

УДК 539.171

КРУГЛОСУТОЧНЫЙ АВТОНОМНЫЙ ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ ТЕМПЕРАТУРУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Кашаев Р.С., Масиаб А.Г.Н.

ГОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»,
Казань, e-mail: kashaev2007@yandex.ru

Методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии дифференциальной калориметрии проведен анализ фазового перехода в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ возникающего под воздействием температуры окружающей среды и используемого для генерации тока. На термограммах наблюдался эндо/экзотермический эффект. Огибающая амплитуда сигналов спин-эхо ЯМР являлась двухэкспоненциальной. На температурных и временных зависимостях времен ЯМР релаксации проявляются резкие изменения, связываемые со структурно-динамическими фазовыми переходами (СДФП), возникающими в результате образования и последующего разрушения структур с возрастающей степенью упорядочения по мере остывания образца. Зависимости релаксации от температуры и времени демонстрируют сложный, многоэтапный процесс с изменениями межпротонных расстояний и времен релаксации. Предложен и испытан автономный генератор напряжения и тока, основанный на фазовых переходах.

Ключевые слова: фазовые переходы, магнитная релаксометрия, генератор тока

DAY AND NIGHT AUTONOMOUS ELECTRIC ENERGY SOURCE USING AMBIENT MEDIA TEMPERATURE

Kashaev R.S., Masiab A.G.N.

GOUVPO «Kazan State Power Engineering University», Kazan, e-mail: kashaev2007@yandex.ru

By the method of nuclear magnetic resonance relaxometry and differential calorimetry was done analysis of the phase transitions in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under ambient temperature, used for current generation. Thermo grams demonstrated endo/exothermic effects. Slopes of spin-echo NMR amplitudes were two-exponential. On temperature and time dependences of NMR relaxation times observed sharp changes, which are attributed to structure-dynamical phase transitions (SDPT), appearing as a result of formation and following destruction of structures with increasing degree of ordering upon the cooling of the sample. Dependences of relaxation times demonstrate complicated, many stage process accompanied by changes of inter proton distances and relaxation times. Proposed and tested autonomous generator of tension and current based on phase transitions.

Keywords: phase transitions, magnetic resonance relaxometry, generator of current

Федеральный закон № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности... Российской Федерации» стимулировал развитие возобновляемых источников электроэнергии (ЭЭ). Проблема ее выработки в системах автономных приборов и средств автоматики на трубопроводах, военных и метеорологических датчиков JPS-навигации, экологических устройств и др. в непрерывном режиме стоит остро.

В полевых условиях оптимальны компактные устройства электропитания на термозлементах (ТЭ), основанные на эффекте

Зеебека – преобразовании в ЭЭ естественных перепадов температур окружающей среды. Такие устройства могут найти применение в резко континентальных климатических зонах, в горах и пустынях.

Нами использовано теплоэкзо/эндо фазовых переходов (ФП в области температур (5–70°C) окружающей среды. Это смеси парафинов, но они достаточно дороги. Альтернатива им – соли с гидратированной водой – кристаллогидраты. Это $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат натрия, гипосульфит натрия и др. Характеристики $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и воды приведены в таблице.

Параметры, характеризующие кристаллогидраты

Вещество	$T_{пл}$, °C	Теплота плавления $Q_{пл}$ (кДж/кг)	Теплопроводность (Вт/м·К)	Плотность $r_{тв}$ (кг/м ³)
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29,7 [4];	170[4]; 190,8; 171;	0,54 (38,7°C);	1562 (38,7°C);
ФСП 42-0006-5675-01 (фарм)	29,2; 29,7; 30	174,4; 192 (42 ккал/кг)	0,561 (61,2°C); 1,088 (твердая, 23°C)	1802 (твердая, 24°C); 1710 (твердая 25°C)
H_2O Дистиллят	0	333; 334	0,612 (20°C); 0,61 (30°C)	998 (20°C); 996 (30°C); 917 (лед, 0°C)

Однако процессы в ходе ФП изучены недостаточно, и Нобелевский лауреат В.Л. Гинзбург решение проблемы ставил в ряду важнейших. В данной работе нами

ставилась задача изучения $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методами ядерной магнитной резонансной релаксометрии (ЯМРР) и термоэлектрической спектроскопии.

