добавок и неравномерной кристаллизации. В методах ДСК и температурной истории (ТИ) это сопровождается расщеплением пика кристаллизации/плавления. В условиях строгого контроля рабочей температуры это критично, так как кристаллогидраты солей в смеси могут иметь существенное расхождение по температурам фазового перехода в чистом виде. Это сопровождается неполной кристаллизацией при охлаждении и снижением эффективности ТАМ в качестве ядра теплового аккумулятора.

Использование реальных твердых растворов с имеющимся тепловым эффектом при смешивании позволяет создать однофазную систему.

Кристаллогидраты нитратов цинка и кобальта $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ являются перспективными веществами в качестве ТАМ из-за их конгруэнтного типа плавления [14, 15]. Кристаллическая решетка обоих веществ практически идентичная (таблица 1), что позволяет ионам Zn^{2+} и Co^{2+} при небольших концентрациях одного из компонентов вступать в изоморфное замещение с сохранением кристаллической решетки.

Таблица 1. Кристаллографические параметры решетки $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [16]

Table 1. Unit cell parameters of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [16]

Параметр ячейки	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа	Pnma	C2/c
$a, \text{\AA}$	12.63	12.48
$b, \text{\AA}$	12.83	6.13
$c, \text{\AA}$	13.91	12.67
$\alpha, \gamma, ^\circ$	90	
$\beta, ^\circ$	90	119
$V_c/Z, \text{\AA}^3$	281.75	211.94
$R_{\text{эфф}} Me^{2+}$	0.74	0.745

Однако, из-за различий в пространственных группах образование непрерывного твердого раствора невозможно, и существует область двухфазного сосуществования кристаллогидратов солей (зона ликвации). Тем не менее, благодаря полному растворению в собственной кристаллизационной воде, расслоения между фазами не возникает. Таким образом, твердый

раствор типа $(Zn_{1-x}Co_x)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ является ограниченным.

На сегодняшний день наиболее распространенным методом оценки теплоаккумулирующей способности фазопереходных ТАМ является метод температурной истории [17]. Его преимуществом над другими термическими методами анализа является измерение кривых охлаждения образцов в естественных условиях и в больших массах. Существует несколько моделей оценки термических свойств фазопереходных ТАМ [18,19]:

- 1) метод Инпинга Ч. (метод Y) [17];
- 2) метод Хонга (метод YH) [20];
- 3) метод Санднеса и Рекстада (метод SR) [21];
- 4) метод временной задержки (метод M) [22];
- 5) метод термической задержки (метод K) [23, 24].

Метод M является наиболее точным, однако, с его помощью можно оценить только энтальпию фазового перехода и удельную теплоемкость. Аналогичные характеристики определяются и в методе K, а первые 3 метода имеют наибольшую погрешность определения термических характеристик, таких как теплопроводность, коэффициент теплопередачи.

Так как все методы основаны на сравнении кривых охлаждения эталона и образца, определение энтальпии фазового перехода происходит кусочно-дискретным методом. В таком подходе определение промежуточных значений затруднено. В данной работе предлагается интегральная модель расчета, содержащая калибровочную ячейку (метод калибровочной ячейки). Благодаря этому одновременное измерение образца и эталона не требуется при сохранении условий измерения: массы образца, типа пробирки, среды и температуры начала и окончания эксперимента.

Модель расчета

Все существующие методы основаны на сравнении кривых охлаждения между образцом и эталоном.

Если представить пробирку с эталоном как калибровочную ячейку, то можно перейти от дискретного сравнения термических и термических свойств измеряемого образца с эталоном к непрерывному (интегральному) оцениванию в изучаемом температурном диапазоне. Для этого необходимо ввести калибровочный коэффи-

циент теплового потока ячейки UA . Это комплексный параметр, показывающий общую способность системы передавать тепло ($Вт/К$):

$$UA = \frac{Q_{общ}}{\int_{\tau_n}^{\tau_k} \Delta t(\tau) d\tau}, \quad (1)$$

где Δt – разница между температурами эталона и среды в момент времени τ . $Q_{общ}$ – общая теплота эталона в температурном интервале изменения Δt :

$$Q_{общ} = m_э c_{p,э} \cdot |t_{э,н} - t_{э,к}| \quad (2)$$

Так как измерения происходят в закрытом сосуда, то целесообразнее учесть тепловой поток пробирки, поэтому полная энергия Q описывается уравнением (3):

$$Q_{общ} = (m_э c_{p,э} + m_п c_{p,п}) \cdot |t_{э,н} - t_{э,к}| \quad (3)$$

Подставляя уравнение (3) в (1) калибровочный коэффициент примет вид:

$$UA = \frac{(m_э c_{p,э} + m_п c_{p,п}) \cdot |t_{э,н} - t_{э,к}|}{\int_{\tau_n}^{\tau_k} |t_э(\tau) - t_{cp}(\tau)| d\tau} \quad (4)$$

