

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Snížení podchlazení při akumulaci tepla u vybraných hydrátů dusičnanů  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Petr Kovář**  
Osobní číslo: **C18325**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Snížení podchlazení při akumulaci tepla u vybraných hydrátů dusičnanů**  
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Připravte směsi hydrátů dusičnanů s plnivem (vláknité látky) a nukleačním činidlem (vybrané anorg. látky) a poté pomocí vybraných experimentálních technik stanovte charakteristické veličiny důležité pro akumulaci tepla.
3. Získané informace a experimentální výsledky zpracujte a předložte formou bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

## Příloha č. 1: **Prohlášení autora**

Prohlašuji:

Práci s názvem .....  
jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za všestrannou pomoc, množství cenných a inspirativních rad, podnětů, doporučení, připomínek a zároveň za velkou trpělivost s obdivuhodnou ochotou při konzultacích poskytnutých ke zpracování této práce.

Zvláště pak chci poděkovat rodině a blízkým za jejich trpělivost a podporu během mého studia na vysoké škole.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MŠMT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se zaměřuje na problematiku akumulace tepelné energie za pomoci anorganických materiálů. V tomhle případě cílí na hydráty anorganických dusičnanů, zkoumá jejich schopnost akumulace tepelné energie ve spojení s fázovým přechodem. Také se zaměřuje a vysvětluje problematiku podchlazení a způsoby jeho redukce. Podchlazení je v praxi nežádoucí a zpravidla ho můžeme pozorovat, pokud dochází při opakované skupenské přeměně. Dále práce uvádí a objasňuje některé metody a způsoby měření akumulovaného tepla, se kterými se můžeme setkat. Experimentální část se soustředí na přípravu směsí hydrátu dusičnanu (hořečnatý, kobaltnatý, nikelnatý) s minerálními vlákny a různými nukleačními činidly za účelem snížení podchlazení. A poté jejich analýzou především pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, následným porovnáním výsledků a nakonec vyhodnocením nejlepších připravených směsí.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Snížení podchlazení, dusičnan hořečnatý hexahydrát, dusičnan nikelnatý hexahydrát, dusičnan kobaltnatý hexahydrát, akumulace tepelné energie, diferenciální skenovací kalorimetrie

## **TITLE**

Suppression of supercooling during accumulation of heat in selected nitrate hydrates

## **ANOTATION**

This bachelor thesis is focusing on a heat accumulation of inorganic materials, mainly on nitrates hydrates and their ability to accumulate a heat by phase change. Moreover, thesis covers the explaining of problem of subcooling and examples of its reduction. Subcooling is undesirable in practice and can be observe especially in repeated cyclic phase changes like crystallisation - melting. In addition, this thesis mentions some methods to measure the accumulated heat. Experimental part is focusing on a preparation of mixtures of nitrate hexahydrates (magnesium, cobalt, nickel) with mineral fibres and nucleation agents to reduce subcooling. Finally, the analysis of prepared samples done mainly by using differential scanning calorimetry is described and the best samples are selected.

## **KEYWORDS**

Reduction of subcooling, magnesium nitrate hexahydrate, nickel nitrate hexahydrate, cobalt nitrate hexahydrate, accumulation of heat, differential scanning calorimetry

## Obsah

Úvod.....	9
1. Teoretická část .....	10
1.1. Využití tepelné energie .....	10
1.2. Akumulace tepelné energie .....	11
1.2.1. Akumulace citelného tepla.....	11
1.2.2. Akumulace latentního tepla.....	12
1.3. Tepelně akumulční materiály za pomoci změny skupenství.....	13
1.4. Fyzikální požadavky na PCM.....	14
1.5. Chemické vlastnosti .....	16
1.6. Ekonomické vlastnosti .....	16
1.7. Rozdělení PCM.....	16
1.7.1. Kovy.....	18
1.7.2. Eutektika .....	18
1.7.3. Organické látky .....	19
1.7.4. Parafíny .....	19
1.7.5. Cukerné alkoholy .....	20
1.7.6. Anorganické látky.....	20
1.7.7. Soli .....	21
1.7.8. Hydráty solí.....	21
1.8. Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	24
1.8.1. Dynamický mód.....	26
1.8.2. Krokový mód .....	26
1.9. Tepelná kapacita .....	27
1.10. Efusivita .....	28
2. Experimentální část.....	29
2.1. Instrumentace .....	29
2.1.1. DSC Pyris 1.....	29
2.2.2. Analyzátor tepelné vodivosti TCi .....	30
2.2. Použité látky a chemikálie .....	30
2.3. Příprava a míchání směsí vláken a nukleačních činidel.....	31
2.4. Stanovení změn entalpií, teplot tání a velikosti podchlazení .....	31
2.5. Měření efusivity .....	32
3. Výsledky a diskuse.....	33
3.1. Snížení podchlazení pomocí přídatku minerálních vláken.....	33
3.1.1. Souhrnné výsledky přídatku vláken do MNH.....	36
3.1.3. Souhrnné výsledky přídatku vláken do NiNH a CoNH .....	36

3.1.2. Porovnání MNH s CoNH a NiNH ve směsích s vlákny .....	37
3.1.4. Problém separace fází .....	38
3.2. Snížení podchlazení pomocí přídavku nukleačních činidel do směsi MNH a vláken .....	39
3.2.1. Souhrnné výsledky MNH směsí s vlákny a nukleačními činidly.....	40
3.3. Vyhodnocení měření efusivity .....	42
Závěr .....	44
Literatura.....	46



## Úvod

V poslední době se svět začíná ohlížet na stránku ekologie, a maximálního využití obnovitelných zdrojů. S tímto tématem taky úzce souvisí snaha o obecně nižší spotřebu energií a maximální využitelnosti této energie.

My se v této práci zaměříme na tepelnou energii a možnosti její využitelnosti a uchování. S teplem jakožto tepelnou energií se setkáváme každý den například, když v zimě potřebujeme co nejefektivněji vytopit dům tak, aby nás to stálo co nejméně peněz. S tímto problémem nám právě mohou pomoci materiály, které jsou schopny při nadbytku teplo akumulovat a později ho využít v náš prospěch.

Jednou z metod, kterou můžeme uchovat energii ve formě tepla a poté ji využít je tepelná akumulace. Tepelně akumulací materiály se v přírodě vyskytují v mnoha různých látkách ať už organického nebo anorganického původu. My se však v této práci zaměříme na hydráty dusičnanů, přesně dusičnan hořečnatý hexahydrát, dusičnan nikelnatý hexahydrát a dusičnan kobaltnatý hexahydrát. Ten budeme zkoumat z hlediska akumulace tepla a také se snažit snížit jeho podchlazení za pomoci různých činidel a anorganických látek.

## 1. Teoretická část

### 1.1. Využití tepelné energie

Až 1/3 energií se v České republice spotřebovává jako teplo, které slouží k vytápění a odvětrávání budov. Z dalších způsobů využití tepla můžeme například uvést ohřívání užitkové vody a různé průmyslové využití tepla, jako jsou ohřevy při různých výroбах, chlazení atd. [1]

Ovšem největší procento nízkoenergetického tepla se využívá právě v souvislosti s uchováváním neboli akumulací tepla v budovách. Za účelem snižování energetické náročnosti. Principem akumulčních materiálů je absorpce tepla v období přebytku, jako je třeba den, a poté jeho přenesení (vyzáření) v období nedostatku, jako je třeba noc. Tímto způsobem lze docílit velmi značných energetických úspor. Ovšem akumulaci lze právě využít i ke chlazení, kdy místo tepla akumulujeme chlad, který se také využívá, když je jeho nedostatek. [1]