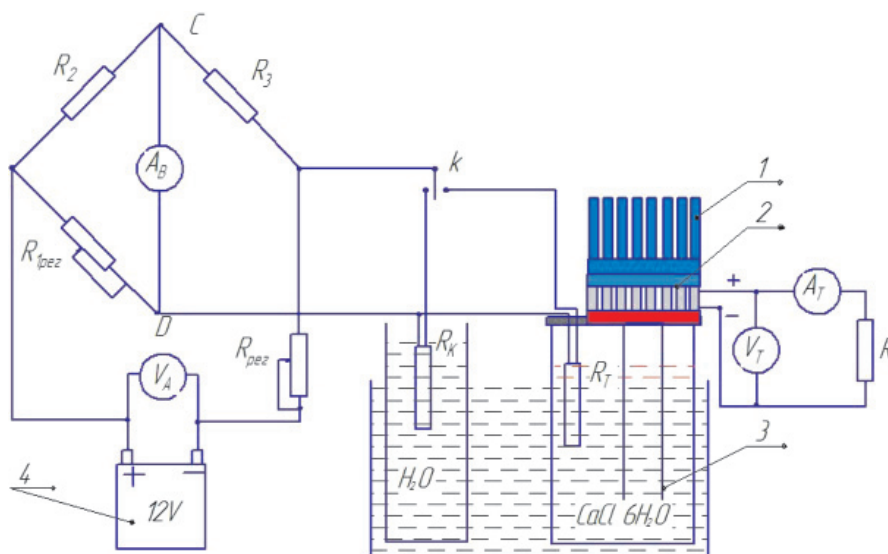


Рис. 1. Устройство для получения зависимости «температура – время», напряжение и ток ТЭ: 1 – радиатор; 2 – термоэлемент; 3 – термостат; 4 – аккумулятор 12 В с вольтметром V_A , R_2 и R_3 – прецизионные сопротивления в плечах моста Уитстона, $R_{\text{пез}}$ – потенциометр для первоначального балансирования токов моста при комнатной температуре, $R_{\text{пез}}$ – потенциометр для регулирования напряжения аккумулятора, R_n – электрическое сопротивление нагрузки R_m и R_c – термосопротивления для измерения температуры соли и воды, A_B амперметр для определения баланса токов моста, A_T и V_T – амперметр и вольтметр на термоэлементе для измерения тока и напряжения на ТЭ

Для анализа фазовых переходов используется обычная, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Однако, как это отмечено в работе Zalba [8], имеется большая неопределенность характеристик образцов, полученных разными исследователями. Отмечены ограничения этих методов:

- а) малые объемы образцов (1–10 мг), но некоторые свойства зависят от их количества;
- б) аппаратура сложна и дорога;
- в) ФП не могут быть визуально наблюдаемы.

Предложен [8] метод измерения энтальпии и теплопроводности из графиков температуры от времени путем сравнения их с графиками «температура-время» для эталонного вещества (напр. воды) с вычислением параметров ФМВ.

Следуя данным рекомендациям, нами разработано устройство для калориметрического анализа, приведенное на рис. 1. Температура в образце и эталонном веществе (воде) измеряется терморезисторами $R_i = 50 \text{ Ом}$ II класса точности (ошибка $\Delta t = \pm(0,30 + 3,5 \cdot 10^{-3}t)$, подключенными

к мосту Уитстона, питаемому аккумулятором. Амперметр мостика позволяет устанавливать баланс ветвей моста, а мультиметр, подключенный к электродам, измеряет напряжение и ток ТЭ. Сопротивление в интервале $-50^\circ\text{C} \leq T \leq +180^\circ\text{C}$ определялось по формуле

$$R_t = R_0(1 + \alpha T),$$

где $\alpha = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Процессы ФП исследовались в диапазонах: температур $20\text{--}70^\circ\text{C}$ и времени до 360 минут. Объем образца 100 см^3 .