Уравнение (4) предполагает, что изменение температуры калибровочной ячейки (эталон + пробирка) постоянно при многократном измерении в одинаковых условиях в один и тот же момент времени. Это позволяет не измерять кривые охлаждения эталона постоянно. Знаменатель $A = \int_{\tau_n}^{\tau_k} |t_э(\tau) - t_{cp}(\tau)| d\tau$ показывает, что для каждого интервала времени $\Delta \tau_i$ рассчитывается площадь тепловых потерь пробирки. Интервал $\Delta \tau_i$ является динамическим для сохранения постоянного температурного шага $\Delta \tau_i = const$.

В системе «образец + пробирка» изменение внутренней энергии происходит исключительно за счет теплообмена с внешней средой (водой в термостате) через стенки пробирки.

Исходное уравнение теплового баланса имеет вид:

$$dQ_{общ} = dQ_{конв}, \quad (5)$$

где $dQ_{общ}$ – изменение теплосодержания системы (образца и пробирки), $dQ_{конв}$ – теплота,

ушедшая во внешнюю среду по закону Ньютона-Рихмана.

По закону сохранения энергии, общий объем тепла $dQ_{общ}$, проходящий через стенки пробирки за время $\Delta \tau_i = UA \cdot (t_в - t_э) \cdot d\tau$ складывается из изменения теплоты самой пробирки и изменения энтальпии исследуемого образца $H_{i,в}$:

$$(m_в \cdot d(H_{i,в}) + m_п c_{p,п} \cdot dt_{в,i+1}) = UA \cdot (t_в - t_э) \cdot d\tau \quad (6)$$

Интегральная форма уравнения после преобразования приобретает вид:

$$H_{i,в} = \frac{1}{m_в} \left(UA \cdot \int_0^{\tau_i} (t_{в,i} - t_{э,i}) d\tau - m_п c_{p,п} (t_{в,i} - t_{в,i+1}) \right) \quad (7)$$

где i -ый шаг позволяет оценить энтальпию в любом временном диапазоне. Исключение вклада теплоемкости эталона происходит на этапе вычисления калибровочного коэффициента UA через нормировочный знаменатель уравнения (4).

Если подставить уравнение (4) в (7) и в качестве образца взять идентичный эталону образец, то за вычетом вклада пробирки $m_п c_{p,п} (t_{в,i} - t_{в,i+1})$ полученная энтальпия $H_{i,в}$ будет равна энтальпии $H_{i,э}$.

В интеграле $\int (t_{в,i} - t_{э,i}) d\tau$ суммируется все тепло, вышедшее из образца в момент времени от 0 до τ_i . Часть пошла на изменение температуры – это удельная теплоемкость, определяемая дифференцированием зависимости энтальпии от температуры (8). Часть вышла через стенки в этот момент – это теплопроводность ($\lambda \sim dH/dt$).

$$c_{p,i} = \frac{H_i - H_{i+1}}{t_i - t_{i+1}} = \frac{dH/d\tau}{dt/d\tau} \quad (8)$$

Теплопроводность определяется по закону Фурье через связь с тепловым потоком. Мгновенное количество теплоты $q(t)$, выделяемое (или поглощаемое) образцом при изменении температуры, определяется как производная энтальпии по времени:

$$q(\tau) = m_в \cdot \left| \frac{dH_в}{d\tau} \right| \quad (9)$$

$$q(t) = UA \cdot \Delta t(\tau) = \frac{2\pi l \cdot \lambda}{\ln(R_п/R_д)} \cdot \Delta t(\tau) \quad (10)$$

где R_d – радиус датчика, R_n – внутренний радиус пробирки. Для цилиндрической измерительной ячейки, где тепловой поток направлен радиально от центра к стенкам пробирки плотность теплового потока падает по мере удаления от центрального датчика. Термическое сопротивление цилиндрического слоя $R_{\text{слоя}}$ образца между датчиком и стенкой вычисляется как:

$$R_{\text{слоя}} = \frac{\ln(R_n/R_d)}{2\pi\lambda l} \quad (11)$$

где l – высота заполненной части пробирки, учитывающая коническую форму дна. Объединяя уравнения (9), (10) и (11), мы получаем итоговое уравнение для динамической теплопроводности:

$$\lambda = \frac{m_b \cdot \frac{dH_b}{dt} \cdot \ln(R_n/R_d)}{2\pi l \cdot (t_b - t_s)} \quad (12)$$