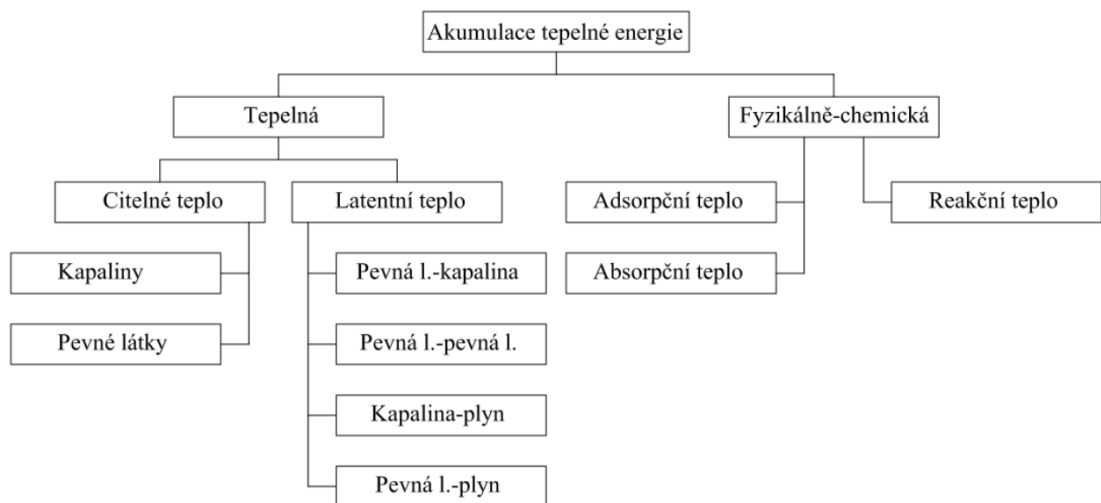


Obrázek 1: Ukázka aplikace termoakumulačních směsí pro samochladící stropy budov [2]

Typů teplotních akumulátorů je nespočetné množství, můžeme si je představit jako různé nádoby s výplněmi z akumulčních materiálů. Různé stavební konstrukce s akumulční povrchovou úpravou, různé příměsi do stavebních materiálů a tak dále. [1]

## 1.2. Akumulace tepelné energie

Tepelná energie se především akumuluje v izolovaných kapalných nebo pevných látkách a sloučeninách. Na obrázku 1 můžeme vidět základní rozdělení metod skladování tepelné energie, které lze rozdělit na fyzikální a chemické procesy. [3]



Obrázek 2: Rozdělení způsobů uchování tepelné energie [3]

### 1.2.1. Akumulace citelného tepla

Látka nebo sloučenina, určená k akumulaci citelného tepla, se zahřívá, aniž by došlo ke změně skupenství. Velikost dodaného tepla se vypočítá jako [4]:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT = m \cdot c \cdot \Delta T,$$

Kde akumulovaná energie (teplo)  $Q$  přímo závisí na hmotnosti ohřívané látky  $m$ , a dále také na hodnotě měrné tepelné kapacity  $c$  a na  $\Delta T$ , což vyjadřuje rozdíl počáteční a konečné teploty naší sledované látky.

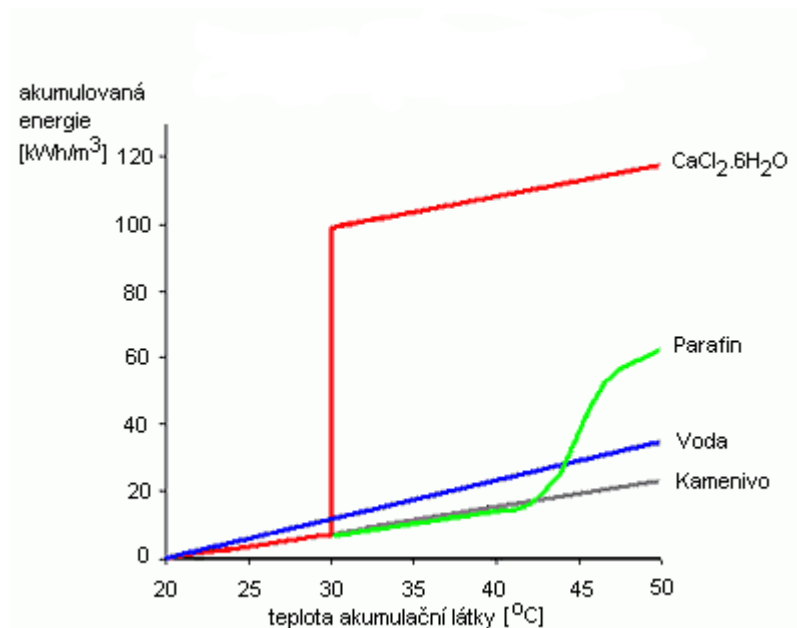
Nejlépe využitelné látky pro akumulaci citelného tepla jsou ty, které mají měrnou tepelnou kapacitu co největší. Ve velkém množství případů se nejčastěji využívá k akumulaci citelného tepla obyčejná voda, která má tepelnou kapacitu ca. 4,2 kJ/ (kg K) kvůli svým příznivým cenovým nákladům a ideálním fyzikálními vlastnostem. Ovšem dají se samozřejmě použít i jiné látky, ale jak už bylo zmíněno, je potřeba vzít v potaz pořizovací náklady a chemické, případně fyzikální vlastnosti. Příklady látek, které lze běžně použít do zásobníků pro akumulaci citelného tepla jsou uvedeny v tabulce 1. [4]

Tabulka 1: Charakteristiky vybraných materiálů pro uchování citelného tepla. [5]

Materiál	Teplota použitelnosti [°C]	Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	Tepelná kapacita [J/(kg K)]
Kámen	20	2560	879
Cihla	20	1600	840
Beton	20	1900-2300	880
Voda	0-100	1000	4190
Motorový olej	do 160	888	1880
Etanol	do 78	790	2400
Isotunaol	do 100	808	3000

### 1.2.2. Akumulace latentního tepla

Pro akumulaci energie se dá využít jakéhokoliv fázového přechodu, v praxi se nejčastěji setkáme s fázovými změnami jako je tání nebo tuhnutí. Látky a sloučeniny, které při svém fázovém přechodu akumulují teplo nazýváme Phase Change Materials (materiály s fázovým přechodem (PCM)). PCM se zahřívá nebo chladí stejně jako při akumulaci citelného tepla, ale na rozdíl od citelného tepla se mění také fáze naší látky. V tomto případě tedy akumulujeme latentní i citelné teplo. Množství energie, které je za potřeby ke skupenské změně dané látky označujeme jako latentní teplo. [6]



Obrázek 3: Akumulace latentního a citelného tepla u různých látek [7]

Na obrázku 3 můžeme právě vidět, jaké množství latentního tepla absorbuje hexahydrát chloridu vápenatého při své fázové změně oproti ostatním látkám, které v průběhu sledovaných teplot přijímají pouze citelné teplo (voda, kamenivo).

Celkové množství tepla uloženého v PCM, můžeme vypočítat dle vztahu [8]:

$$Q = \int_{T_1}^{T_{sk}} m \cdot c_p \cdot dT + m \cdot l + \int_{T_{sk}}^{T_2} m \cdot c_p \cdot dT = m \cdot c_{sp} \cdot (T_{sk} - T_1) + l \cdot m + m \cdot c_{lp} \cdot (T_2 - T_{sk}),$$

$c_{sp}$  měrná tepelná kapacita tuhé fáze,  $c_{lp}$  měrná tepelná kapacita kapalné fáze,  $l$  příspěvek změny entalpie,  $T_{sk}$  značí teplotu tání,  $T_1$  počáteční teplotu PCM a  $T_2$  konečnou teplotu.