Для исследований ФП методом ЯМР-релаксометрии использовался лабораторный релаксометр ЯМР 09/РС, разработанный [3] на резонансную частоту $\nu_0 = 9,2 \text{ МГц}$. Задание параметров импульсных последовательностей: T – периода запуска; t – временного интервала между 90° и 180° импульсами; N – числа 180° импульсов; n – числа накоплений осуществляется через клавиатуру ЭВМ и высвечивается на мониторе. Минимальный интервал между импульсами $t = 100 \text{ мкс}$, число импульсов $N = 1000$, накоплений – до 100. Время измерения с накоплением составляет в среднем не более 2–3 минут.

Погрешности однократных измерений времен релаксации составляют 2–3 % отн., амплитуд спин-эхо – 1–2 % отн. и могут быть снижены в $(n)^{1/2}$ раз путем n накоплений амплитуд сигналов спин-эхо ЯМР. По показателю чувствительности $K = \nu^2 D^2 [10^6 \cdot \Gamma \text{ц}^2 \text{м}^2] = 2285 \text{ МГц}^2 \text{см}^3$ релаксометр [3] близок к зарубежному аналогу – «Minispec pc120» (Bruker). Измерения времен спин-решеточной релаксации T_{1i} и населенностей протонов P_{1i} выполнялись последовательностью импульсов $90\text{-}t\text{-}90\text{-}\tau_0\text{-}180^\circ$ по методике Хана [6], а спин-спиновой релаксации T_{2i} и населенностей протонов P_{2i} – по методике Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (КПМГ) [7] последовательностью импульсов $90\text{-}t\text{-}(180^\circ\text{-}2t)_N$.

Зависимости огибающей амплитуд A_e спин-эхо при измерениях T_{1i} и T_{2i} по методике Хана и КПМГ после амплитудного детектирования описывались уравнениями:

$$A_e = 1 - \sum_{i=A,B,C} A_{1i} \exp(-t/T_{1i});$$

$$A_e = \sum_{i=A,B,C} A_{2i} \exp(-t/T_{2i}), \quad (1)$$

$$E_A \text{ (Дж / моль)} = 9,13 \lg (T_{1,2}^{(2)} / T_{1,2}^{(1)}) [T^{(1)} T^{(2)} / (T^{(2)} - T^{(1)})]. \quad (2)$$

Ошибка определения E_A есть сумма ошибок измерений $T_{1,2i}$ и T и равна $\pm 5\%$.

Результаты калориметрических измерений – термограмма $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и за-

где A_{0i} в относительных единицах соответствует относительному доле протонов фазовы разной степени кристаллизации а $T_{1,2i}$ – временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксации этих протонных фаз $i = A, B$. Использовано устройство безградиентного термостатирования образца в датчике ЯМР [2] с низким уровнем электромагнитных шумов. Градиент температур не превышает 0,2 град./см в диапазоне от -15 до $+200^\circ\text{C}$.

Для вычисления энергий активации E_A определялись прямолинейные участки T_1 и T_2 от обратной температуры $10^3/T \cdot \text{K}$ в прикладной программе *Advanced Grafer*. При Аррениусовом характере зависимости времен корреляции $t_c = t_0 \exp(E_A/RT)$ (где t_0 предэкспоненциальный множитель, $R = 8,314 \text{ Дж/моль}$ – универсальная газовая постоянная) в условиях приближения $w_0 t_c \ll 1$, E_A можно определить из времен релаксации $T_{1,2}^{(2)}$ и $T_{1,2}^{(1)}$ измеряемых при температурах $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ по формуле [1]:

висимость напряжения U на электродах термоэлемента приведены на рис. 2. Для остальных ФМВ эндо- и экзотермические эффекты менее выражены.