Температуропроводность оценивается по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_{p,b} \cdot 1000} \quad (13)$$

Где плотность и объем расплава образца определяется уравнениями (14) и (15):

$$\rho = \frac{m_b}{V} \quad (14)$$

$$V = \left(\frac{1}{3} \pi R^2 h_c + \pi R^2 (H_{tot} - h_c) \right) - \pi R_s^2 H_{tot} \quad (15)$$

Коэффициент теплопередачи h можно оценить через связь калибровочного коэффициента UA и теплопроводности по формулам (16) и (17):

$$h = \frac{UA}{2\pi R l} \quad (16)$$

$$\lambda = h \cdot R \cdot \ln(R_n/R_d) \quad (17)$$

где R – внешний радиус пробирки.

Общее сопротивление теплопереносу от центра образца до воды в термостате складывается из последовательной цепи сопротивлений:

$$R_{\text{общ}} = \frac{1}{UA} = R_b + R_n + R_{\text{слоя}} \quad (18)$$

где R_b – термическое сопротивление самого слоя вещества. Именно оно является перемен-

ной величиной, зависящей от λ . R_n – сопротивление стенки пробирки (стекло/полимер). Для тонкостенных пробирок величина считается постоянной.

Благодаря введению калибровочного коэффициента UA расчет удельной теплоемкости и теплопроводности становится более корректным. Зная, сколько тепла отдала пробирка, можно точнее определить, сколько тепла пришло именно от образца. Если λ образца высокая, тепло быстро доходит от центра к стенкам пробирки. Температура в центре почти не отстает от температуры на пограничном слое между образцом и пробиркой. «Задержка» по времени минимальна. Если λ низкая (образец является теплоизолятором), тепло остается внутри. Центр остывает гораздо медленнее, чем поверхность. Временная задержка увеличивается. В зоне фазового перехода влияние теплоемкости пробирки будет нулевым, так как теплота плавления образца значительно выше. Определяемые термические величины (теплопроводность, температуропроводность и теплопередача) являются среднеинтегральными в измеряемом температурном диапазоне. Введение коэффициента $|t_{z,n} - t_{z,k}|$ в узком временном интервале dt для определения термических свойств при разной температуре с учетом шумов вследствие температурных колебаний в образце при охлаждении приведет к увеличению погрешности, особенно в области фазового перехода, поэтому корректным является определение свойств на линейных участках охлаждения в твердой и жидкой фазах.

Методика исследования

Для оценки теплоаккумулирующей способности и эффективности использования твердого раствора $(Zn_{1-x}Co_x)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и двухкомпонентной смеси $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («Ч», 98 %) и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («ЧДА», 99 %) при большой массовой доли компонентов было приготовлено 6 составов путем смешивания кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с массовой долей первого компонента: 0, 10, 90, 50, 85, 100 (мольная и массовая доли равны). Смесь общей массой 20 г плавилась при температуре 60 °C при постоянном перемешивании в закрытой емкости в течение 1 часа до полного расплавления.

Экспериментальные исследования энтальпии и температуры плавления составов прово-

дились с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 PHOENIX с точностью 0.5 % в режиме нагрева от 0 до 100 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере N₂ со скоростью подачи газа 40 мл/мин. В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир.

Измерение кривых охлаждения проводилось с помощью аппаратно-программного комплекса (АПК ТИ) [25] в естественных условиях охлаждения. Температуры начала и окончания кристаллизации определялись по скорости охлаждения dt/dt в точках, соответствующих началу взрывной кристаллизации и локальному минимуму (рис. 1). Погрешность определения термических величин по предложенной расчетной модели составляет 5 %. Погрешность температурного датчика равна ± 0.5 °С.

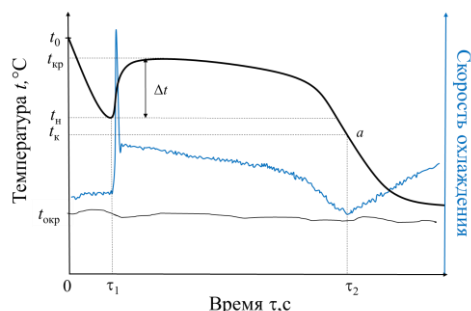


Рис. 1. Кривая охлаждения с переохлаждением

Fig. 1. Cooling curve with supercooling effect

Таблица 2. Термические свойства системы Zn(NO₃)₂–Co(NO₃)₂–H₂O с разной массовой долей компонентов