### 1.3. Tepelně akumulací materiály za pomoci změny skupenství

PCMs jsou látky, které se využívají k ukládání citelné i latentní energie. Ovšem u PCM je velká složka absorbovaného tepla právě ve formě latentního, protože u těchto látek dochází v průběhu ohřevu, nebo chladnutí, ke změně skupenství. Značnou výhodou schopnosti akumulovat velké množství latentního tepla je to, že tato akumulace probíhá při dané teplotě (teplot tání) a následné vyzáření tepla probíhá ideálně také při stejné teplotě (teplota krystalizace). Takže můžeme velmi selektivně vybírat látky pro různé situace a potřeby, protože každá látka má svůj fázový přechod při jiné teplotě. Tím pádem si můžeme zvolit látku

k akumulaci podle toho, při jaké teplotě chceme energii akumulovat. Záleží tedy pouze na výběru našich parametrů pro užití. [9]

## 1.4. Fyzikální požadavky na PCM

### Teplota fázové změny

$T_f$  – teplota fázové přeměny PCM je jeden z hlavních parametrů které sledujeme. Teplota tání a krystalizace nám určuje možnost využití PCM v praxi a jejich selektivitu. [9]

### Změna entalpie

Změna entalpie  $\Delta H$  při fázové změně látky určuje, jaké množství energie je schopen materiál akumulovat. Čím větší je  $\Delta H$ , tím je to lepší. V praxi se snažíme využívat pouze ty PCM, které mají tuto hodnotu nejvyšší, abychom mohli akumulovat co nejvíce energie do co nejmenšího množství PCM. [9]

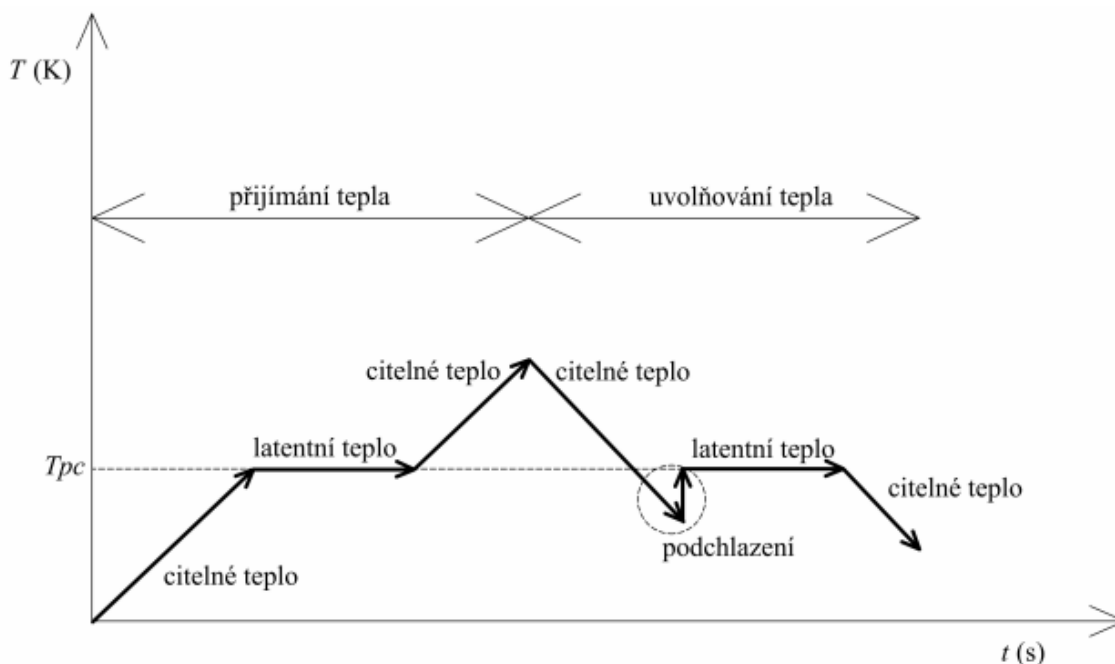
### Počet cyklů fázové přeměny

Počet cyklů fázové přeměny nám obecně určuje akumulaci stálost našeho PCM, což znamená, kolikrát ho můžeme podrobit vlastnímu fázovému přechodu bez toho, aniž by nám klesala účinnost nebo by nám nějak jinak degradoval. Obecně u akumulace energie hledíme na to, aby byla naše látka co nejstabilnější a vydržela absolvovat co nejvíce fázových přechodů bez změny svých fyzikálních vlastností. [9]

### Podchlazení

Podchlazení je stav látky, při kterém je roztavení látka ochlazena pod teplotu tuhnutí, ale nedochází k samovolné krystalizaci. Můžeme ji pozorovat v Obrázku 4. Tato vlastnost komplikuje vyzařování tepelné energie a musí se s ní počítat. Na druhou stranu se dá využít k dosažení nulových ztrát při skladování tepelné energie. [9]

Při výběru PCM k použití v praxi hledíme na to, aby podchlazení bylo co nejmenší tedy, aby rozdíl teploty tání a následné teploty tuhnutí (krystalizace) byly možná v co nejmenším rozsahu. [9]



Obrázek 4: Schéma změny teploty při ohřívání a chlazení PCM [10]

### Tepelná vodivost

Tepelná vodivost ovlivňuje rychlost, kterou se zásobník nabíjí /vybíjí. Většinou je u PCM požadována vysoká hodnota tepelné vodivosti proto, aby náš zásobník nakumuloval co nejvíce energie v nejkratším časovém rozsahu a poté, když je potřeba, tak aby ji vyzářil. [9]

### Hustota

Také hustota je spojena se schopností materiálu akumulovat teplo. Většinou platí, že čím má materiál větší hustotu, tím víc tepla dokáže akumulovat a tím méně místa při tom zabere. Avšak hustější materiály z pravidla mívají i vyšší hmotnost pro daný objem a s tím souvisí náročnější manipulace. [9]

### Změna objemu, tlak tvořících se par PCM

Materiál je v tepelném zásobníku z velké většiny zapouzdřen, proto je žádoucí, aby změna objemu v rozmezí teplot použitelnosti byla co nejmenší, stejně tak tlak par při maximální teplotě. [9]

## **1.5. Chemické vlastnosti**

### Chemická stálost a odolnost

Vybíráme takové látky, které nijak chemicky neinteragují s ostatními materiály, se kterými pak mohou přijít do styku.

### Toxicita

V případě úniku musí být látka netoxická a nesmí ohrožovat životní prostředí. Pokud možno lehce zlikvidovatelná.

## **1.6. Ekonomické vlastnosti**

### Cena

Nízká finanční náročnost je také výhodou, protože se pak dají PCMs mnohem lehčeji integrovat i do běžných materiálů.

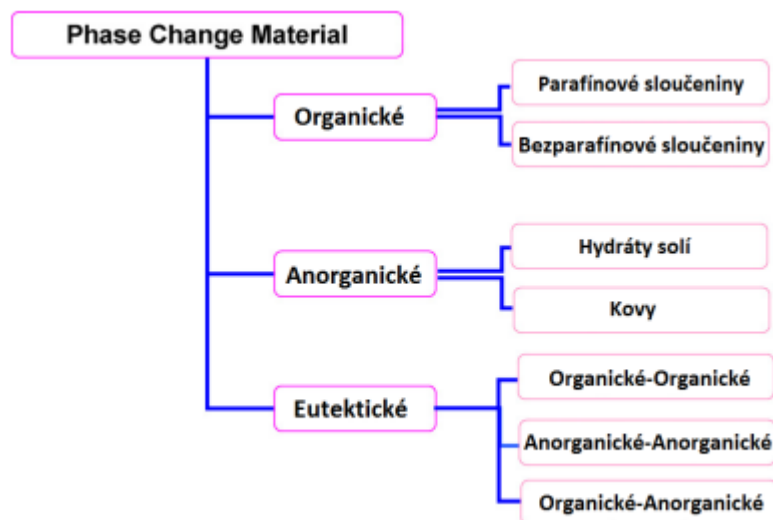
### Obnova / Recyklace

V moderním době se hodně hledí na ekologii a obnovitelné zdroje, takže problematika se samozřejmě řeší i u PCM proto jsou upřednostňovány recyklovatelné a obnovitelné látky.