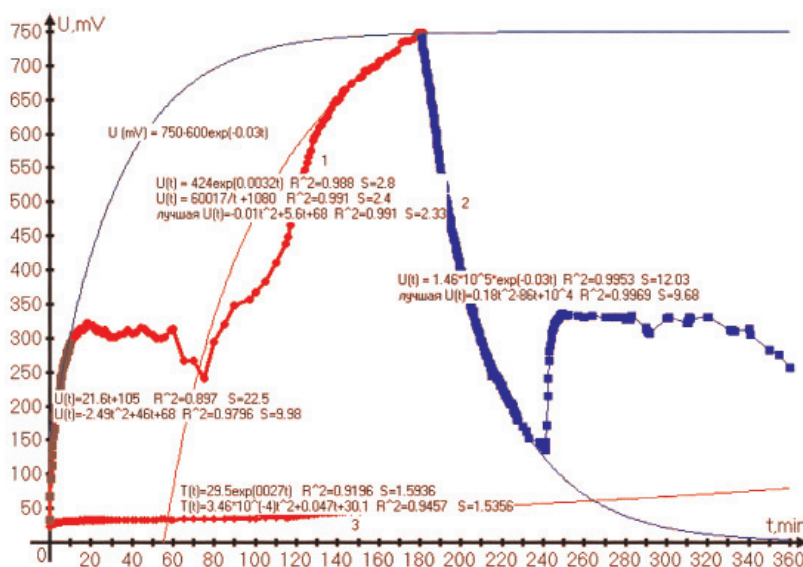


Рис. 2. Зависимость напряжения U (кривая 1, 2) на электродах термоэлемента термограмма $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в процессе нагрева и охлаждения в течение 6 часов и температура (3)

Как известно, состояние системы описывается внутренней энергией U , энтальпией $H = U + PV$, (где P и V – давление и объем), энтропией $S = k \ln W$, (где k – постоянная Больцмана и число возможных

микросостояний). Тепловой энергетический эффект возникает за счет изменения U или H . С уменьшением числа молекул воды в кристаллогидрате U , H и S уменьшаются. На кривых кристаллизации это проявляется

в уменьшении площади экзотермического пика. Наши исследования показали, что наиболее выраженный экзотермический эффект и соответственно прирост напряжения $\Delta U = 250\text{--}350\text{ мВ}$ на термоэлементе (ТЭ) наблюдается для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре образца $T_c \gg 21^\circ\text{C}$.

Выявлению тонкостей ФП посвящено исследование методом ЯМР-релаксометрии.

Результаты измерений зависимостей времен спин-решеточной T_{1A} , T_{1B} и спин-спиновой T_{2A} , T_{2B} релаксации от обратной

температуры $10^3/T$ для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 3, временные зависимости времен релаксации в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области ФП при температурах $18\text{--}26^\circ\text{C}$ – на рис. 4. В скорость $(T_{1,2})^{-1}$ релаксации протонов воды дают два вклада: внутримолекулярный $(T_{1,2})_{\text{вн}}^{-1}$, характеризующий релаксацию от вращения молекул гидратированной воды и межмолекулярный $(T_{1,2})_{\text{меж}}^{-1}$, от трансляционной подвижности воды в расплаве [1]:

$$(T_{1,2})^{-1} = \frac{3\gamma^4 h^2 \tau_R}{8\pi^2 R_{ij}^6} + \pi\gamma^4 h^2 N_l \tau_D \left(1 + \frac{2a_o}{5D\tau_D} \right) / 4 a_o^3, \quad (3)$$

где $g/2p = 4256/\text{с}\cdot\text{гс}$ – гиромагнитное отношение протонов; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}\text{ Дж}\cdot\text{с}$ – постоянная Планка; $N_l = 6,75 \cdot 10^{28}\text{ м}^{-3}$ – число спинов в см^3 ; $a_o = 1,38 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ – средний диаметр молекулы воды; $R_{ij} = 1,52 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ –

среднее расстояние между протонами, $\tau_R = 2,7 \cdot 10^{-12}\text{ с}$ и $t_D = a_o^2/12D$ – времена корреляции вращательного и трансляционного движений, $D = 1,85 \cdot 10^{-9}\text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент самодиффузии молекул воды.