Table 2. Thermal properties of the Zn(NO₃)₂–Co(NO₃)₂–H₂O system with various component mass fractions

Массовая доля Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/ Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	$\Delta H_{пл}$, ДСК, Дж/г	$\Delta H_{пл}$, ТИ, Дж/г	$\Delta H_{кр}$, ТИ, Дж/г	$t_{пл}$, ДСК, Дж/г	$t_{кр}$, ТИ, Дж/г	λ , Вт/мК	α , м ² /с	h , Вт/м ² К	ρ , 60 °С, кг/м ³
0/100	131.4	131.3	91.8	55.3	45.0	0.374	$1.78 \cdot 10^{-7}$	20.5	1853
10/90	113.4	119.2	82.6	50.6	46.1	0.265	$2.33 \cdot 10^{-7}$	14.5	1540
30/70	120.0	115.0	80.7	51.0	45.2	0.164	$1.10 \cdot 10^{-6}$	9.0	1519
50/50	125.2	137.2	126.3	47.4	40.9	0.187	$2.28 \cdot 10^{-7}$	10.2	1511
85/15	136.5	136.3	106.3	39.3	35.7	0.216	$5.36 \cdot 10^{-7}$	11.8	1670
100/0	153.7	130.6	102.9	36.4	33.8	0.254	$1.53 \cdot 10^{-7}$	13.9	1815

Обсуждение результатов

При изоморфном замещении ионов Zn²⁺ ионами Co²⁺ в кристаллической решетке Zn(NO₃)₂·6H₂O прослеживается сдвиг пика плавления в сторону увеличения температуры плавления (рис. 2а) с увеличением мольной доли x Co²⁺.

$\Delta H_{пл}$ по кривым охлаждения (рис. 2б) оценивалась через уравнение связи:

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_{пл} - \sum_{i=t_{кр}}^{t_{кр2}} c_{p,в,i} (t_{в,i+1} - t_{в,i}) \quad (19)$$

где $\Delta H_{кр}$ определяется суммированием ΔH_i в i -ом температурном интервале между точками начала и окончания фазового перехода:

$$\Delta H_{кр} = \sum_{i=t_{кр1}}^{t_{кр2}} \Delta H_i(t_i) \quad (20)$$

По результатам определения термических свойств системы Zn(NO₃)₂–Co(NO₃)₂–H₂O (таблица 2) можно наблюдать существенное снижение их значения при уменьшении содержания Co(NO₃)₂·6H₂O от 90 до 15 % (рис. 3).

Плотность в жидкой фазе при температуре 60 °С определена по уравнению (14).

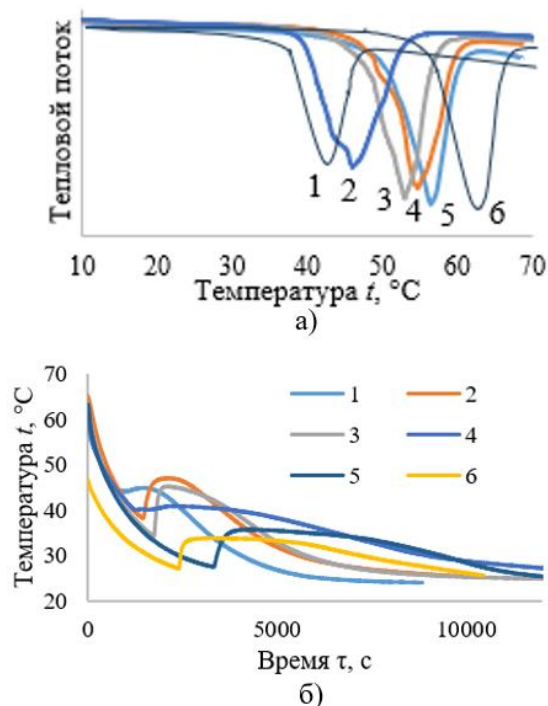


Рис. 2. Термический анализ системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

а) зависимость теплового потока от температуры твердого раствора $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 б) кривые охлаждения составов системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Обозначения: 1 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 – $x = 0.9$; 3 – $x = 0.7$; 4 – $x = 0.51$; 5 – $x = 0.15$; 6 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Thermal analysis of the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ system:
 (a) heat flow as a function of temperature for the $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solid solution,
 (b) cooling curves for the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ system compositions. Notation: 1 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 – $x = 0.9$; 3 – $x = 0.7$; 4 – $x = 0.51$; 5 – $x = 0.15$; 6 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

По закону Курнакова в пределах двухфазной области свойства систем (включая тепловой эффект эвтектики) должны меняться строго линейно от состава [26]. Точка эвтектики в данной системе по термодинамическому минимуму энтальпии (90.97 Дж/г) и теплопроводности (0.122 Вт/мК) локализуется при масс. доле $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60%. При аппроксимации линейных участков зависимости термических свойств от состава (рис.3 а–г) можно наблюдать снижение свойств при содержании $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 10 % и свыше 85 % по массе. Таким образом, предел растворимости Zn^{2+} в Co^{2+} ориентировочно составляет около 10 %

масс. доли Zn^{2+} , а Co^{2+} в Zn^{2+} около 90 % масс. доли Zn^{2+} .