## **1.7. Rozdělení PCM**

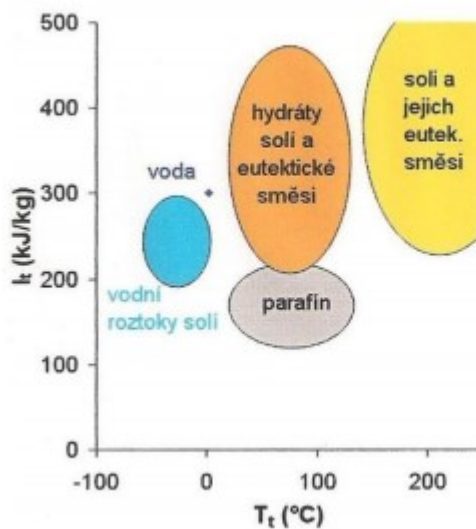
PCMs se základně rozdělují na 3 hlavní skupiny. Mezi tyto hlavní skupiny patří organické látky, anorganické látky a eutektika. Jejich další rozdělení je zobrazeno na obrázku 5. V posledních letech se pro využití testuje nespočetné množství různých látek s ohledem na požadované pracovní teploty, ovšem nejpoužívanějším PCM je stále voda. [11]





Obrázek 5: Rozdělení PCM z hlediska struktury [12]

Různé skupiny materiálů využívané jako PCM mají rozdílné změny entalpie fázových změn, a tedy i různé akumulční schopnosti. Na obrázku 6 jsou zobrazeny hodnoty uchované energie v závislosti na teplotě fázové změny pro často studované skupiny materiálů [13].



Obrázek 6: Teplotní oblasti změny skupenství různých látek a jejich obvyklé hodnoty uchované energie [14]

### 1.7.1. Kovy

Používají se čisté kovy nebo eutektické slitiny kovů s nízkou teplotou tání. Mají velice dobrou tepelnou vodivost, vysokou entalpii tání, nízkou tepelnou kapacitu. Navzdory těmto vlastnostem se však jako PCM moc nevyužívají, je to kvůli jejich vysoké hmotnosti a hustotě. [15]

Tabulka 2: Teplota tání, změna entalpie tání a hustota vybraných kovů používaných jako PCM [15]

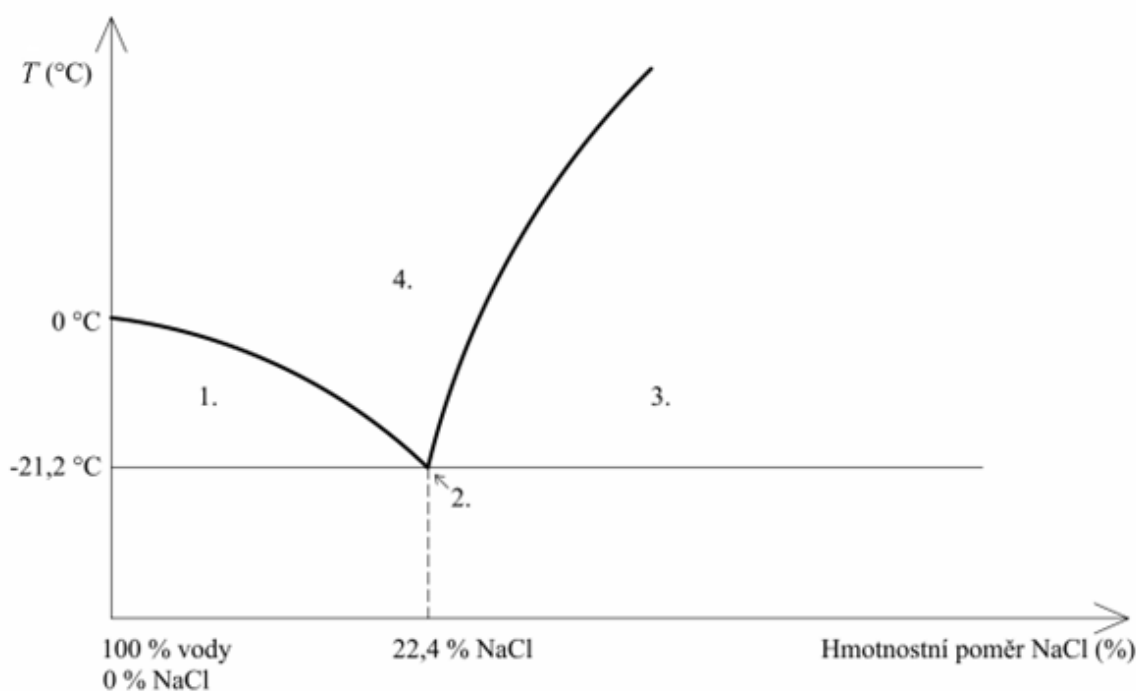
<b>Materiál</b>	<b>Teplota tání (°C)</b>	<b>Entalpie tání (kJ/kg)</b>	<b>Hustota (kg/m<sup>3</sup>)</b>
Gallium	30	80,3	5907 (kapalina) 6095 (pevná látka)
Bi-Pb-Sn-Cd-In (eutektikum)	18	90,9	– –
Bi-Cd-In (eutektikum)	61	25	– –
Bi-Pb-In (eutektikum)	70	29	– –
Bi-In (eutektikum)	72	25	– –
Bi-Pb (eutektikum)	96	–	– –

### 1.7.2. Eutektika

Eutektika jsou tuhé směsi většinou dvou látek, u kterých dochází ke společnému růstu krystalů při tuhnutí. Mezi eutektika patří směsi solí a vody s je teplotou tání nižší než 0°C. Podle toho, kolik soli a kolik vody obsahuje výsledná směs se dále eutektika dělí na čisté eutektikum, směs podeutektickou a směs nadeutektickou. Nejčastěji používané PCM eutektikum je roztok NaCl a vody. [16]

Pro ukázkou můžeme vidět na obrázku 7 fázový diagram NaCl a vody kde příslušné výseky vyjadřují tyto stavy směsi:

1. směs podeutektická – kapalná fáze směsi, ve které se tvoří krystalky vody
2. čisté eutektikum – pevné fáze směsi jsou vzájemně promíchány
3. směs nadeutektická – kapalná fáze směsi, ve které se tvoří krystalky soli
4. kapalná fáze směsi



Obrázek 7: Fázový diagram směsi NaCl + H<sub>2</sub>O [17]

### 1.7.3. Organické látky

U organických látek můžeme pozorovat fázové změny obvykle v rozsahu 0-200 °C, protože při vyšších teplotách mohou být nestabilní. Organické látky na rozdíl od anorganických mají většinou nižší entalpii tání. Organické látky, které jsou využívány jako PCM dělíme na cukerné alkoholy, mastné kyseliny a parafíny. [18]

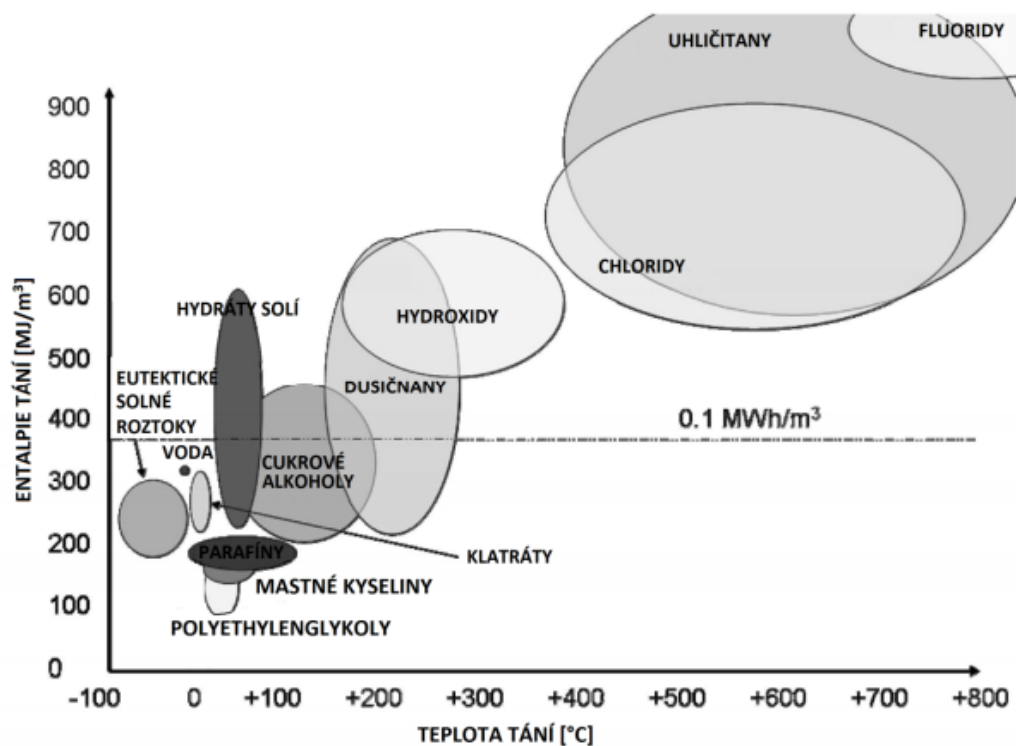
### 1.7.4. Parafíny

Parafíny jsou jedny z nejčastěji využívaných organických PMC. Jejich velkou výhodou je fakt, že se u nich neprojevuje skoro žádné podchlazení. A jejich schopnost akumulace tepla

je také velmi dobrá. Mezi jejich slabiny patří nízká tepelná vodivost a taky vysoká hořlavost. [16]