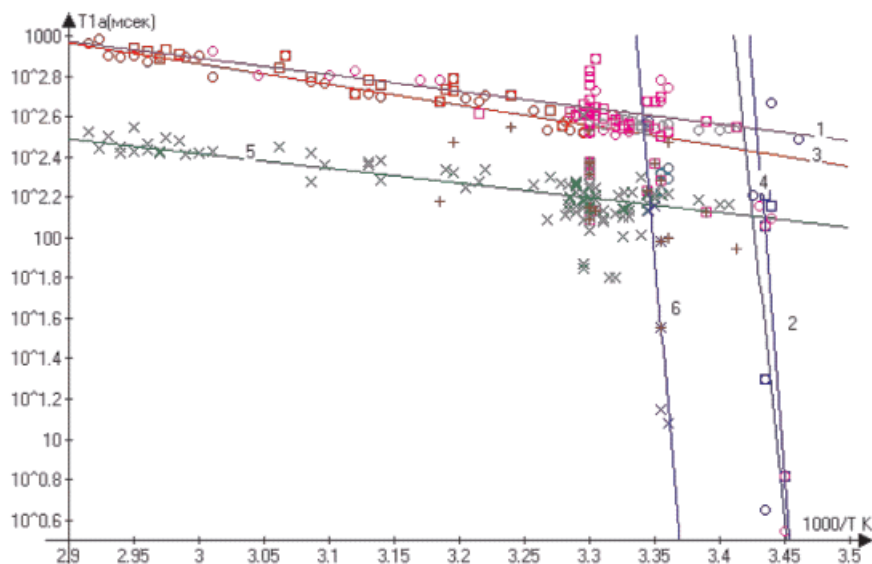


Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кривые 1, 2 (круги) – T_{1A} , кривые 3, 4 (квадраты) – T_{2A} , кривые 5, 6 (крестики) – T_{2B}

Как механизм релаксации следует рассматривать модуляцию диполь-дипольных взаимодействий, вызванных реориентационными движениями протонов воды, связанных водородными Н-связями и в ур. (3) можно учитывать только внутримолекулярный вклад.

Для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается два времени спин-решеточной T_{1A} , T_{1B} и спин-спиновой T_{2A} , T_{2B} релаксации, отнесенные нами соответственно к свободно ориентирующейся воде в жидкой фазе и фазе с определенной степенью ассоциативности кластеров воды. Более длинные времена релаксации T_{1A} и T_{2A} на рис. 3 отнесены к протонам воды в незакристаллизованной про-

тонной фазе, а T_{1B} , T_{2B} – к протонной фазе с элементами упорядоченности. Как видно, ФП сопровождается разбросом времен релаксации $\Delta T_c \gg 400\text{--}1000\text{ мс}$ в диапазоне температур $10^3/T \gg 3,3\text{--}3,35$ ($27\text{--}25^\circ\text{C}$). Температурные зависимости T_{1A} , T_{2A} и T_{2B} от $1000/T\text{ К}$ характеризуются экспонентами, что позволяет рассчитать энергии активации E_A молекулярного движения в высокотемпературном $10^3/T = 2,9\text{--}3,42$ ($19\text{--}72^\circ\text{C}$) и низкотемпературном интервалах $10^3/T = 3,42\text{--}3,45$ ($17\text{--}19^\circ\text{C}$). При $10^3/T = 3,42$ (19°C) на зависимости T_{1A} наблюдается резкий излом с изменением крутизны наклона, т.е. с изменением E_A .

Две протонных фазы в кристаллогидрате $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не является чем-то необычным – двухкомпонентность наблюдается даже в чистой воде [7, с. 114]. В ней также имеется различие в значениях E_A в разных температурных диапазонах, правда, не такое разительное, как в нашем случае. Для $19\text{--}72^\circ\text{C}$ E_A для воды и E_A полученная нами для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ весьма близки – 3,7 и 3,79 ккал/моль соответственно.

Временные зависимости времен релаксации в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на рис. 4 при ФП ($18\text{--}26^\circ\text{C}$, $10^3/T \text{ K} = 3,35\text{--}3,44$) носит сложный характер. По обоим протонным фазам А и В времена релаксации меняются в колебательном режиме. Так, на кривой 1 – T_{2A} и 2 – T_{2B} в зависимости видно несколько минимумов, что можно интерпретировать, согласно ур. (3), как несколько зон упорядочения (укорочения T_{2A} и T_{2B}). Процесс идет путем многоэтапного упорядочения (промежуточной кристаллизации) с последующим плавлением (локального роста T_2) и заканчивается при конечном падении до $T_{2A} = 4$ мс в результате полной кристаллизации. Процесс можно назвать структурно-динамическим фазовым переходом (СДФП). Снижение T_{2A} и T_{2B} при СДФП возникает по формуле (4) при уменьшении межпротонного расстояния R_{ij} в результате упорядочения молекул воды и сопровождается выделением тепла. Термограмма на рис. 3 явственно демонстрируют это. Амплитуда сигнала ЯМР A_0 , характеризующая