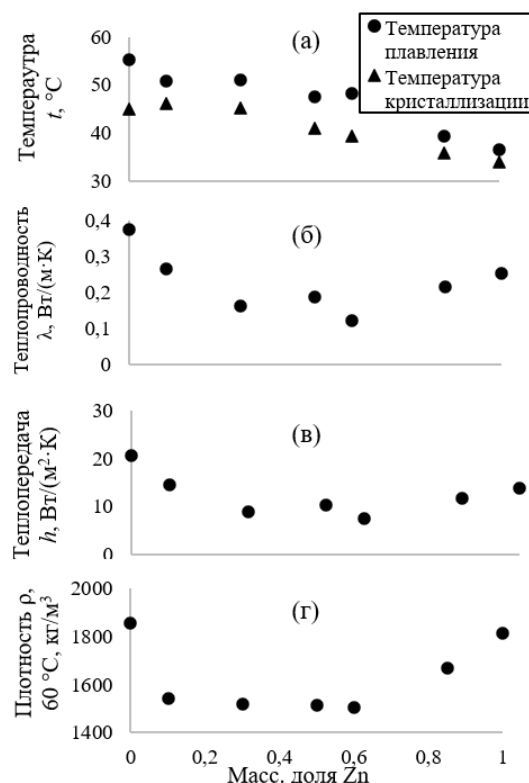


Рис. 3. Зависимость термических свойств смеси $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от массовой доли Zn^{2+} .

Сверху вниз:

- 1 – температура плавления/кристаллизации;
- 2 – теплопроводность $\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$;
- 3 – коэффициент теплопередачи $h, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$;
- 4 – плотность жидкой фазы ρ при 60 °C

Fig. 3. Thermal and physical properties of the solid solution as a function of the Zn^{2+} mass fraction.

From top to bottom:

- 1 – melting/crystallization temperature;
- 2 – thermal conductivity, λ ;
- 3 – heat transfer coefficient, h ;
- 4 – liquid phase density at 60 °C

Схематично можно представить смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ как:

- $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0\text{--}0.15$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0.15\text{--}0.9$
- $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0.9\text{--}1$.

Последовательный сдвиг температуры плавления и кристаллизации в сторону плавления чистого $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с увеличением его массовой доли относит $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к IV типу диаграмм состояния по Розебому.

На рис 4 представлены зависимости $\Delta H(t)$ и $c_p(t)$ в температурном диапазоне 20–60 °С. При затвердевании образцов с переохлаждением на зависимости $c_p(t)$ наблюдается петля, свидетельствующая о наличии эндотермического

эффекта в момент кристаллизации и снижение эффективной удельной теплоемкости. Энтальпия кристаллизации определена между температурами начала и конца фазового перехода t_H и t_K соответственно.