### 1.7.5. Cukerné alkoholy

Cukerné alkoholy mají poměrně velkou schopnost akumulace tepelné energie, ačkoliv jejich hustota není nijak velká. Jejich schopnost akumulovat latentní teplo se pohybuje v teplotách od 90 °C do 200 °C. Porovnání entalpie tání a teploty tání této skupiny látek s ostatními výše uvedenými materiály je uvedeno na obrázku 8. [16]



Obrázek 8: změna entalpie tání v závislosti na teplotě tání pro vybrané skupiny látek [19]

Jak je z tohoto obrázku vidět, tak některé cukrové alkoholy překračují hranici 0,1 MWh/m³, ale jiné skupiny látek jsou energeticky ještě výkonnější. Jednou z nich jsou dusičnany, které jsou předmětem této bakalářské práce.

### 1.7.6. Anorganické látky

Anorganické látky mají široký rozsah teplot tání a tuhnutí. Oproti organickým látkám mají větší hustotu a vyšší hodnotu entalpie tání vztahenou na jednotku objemu. Dále také a jsou

ekonomicky přístupnější a v mnoha případech mají i lepší tepelnou vodivost. Anorganická PCMs se dále rozlišují na hydráty solí, kovy a soli. [11]

### 1.7.7. Soli

Soli využívané jako PCM mají většinou vysokou teplotu tání, která se pohybuje v hodnotách nad 150 °C, takže jejich použití je dost selektivní. Mají dobrou tepelnou vodivost, avšak jsou dost agresivní a tím pádem velmi často způsobují korozi materiálů se kterými se dostanou do styku. Na rozdíl od hydrátů nedochází při krystalizaci a tání k separaci fází a hodnota podchlazení se pohybuje v rozmezí několika stupňů. Jejich bezpečné využití a cena se silně liší v závislosti na typu soli. [11]

Tabulka 3: Teplota tání, změna entalpie tání a hustota vybraných anorganických solí používaných jako PCM [11]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
LiNO <sub>3</sub>	254	360	1780 (kapalina) 2140 (pevná látka)
NaNO <sub>3</sub>	307	172	1900 (kapalina) 2266 (pevná látka)
KNO <sub>3</sub>	333	266	1890 (kapalina) 1900 (pevná látka)
MgCl <sub>2</sub>	714	452	2140 (kapalina) –
NaCl	801	492	2160 (kapalina) –
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	854	276	2533 (kapalina) –
KF	857	452	2370 (kapalina) –
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	897	236	2290 (kapalina) –

### 1.7.8. Hydráty solí

Hydráty solí jsou krystalické látky skládající se z vody a anorganické soli. Teplota tání hydrátů se pohybuje v rozmezí 5-130 °C. Hydráty lze roztavit buďto na hydrát příslušné soli,

avšak s méně vodami ve vzorci, nebo na jeho bezvodou formu a vodu. Mají relativně vysokou tepelnou vodivost a chemicky jsou velmi stabilní. Ovšem také jako soli mohou způsobit korozi u jiných materiálů. Hlavním problémem hydrátů, které se používají jako PCMs je podchlazení. U některých solí může dosáhnout hodnoty až 80 °C. Další nevýhodou je nesouběžné tání, které může způsobovat fázovou separaci. Mají velkou hustotu skladování tepla vztaženo na jejich hmotnost a objem. V tabulce 4 můžeme vidět charakteristické hodnoty vybraných hydrátů používaných jako PCM. [11]

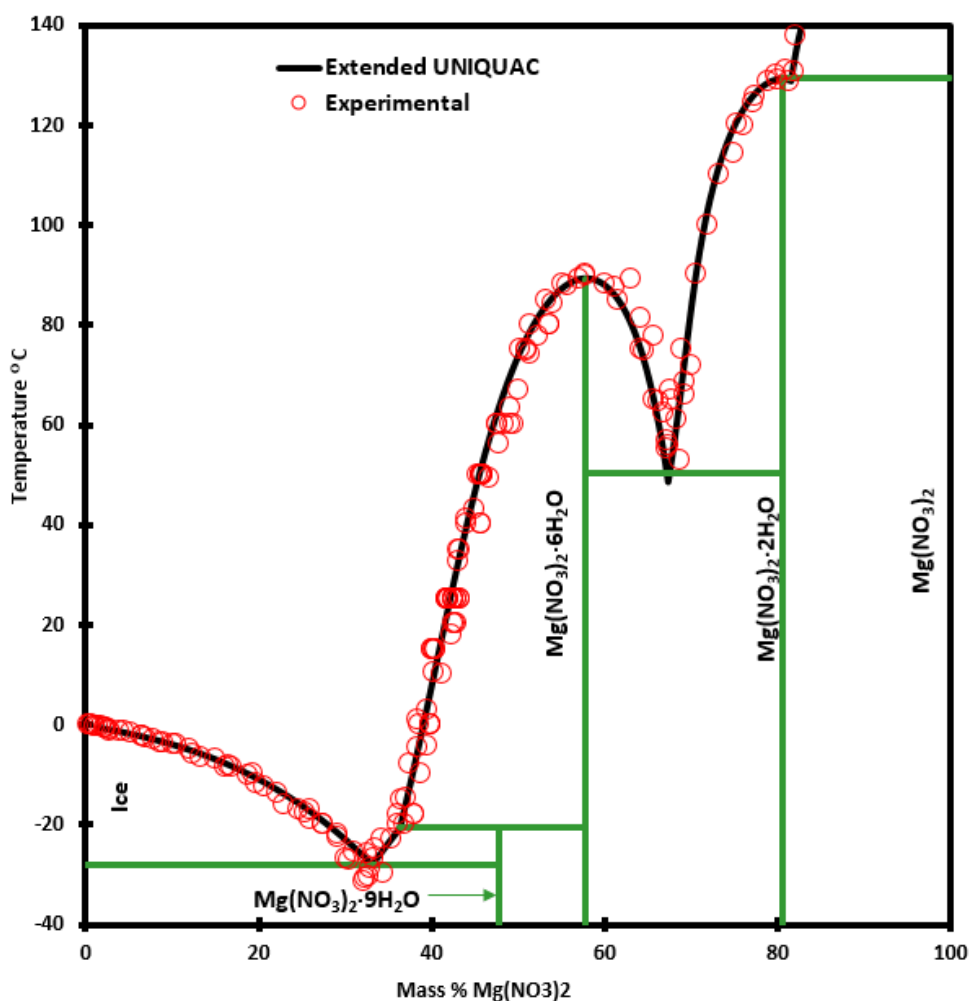
Tabulka 4: Teplota tání, změna entalpie tání a hustota vybraných hydrátů anorganických solí používaných jako PCM [11]

Materiál	Teplota tání (°C)	Entalpie tání (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
LiClO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	8	155	1530 (kapalina) 1720 (pevná látka)
KF·3H <sub>2</sub> O	18,5	231	1447 (kapalina) 1455 (pevná látka)
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	29,30	171, 190	1562 (kapalina) 1710 (pevná látka)
LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	30	296	– –
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32	254	– 1458 (pevná látka)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	35–44	280	1442 (kapalina) 1522 (pevná látka)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	48–55	187, 209	1670 (kapalina) 1750 (pevná látka)
Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O	58	226, 264	1280 (kapalina) 1450 (pevná látka)
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	78	265, 280	1937 (kapalina) 2180 (pevná látka)
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	89, 90	149, 163	1550 (kapalina) 1636 (pevná látka)