в основном длинновременную компоненту (кривая 3), на рис. 4 демонстрирует падение в ходе остывания $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Как это отмечено в работе [5], при охлаждении происходит наложение множественных структурных и фазовых переходов. Центры кристаллизации агрегативно неустойчивы, и в ходе охлаждения в них происходит рост дисперсной фазы за счет молекул, задержавшихся в дисперсионной среде из-за вязкости. Сам процесс перехода жидкой фазы в кристалл можно характеризовать уравнением Колмогорова–Аврами:

$$\frac{W_L}{W_0} = \exp(-Zt^n), \quad (4)$$

где W_L и W_0 – веса жидкой и кристаллизованных фаз на момент t ; Z – константа скорости кристаллизации $Z = \pi N G^3 \rho_s / 3 \rho_l$; n – Аврамииндекс; $N = N_0 \exp(-E_D/kT - \Delta U^*/kT)$ – скорость формирования зародышей кристаллизации; E_D – энергия активации перехода молекул через поверхность «жидкость-зародыш», ΔU^* – свободная энергия формирования зародышей, $G = \exp(-C/T - D/T\Delta T^m)$ – скорость роста кристалла; C , D – константы; ΔT – температура переохлаждения, m – индекс, характеризующий вторичное зародышеобразование, ρ_s и ρ_l – плотности твердой и жидкой фаз. При $n = 3\text{--}4$ идет трехмерный рост кристаллов, при $n = 2$ образуются фибриллы, при $n = 1$ – одномерные дендриты.

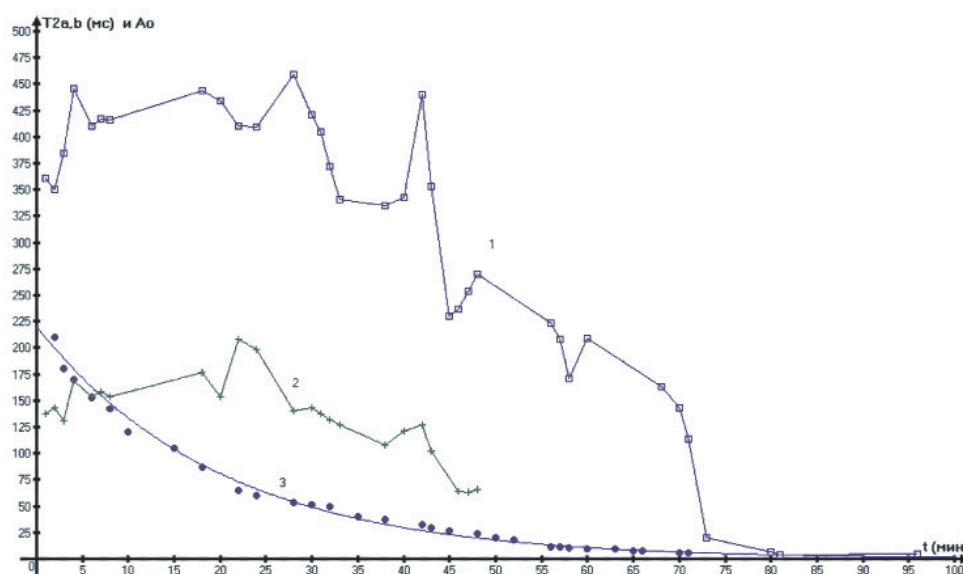


Рис. 4. Временные зависимости времен релаксации в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ во временном интервале фазового перехода $18\text{--}26^\circ\text{C}$ в процессе охлаждения. Кривая 1 (квадраты) – T_{2A} , кривая 2 (крестики) – T_{2B} , кривая 3 (черные) – A_0