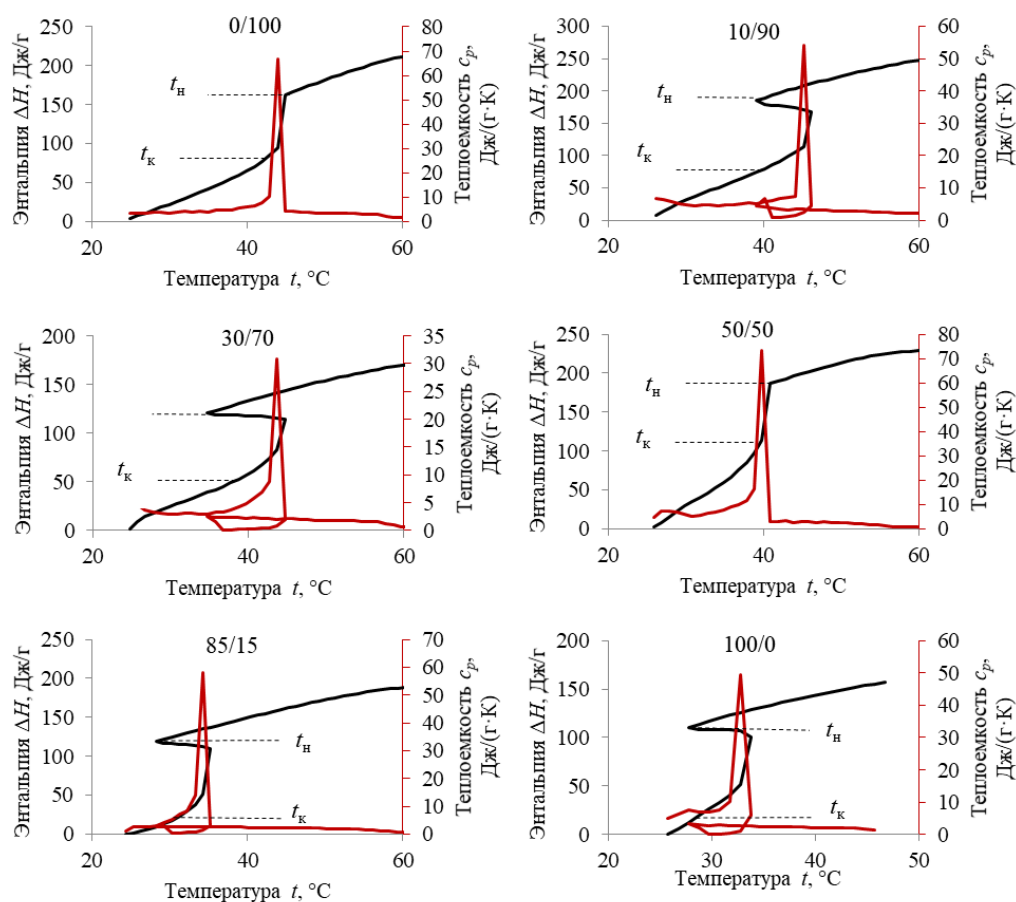


Рис. 4. Зависимости $\Delta H(t)$ и $c_p(t)$ составов с разной массовой долей компонентов системы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. Temperature dependencies of $\Delta H(t)$ and $c_p(t)$ for the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ system at various component mass fractions

Удельная теплоемкость в жидкой фазе описывается набором уравнений (таблица 3). Ошибка аппроксимации $\bar{A}$ не превышает 5 %.

Таблица 3. Удельная теплоемкость смеси $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Table 3. Specific heat capacity of the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ system

Массовая доля $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Уравнение	Δt , °C
0/100	$c_p = -0.1616t + 11.629$	45–60
10/90	$c_p = -0.0806t + 7.0126$	38–60
30/70	$c_p = -0.0637t + 4.8854$	35–60
50/50	$c_p = -0.1404t + 9.1931$	41–60
85/15	$c_p = -0.0535t + 4.4660$	29–60
100/0	$c_p = -0.0808t + 5.3889$	28–45

Выводы

Полученные в работе результаты позволяют определить, что состав $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является ограниченным твердым раствором. Область существования области твердого раствора состава $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ограничена содержанием Zn^{2+} от 0 до 0.15 и выше 0.9 по мольной доле.

Предложенная модель расчета приводит к сходимым результатам определения энтальпии плавления между методами ТИ и ДСК и дополнительно позволяет определить среднеинтегральные теплопроводность, температуропроводность и коэффициент теплопередачи при постоянном значении калибровочного коэффициента ячейки UA. Тем не менее, при ограничении температурного интервала $|t_{\text{э,н}} - t_{\text{э,к}}|$ в узком временном диапазоне dt коэффициент UA становится динамическим, а термические свойства могут быть оценены при различной температуре. Однако, наличие шумов может привести к увеличению погрешности определяемых величин, поэтому рекомендуется использовать динамический временной шаг, при котором температура будет постоянна, а теплопроводность, температуропроводность и коэффициент теплопередачи определять на линейных участках кривых охлаждения в твердой и жидкой фазах.