### 1.7.8.1. Hexahdrát dusičnanu hořečnatého

V této práci jsem se zabýval sledováním hexahdrátu dusičnanu hořečnatého Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (v další části označen jako MNH z anglického magnesium nitrate hexahydrate) a jeho směsí s jinými látkami. MNH je bílá krystalická látka, která se výborně

rozpouští ve vodě. Často se používá v pyrotechnice a někdy i jako hnojivo. Já však sledoval jeho fyzikálně-chemické vlastnosti k tomu, abych zjistil, jestli by se dal dobře využít jako PCM. Jeho hustota je 1,636 při 25 °C a 1.55 g cm<sup>-3</sup> při 94 °C. Hodnota tepelné vodivosti je 0,490 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> při 95 °C a 0,669 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> při 55,6 °C. Teplota tání je 89 °C a hodnota entalpie tání se pohybuje okolo 149,1 kJ/kg. Avšak problémem je velké podchlazení, které může dosahovat hodnot až 70 °C. Z toho důvodu se ho v experimentální části snažíme potlačit přidávkem různých nukleačních činidel a minerálních vláken. Dusičnan hořečnatý se však vyskytuje i v jiných hydrátových modifikacích, podle toho, při jaké teplotě se nachází. Jeho fázový diagram můžeme vidět na obrázku 9. [20]



Obrázek 9: Fázový diagram dusičnanu hořečnatého s vodou [21]

### 1.7.8.2. Hexahydrát dusičnanu nikelnatého

Pro srovnání jsem využil v prvním případě dusičnan nikelnatý hexahydrát (v další části označen jako NiNH). Dusičnan nikelnatý hexahydrát je zelená krystalická látka, která se velmi

dobře rozpouští ve vodě. Samo o sobě je nehořlavá, ale ve směsi podporuje hoření ostatních látek. Velmi často se používá při průmyslovém pokovování niklem a jako katalyzátor v různých chemických procesech. Jeho bod tání je 56,7 °C a hustota je 2,05 g/cm<sup>3</sup>. [22]

### 1.7.8.3. Hexahydrát dusičnanu kobaltnatého

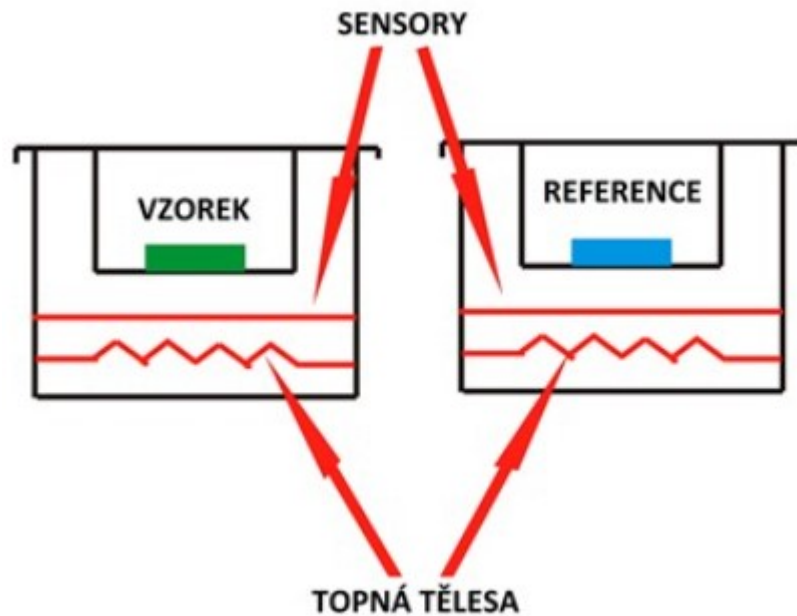
Třetím hydrátem, který jsem si zvolil na základě předchozích výzkumů a prací byl dusičnan kobaltnatý hexahydrát (v další části označen jako CoNH). Hexahydrát dusičnanu kobaltnatého je oranžová krystalická látka, která se velmi dobře rozpouští ve vodě. Jeho využití můžeme najít především v chemické katalýze. Jeho hustota je 2.49 g/cm<sup>3</sup> a taje při teplotě 55°C. [23]

## 1.8. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie, je jednou z metod, která se využívá pro určení tepelné charakteristiky a vlastností různých sloučenin a materiálů. Tahle metoda patří mezi jedny z nejvyužívanějších analytických postupů pro určení charakteristických teplot a množství tepla spojeného s fázovými přechody prvního a druhého druhu, např. tání, krystalizace, změny modifikace. Standartně existují přístroje, které dokážou měřit v rozsahu 20 až 600 °C. [24]

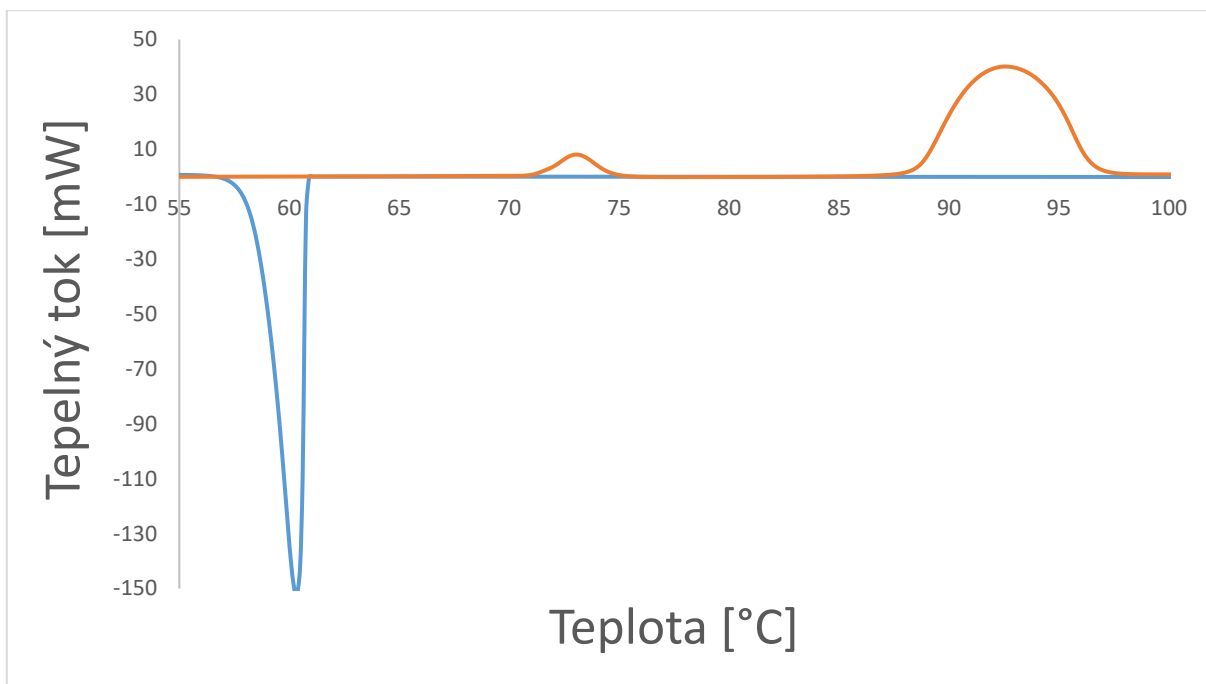
DSC metoda měření spočívá v konstantní rychlosti ohřevu (chlazení) dvou kelímků, jeden kelímek je prázdný (referenční) a druhý obsahuje vzorek, jak můžeme vidět na schématu (obrázek 10). Řídící jednotka se stará o konstantní rychlost ohřevu a chlazení po celou dobu ohřevu nebo chlazení. Rychlost ohřevu nebo chlazení se pohybuje okolo 10 K/min, avšak když bychom potřebovali přesnější měření, tak se rychlost snižuje. Z důvodu, že v měřící píce se nachází jeden prázdný měrný kelímek a druhý obsahuje vzorek, tak se také liší tepelný tok, který proudí do jednotlivých nádob. Jednak z důvodu složení vzorku a také z důvodu průběhu fázových změn. Z toho plyne že měříme rozdíl tepelných toků kelímku se vzorkem oproti referenčnímu prázdnému kelímku. Tento údaj zpravidla vynásíme proti teplotě nebo čase (při konstantní teplotě). Ukázka získané křivky je uvedena na obrázku 10. [24]