В случае $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ снижение концентрации незакристаллизовавшейся фазы может характеризоваться амплитудой сигнала ЯМР A_0 и его можно описать уравнением типа ур (4). Аппроксимация A_0 с коэффициентом $R^2 = 0,991$ и $S = 5,5$ описывается уравнением

$$C_c = 220,2 \exp(-0,05t). \quad (5)$$

На кривых 3, 4 (рис. 3) и 1, 2 на рис. 4 резкие изменения T_{2A} и T_{2B} , в несколько раз превышающие ошибку эксперимента, не могут быть отнесены к ФП II, поскольку наблюдается экзотермический эффект. Их нельзя также приписать ФП I первого рода, поскольку пока еще нет изменения агрегатного состояния. Мы относим их к СДФП как процесс формирования упорядоченных сверхструктур (СС) с последующим их разрушением для формирования структуры с более высокой степенью упорядочения. СДФП ведет к колебаниям R_{ij} (снижению при образовании СС и росту при их разрушении), что ведет к колебаниям T_{2A} и T_{2B} в соответствии с ур (3). Формирование СС есть демонстрация стремления открытых систем к минимуму свободной энергии U и энтропии S . В нашем случае кристаллизация $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – самопроизвольный процесс и изобарно-изохорный потенциал (энергии Гиббса G) определяется большим уменьшением энтальпии ΔH , чем энтропийного фактора $T\Delta S$ ($\Delta H < 0$, $T\Delta S < 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$), что дает отрицательное E_{ASD} :

$$E_{ASD} \approx \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (6)$$

Полученные результаты позволяют осуществить надлежащий подбор рабочих веществ с разными температурами ФП и создать круглосуточный термоэлектрический генератор (ТЭГ) напряжения и тока. Даже при температуре окружающей среды равной $22,1^\circ\text{C}$, напряжение на батарее ТЭ равно $13,56\text{ В}$.

Выводы

1. Для $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на термограммах наблюдался выраженный экзотермический эффект и двухэкспоненциальная огибающая амплитуда сигналов спин-эхо ЯМР.

2. На температурных зависимостях времен релаксации проявляются резкие изменения, связываемые нами со структурно-динамическими фазовыми переходами (СДФП), возникающими в результате образования и последующего разрушения сверхструктур с возрастающей степенью упорядочения по мере остывания образца.

3. Зависимости релаксации демонстрируют сложный, многоэтапный процесс с изменениями времен релаксации и межпротонных расстояний.

4. Предложен макет круглосуточного автономного термоэлектрического генератора.

Список литературы

1. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979. – 235 с.
2. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. Патент РФ № 23191138, 4.05.2006 г.
3. Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. Оперативный контроль компонентов битума и нефти методом ядерного магнитного резонанса // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. – 2010. – № 7–8. – 7 с.
4. Справочника химика. – т.1. – Л.-М., 1963.
5. Шарплез А. Кристаллизация полимеров: пер. с англ. А.Б. Зезина, В.М. Гуревича; под ред. Н.Ф. Бакеева. – М.: Изд-во «Мир», 1968.
6. Hahn E.L. Detection of sea-water motion by nuclear precession // Journal of Geophysical Research 65. – 1960. – 776–777 p.
7. Meiboom S., Gill D. Modified SpinEcho Method for Measuring Nuclear Relaxation Times // Review of Scientific Instruments. 29, 1958. – P. 688–691.
8. Zalba B., Marin J.M., Cabeza F., Mehling H. Review of thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // Applied Thermal Engineering. – 2003. – Vol. 23. – P. 251–283.

References

1. Vashman A.A., Pronin I.S. Yadernaya magnitnaya relaksatsiya i primeneniye v chimicheskoy fizike. M.: Nauka, 1979. 235 p.
2. Idiyatullin Z.S., Kashaev R.S., Temnikov A.N. Patent RF no. 23191138, 4.05.2006.
3. Kashaev R.S., Gazizov E.G. Operativny control komponentov bituma i nefi metodom yadernogo magnitnogo rezonansa. Izvestiya VUZov. Problemy Energetiki. 2010. no. 7–8, 7 p.
4. Spravochnik Chimika. T.1, L. M., 1963. 618 p.
5. Sharplez A. Kristalizatsiya polimerov. 1968. MIR. M., 200 p.
6. Hahn E.L. Detection of sea-water motion by nuclear precession // Journal of Geophysical Research 65, 1960. 776–777 p.
7. Meiboom S., Gill D. Modified SpinEcho Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. // Review of Scientific Instruments. 29, 1958. 688–691 p.
8. Zalba B., Marin J.M., Cabeza F., Mehling H. Review of thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // Applied Thermal Engineering. 2003. Vol. 23, pp. 251–283.

Рецензенты:

Смоляков Б.П., д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань;

Корнилов В.Ю., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань.

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.