Список литературы

1. Barreneche C. et al. New database to select phase change materials: Chemical nature, properties, and applications // *Journal of Energy Storage*. 2015. Vol. 3. P. 18–24.
2. Sarbu I., Sebarchievici C. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage // *Sustainability*. 2018. Vol. 10, iss. 1. P. 32(1–20).
3. Du K. et al. A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges // *Applied Energy*. 2018. Vol. 220. P. 242–273.
4. Purohit B. K., Sistla V. S. Inorganic salt hydrate for thermal energy storage application: A review // *Energy Storage*. 2021. Vol. 3, iss. 2. P. e212.
5. Yang G. et al. Carbon-filled organic phase-change materials for thermal energy storage: A review // *Molecules*. 2019. Vol. 24, iss. 11. P. 2055.
6. Dolado P. et al. Experimental validation of a theoretical model: Uncertainty propagation analysis to a PCM-air thermal energy storage unit // *Energy and Buildings*. 2012. Vol. 45. P. 124–131.
7. Zhou D., Eames P. Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 157. P. 1019–1025.
8. Моржухин А. М., Тестов Д. С., Моржухина С. В., Корокин В. Ж. Критерии выбора и теплофизические свойства низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для систем хранения тепловой энергии (обзор) // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2019. № 22–27. С. 92–106.
9. Zou T. Effect of expanded graphite size on performances of modified $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ phase change material for cold energy storage // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 305. P. 110403.
10. Zahir M. H. et al. Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon // *Applied Energy*. 2019. Vol. 240. P. 793–817.
11. Safari A. et al. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 70. P. 905–919.
12. Rathgeber C. et al. Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? // *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 596. P. 79–88.
13. Stutz B. et al. Storage of thermal solar energy // *Comptes Rendus Physique*. 2017. Vol. 18, iss. 7–8. P. 401–414.
14. Testov D. S., Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M., Lugovoy Yu. E., Kulida D. A., Stepanyuk K. I., Il'ina N. O., Kiryukhina G. V. Thermal Stability and Physicochemical Properties of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Based Heat Storage Materials // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2025. Vol. 70, iss. 10. P. 1558–1569.
15. Тестов Д. С., Моржухина С. В., Гашимова В. Р. и др. Получение и исследование физико-химических свойств фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе гексагидрата нитрата цинка // *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98, № 2. С. 11–27.
16. McMurdie H. F., Morris M. C., Evans E. H. Standard X-ray diffraction powder patterns: section 12 – data for 57 substances // *NBS Monograph*. 1975. Vol. 25, iss. 12. P. 1–90.
17. Yinping Z., Yi J. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials // *Measurement Science and Technology*. 1999. Vol. 10, iss. 3. P. 201–205.
18. D'Avignon K., Kummert M. Assessment of T-history method variants to obtain enthalpy–

temperature curves for phase change materials with significant subcooling // *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*. 2015. Vol. 7, iss. 4. P. 041015.

19. Тестов Д. С., Моржухина С. В., Моржухин А. М. Возможности метода температурной истории для оценки физико-химических свойств фазопереходных материалов на примере $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ // *Неорганические материалы*. 2025. Т. 61, № 1–2. С. 33–45.

20. Hong H., Kim S. K., Kim Y. S. Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials // *International Journal of Refrigeration*. 2004. Vol. 27, iss. 4. P. 360–366.

21. Sandnes B., Rekstad J. Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature // *Solar Energy*. 2006. Vol. 80, iss. 5. P. 616–625.

22. Marín J. M. et al. Determination of enthalpy–temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: Improvement to temperature dependent properties // *Measurement Science and Technology*. 2003. Vol. 14, iss. 2. P. 184–192.

23. Kravvaritis E. D., Antonopoulos K. A., Tzivanidis C. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials // *Measurement Science and Technology*. 2010. Vol. 21, iss. 4. P. 045103.

24. 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 // *Applied Energy*. 2011. Vol. 88, iss. 12. P. 4459–4469.

25. Тестов Д. С., Моржухина С. В., Моржухин А. М. Основы метода температурной истории. Обзор подходов к оценке теплофизических свойств фазопереходных веществ : монография. Дубна : Гос. ун-т «Дубна», 2024. 84 с.

26. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд., доп. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1940. 564 с.

Информация об авторах

Д.С. Тестов, старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

С.В. Моржухина, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

А.М. Моржухин, старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

Д.А. Кулида, ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

С.А. Фролова, кандидат химических наук, доцент, «ДОННАСА» - филиал НИУ МГСУ.

References

1. Barreneche C. et al. New database to select phase change materials: Chemical nature, properties, and applications. *Journal of Energy Storage*, 2015, vol. 3, pp. 18–24.

2. Sarbu I., Sebarchievici C. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability*, 2018, vol. 10, no. 1, p. 32(1–20).

3. Du K. et al. A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges. *Applied Energy*, 2018, vol. 220, pp. 242–273.

4. Purohit B. K., Sistla V. S. Inorganic salt hydrate for thermal energy storage application: A review. *Energy Storage*, 2021, vol. 3, no. 2, p. e212.

5. Yang G. et al. Carbon-filled organic phase-change materials for thermal energy storage: A review. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 11, p. 2055.