Obrázek 10: Schéma DSC [25]

K měření se používají vzorky o velmi malých hmotnostech v rozmezí 1 až 100mg, vzorky jsou pak umístěny do keramických nebo kovových kelímků, aby byl zajištěn dobrý kontakt s topným tělískem a teplotními čidly. Pro teploty do 600 °C jsou obvykle používány hliníkové kelímky. K odečtu tepelné odezvy vlastního přístroje se obvykle provede měření základní linie (baseline) tak, že se použije prázdný kelímek a spustí se stejný teplotní program, jaký bude použit pro vzorek. Následně se pak od měření vzorku odečte měření základní linie a takto získaná data jsou vyhodnocena – ukázkou DSC křivky pro hexahydrát dusičnanu hořečnatého můžeme vidět na obrázku 11. Pro správnou funkčnost přístroje je potřeba DSC kalibrovat, kalibruje se teplota a změna entalpie vyhodnocená z plochy získaných píků. [24]



Obrázek 11: Ukázka DSC křivky hexahydrátu dusičnanu hořečnatého

### 1.8.1. Dynamický mód

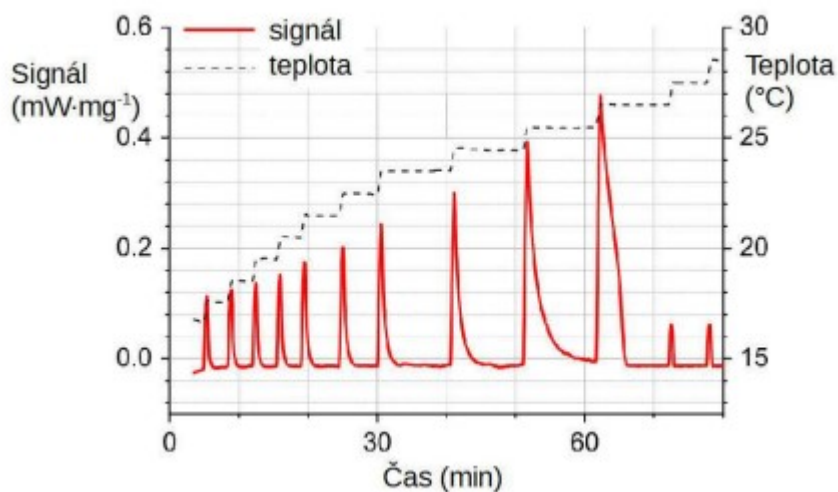
Je nejpoužívanější měřicí program pro DSC, kde rychlost ohřevu anebo chlazení je konstantní. Interval teploty rychlosti ohřevu se obvykle pohybuje od  $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  do  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Výsledný záznam závisí na probíhajících fázových změnách ve vzorku, jako je např. tání při ohřevu a krystalizace při chlazení na obrázku 11. Kromě sledování fázových změn lze také stanovit hodnotu tepelné kapacity látky. Pro toto stanovení se používá třech měření se stejným ohřevem, ale s rozdílnými vzorky (prázdný kelímeček, referenční vzorek a kelímeček s měřeným vzorkem). Pomocí vzorce níže pak můžeme vypočítat tepelnou kapacitu měřeného vzorku. [24]

$$c_{(p, \text{měřený vzorek})}(T) = c_{(p, \text{referenční vzorek})} \cdot \left[ \frac{U_{(\text{měřený vzorek})} - U_{(\text{prázdný})}}{U_{(\text{referenční vzorek})} - U_{(\text{prázdný})}} \right] (T) \cdot \frac{m_{(\text{měřený vzorek})}}{m_{(\text{referenční vzorek})}}$$

### 1.8.2. Krokový mód

V tomto nastavení je vzorek postupně zahříván nebo chlazen v jednotlivých časových intervalech, jak můžeme vidět na obrázku 12. Většinou jde o kratší měření, kde se vzorek zahřeje nebo schladí a poté následuje časový interval kde neprobíhá žádná tepelná změna. Po chvíli, až se teplota vzorku vrátí na výchozí teplotu, následuje další teplotní impuls. Obsah

jednotlivých píků je přímo úměrný množství tepla, které vzorek absorboval při daném kroku. Značná výhoda tohoto postupu oproti měření v dynamickém módu je to, že odchylka měření teploty vzorků je určena a ohraničena velikostí přírůstků daných kroků. [26]



Obrázek 12: Krokový mód DSC [26]

## 1.9. Tepelná kapacita

Tepelná kapacita ( $C_p$ ) nám udává množství tepla, které je potřeba aby se zvýšila teplota našeho vzorku 1 K. Tepelnou kapacitu můžeme vyjádřit pomocí tepelného toku  $\dot{Q}$  a rychlosti ohřevu. Tepelný tok je množství tepla dodaného za čas. [24]

$$\dot{Q} = \frac{\text{teplo}}{\text{čas}} = \frac{Q}{t},$$

Rychlost ohřevu můžeme vyjádřit jako:

$$\text{Rychlost ohřevu} = \frac{\Delta T}{t}.$$

Spojením těchto dvou vztahů můžeme vyjádřit tepelnou kapacitu jako.

$$C_p = \frac{\frac{Q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{Q}{\Delta T}$$

## 1.10. Efusivita

V experimentální části jsme se u některých směsí zabývali měřením ještě jednoho parametru, a to je efusivita. Efusivita je veličina, která nám určuje míru rychlosti, jakou dokáže náš materiál absorbovat teplo. Což je také důležitá vlastnost u PCM. [27]

Efusivita se vypočítá jako:

$$e = \sqrt{k \cdot \rho c_p}$$

Kde  $k$  je tepelná vodivost,  $c_p$  je tepelná kapacita a  $\rho$  je hustota naší látky. Jednotkou je pak  $[W/s^{1/2} \cdot m^2 \cdot K]$ . [27] V této práci byla efuzivita přímo měřenou veličinou.

## 2. Experimentální část

### 2.1. Instrumentace

#### 2.1.1. DSC Pyris 1

K měření jsme používali diferenciální skenovací kalorimetr DSC Pyris 1 (Perkin-Elmer, USA).

Specifikace tohoto přístroje jsou následující:

Maximální a minimální rozsah teplot pro měření s intracoolerem:  $-60\text{ °C}$  až  $730\text{ °C}$

Přesnost měření:  $\pm 0,1\text{ °C}$

Hmotnost: 28 kg

Fotografii používaného přístroje můžeme vidět na obrázku 12. [28]



Obrázek 13: DSC Pyris 1 s intracoolerem [28]

#### Kalibrace přístroje

Kalibrace přístroje se provádí před každým měřením. Pro kalibraci přístroje se využívají čisté kovy jako třeba Sn, Pb, Zn, In a měří se jejich teplota tání a entalpické změny a to u

každého z kovů. Kalibrace se provádí obvykle rychlostí ohřevu 10 K/min. Získané hodnoty teploty tání a entalpie tání se porovnají s tabelovanými hodnotami přímo v softwaru přístroje, který si nastaví vnitřní kalibrační konstantu.

### 2.2.2. Analyzátor tepelné vodivosti TCI

K měření efusivity jsme použili analyzátor tepelné vodivosti – C-Therm technologies, model TCI, který můžeme vidět na obrázku 14.