6. Dolado P. et al. Experimental validation of a theoretical model: Uncertainty propagation analysis to a PCM-air thermal energy storage unit. *Energy and Buildings*, 2012, vol. 45, pp. 124–131.

7. Zhou D., Eames P. Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 157, pp. 1019–1025.

8. Morzhukhin A. M., Testov D. S., Morzhukhina S. V., Korokin V. Zh. Selection criteria and thermophysical properties of low-temperature heat-accumulating materials for thermal energy storage systems (Review). *Alternativnaya energetika i ekologiya (ISJAEE)*, 2019, no. 22–27, pp. 92–106. (In Russian).

9. Zou T. Effect of expanded graphite size on performances of modified $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ phase change material for cold energy storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, vol. 305, p. 110403.

10. Zahir M. H. et al. Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon. *Applied Energy*, 2019, vol. 240, pp. 793–817.

11. Safari A. et al. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 70, pp. 905–919.

12. Rathgeber C. et al. Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to

estimate the behaviour of the bulk material in applications? *Thermochimica Acta*, 2014, vol. 596, pp. 79–88.

13. Stutz B. et al. Storage of thermal solar energy. *Comptes Rendus Physique*, 2017, vol. 18, no. 7–8, pp. 401–414.

14. Testov D. S., Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M., Lugovoy Yu. E., Kulida D. A., Stepanyuk K. I., Il'ina N. O., Kiryukhina G. V. Thermal Stability and Physicochemical Properties of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Based Heat Storage Materials. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2025, vol. 70, no. 10, pp. 1558–1569.

15. Testov D. S., Morzhukhina S. V., Gashimova V. R. et al. Preparation and investigation of physicochemical properties of phase-change heat-storage materials based on zinc nitrate hexahydrate. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2024, vol. 98, no. 2, pp. 11–27. (In Russian).

16. McMurdie H. F., Morris M. C., Evans E. H. Standard X-ray diffraction powder patterns: section 12 – data for 57 substances. NBS Monograph, 1975, vol. 25, no. 12, pp. 1–90.

17. Yinping Z., Yi J. A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, 1999, vol. 10, no. 3, pp. 201–205.

18. D'Avignon K., Kummert M. Assessment of T-history method variants to obtain enthalpy–temperature curves for phase change materials with significant subcooling. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 041015.

19. Testov D. S., Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M. Capabilities of the T-history method for estimating the physicochemical properties of phase-change materials using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as examples. *Neorganicheskie materialy*, 2025, vol. 61, no. 1–2, pp. 33–45. (In Russian).

20. Hong H., Kim S. K., Kim Y. S. Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials. *International Journal of Refrigeration*, 2004, vol. 27, no. 4, pp. 360–366.

21. Sandnes B., Rekstad J. Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature. *Solar Energy*, 2006, vol. 80, no. 5, pp. 616–625.

22. Marín J. M. et al. Determination of enthalpy–temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: Improvement to temperature dependent properties. *Measurement Science and Technology*, 2003, vol. 14, no. 2, pp. 184–192.

23. Kravvaritis E. D., Antonopoulos K. A., Tzivanidis C. Improvements to the measurement of the thermal properties of phase change materials. *Measurement Science and Technology*, 2010, vol. 21, no. 4, p. 045103.

24. 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. *Applied Energy*, 2011, vol. 88, no. 12, pp. 4459–4469.

25. Testov D. S., Morzhukhina S. V., Morzhukhin A. M. Osnovy metoda temperaturnoi istorii. Obzor podkhodov k otsenke teplofizicheskikh svoystv fazoperekhodnykh veshchestv: monografiya [Fundamentals of the T-history method. Review of approaches to evaluating the thermophysical properties of phase-change substances: monograph]. Dubna, Gos. un-t «Dubna» Publ., 2024. 84 p. (In Russian).

26. Kurnakov N. S. Vvedenie v fiziko-khimicheskii analiz [Introduction to Physicochemical Analysis]. 4th ed., upd. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR Publ., 1940. 564 p. (In Russian).

Information about the authors

D.S. Testov, Senior Lecturer at the Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University.

S.V. Morzhukhina, PhD in Chemistry, Associate Professor at the Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University.

A.M. Morzhukhin, Senior Lecturer at the Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University.

D.A. Kulida, Assistant at the Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University.

S.A. Frolova, PhD in Chemistry, Associate Professor, DONNASA - branch of NRU MGSU.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.07.2026; одобрена после рецензирования 07.09.2026; принята к публикации 14.09.2026.

The article was received by the editorial board on 06 Jul. 2026; approved after reviewing 07 Sep. 2026; accepted for publication 14 Sep. 2026.