Specifikace:

- měřicí rozsah 0,01 – 10 W/mK
- teplota vzorku -50 až 200 °C
- měření vzorků v podobě pevných látek, kapalin, prášků, vláken. [29]



Obrázek 14: Analyzátor tepelné vodivosti – C-Therm technologies, model TCI [29]

## 2.2. Použité látky a chemikálie

Dusičnan hořečnatý hexahydrát (Penta, čistota  $\geq 98$  %), dusičnan kobaltnatý hexahydrát (Sigma – Aldrich, čistota 99,0 %), dusičnan nikelnatý hexahydrát (Penta, čistota 99,0 %) oxid hořečnatý (Penta, čistota  $\geq 98$  %), grafit (Jinkuancheng Carbon, čistota 98 %), hydroxid hořečnatý (Sigma-Aldrich, čistota  $\geq 99$  %), oxid barnatý (Aldrich, čistota 97 %), hydroxid barnatý oktahydrát (Lachner, čistota  $\geq 98$  %), hydroxid strontnatý (Penta, čistota 99,0 %). Dále byly použity minerální vlákna: MS 650, W180, lapinus granulate, 104Q, BX9, MS603 všechna od firmy (ROCKWOOL B.V., Nizozemsko).

### 2.3. Příprava a míchání směsí vláken a nukleačních činidel

Prvním krokem přípravy bylo namíchat směs hexahydrátu dusičnanu hořečnatého s minerálními vlákny. Do skleněné nádoby bylo naváženo 5 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (MNH), poté k němu bylo přidáno 20  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Takto připravená směs byla umístěna do lázně se silikonovým olejem, kde byla temperována při teplotě tání (89 °C). Zhruba po 20 minutách temperace celý vzorek roztál do své tekuté podoby. Jakmile vzorek dosáhl tekutého stavu, bylo přidáno 1 hm% zvoleného minerálního vlákna a poté byla směs důkladně promíchána. Po dosažení homogenního stavu byla směs ochlazená na laboratorní teplotu za pomoci proudu vody a tímto bylo dosaženo opět krystalického stavu. Jako poslední krok bylo vysušení získané směsi při laboratorní teplotě a její uskladnění při laboratorní teplotě v uzavřených skleněných lahvičkách pro další analýzu. Podobně byly připraveny i směsi hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a nikelnatého, které byly temperovány při teplotách 55 °C pro dusičnan kobaltnatý a 56,5 °C pro dusičnan nikelnatý.

V případě MNH byly připraveny i směsi s nukleačními činidly. Druhý krok přípravy tedy byl přídavek nukleačního činidla do naší směsi  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a minerálního vlákna. Jako nukleační činidla byly použity tyto látky: oxid hořečnatý, grafit, hydroxid hořečnatý, oxid barnatý, hydroxid barnatý oktahydrát. Vzaly se 3 g směsi MNH s vláknem, které se nejprve rozetřely v achátové misce a následně do něj bylo přidáno 1 hm% příslušného nukleačního činidla. Celá směs poté byla důkladně promíchána a uskladněna a později podrobena analýze.

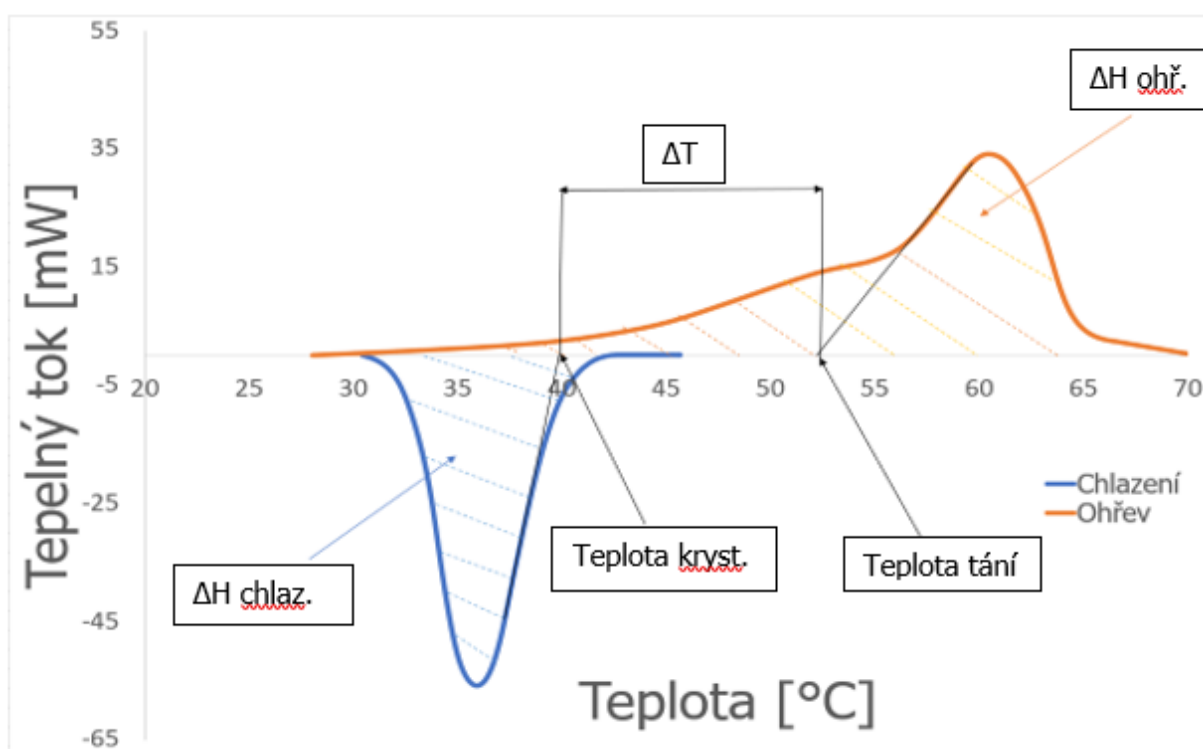
### 2.4. Stanovení změn entalpií, teplot tání a velikosti podchlazení

Změny entalpie tání i krystalizace, stejně tak jako příslušné teploty sledovaných fázových změn a vyhodnocení velikosti podchlazení bylo provedeno pomocí DSC Pyris 1 s intracoolerem. Nastavení teplotního rozmezí jednotlivých experimentů bylo od -0 °C do 110 °C pro MNH, -20 až 80 °C pro NiNH a ro samé pro CoNH. Rychlost ohřevu a chlazení 10 K  $\text{min}^{-1}$ , atmosféra dusíku s průtokem 20 ml  $\text{min}^{-1}$ . Vzorek byl navážen do tlakového hliníkového kelímku, který byl uzavřen víčkem tak, aby nedocházelo ke ztrátám hydrátové vody. Měření pokaždé zahrnovalo 5 opakovacích cyklů (1 cyklus = ohřev + chlazení).

Přístroj byl kalibrován pomocí tání čistých kovů (In, Zn). Pro sledování teplotních změn pouze vzorku byla od vlastního měření vždy odečtena základní linie přístroje (tj. měření se stejným teplotním programem jako má vzorek, ale s prázdným kelímkem). Do kelímku byla

navážena předem připravená směs nukleačního činidla a hydrátu o hmotnosti kolem 10–15 mg. Poté byl kelímek uzavřen a vložen do měřicí části kalorimetru, kde byl analyzován. Po analýze byl vzorek vyjmut z přístroje a archivován pro případná další měření.

Získané křivky závislosti tepelného toku na teplotě byly analyzovány, kde z plochy píků byla určena změna entalpie tání a krystalizace a byly odečteny hodnoty teploty tání a krystalizace (z prodloužení náběhové hrany píku) a následně vyhodnocen jejich rozdíl, což je hodnota podchlazení ( $\Delta T$ ). Příklad a vyhodnocení kalorimetrické křivky ohřevu a chlazení vzorku můžeme vidět na obrázku 15.



Obrázek 15: Ukázka vyhodnocení DSC křivky

## 2.5. Měření efusivity

Efusivita byla měřena pomocí přístroje TCI firmy C-Therm technologies. Analyzovaný vzorek byl nejprve nadrcen na jemný prášek, abychom odstranili co nejvíce vzduchu a zajistili dobrý kontakt mezi vzorkem a senzorem a poté byl umístěn na čidlo přístroje. Následně byla v přístroji spuštěna analýza a po měření byla odečtena hodnota efusivity, která je přímo měřenou veličinou.



### 3. Výsledky a diskuse

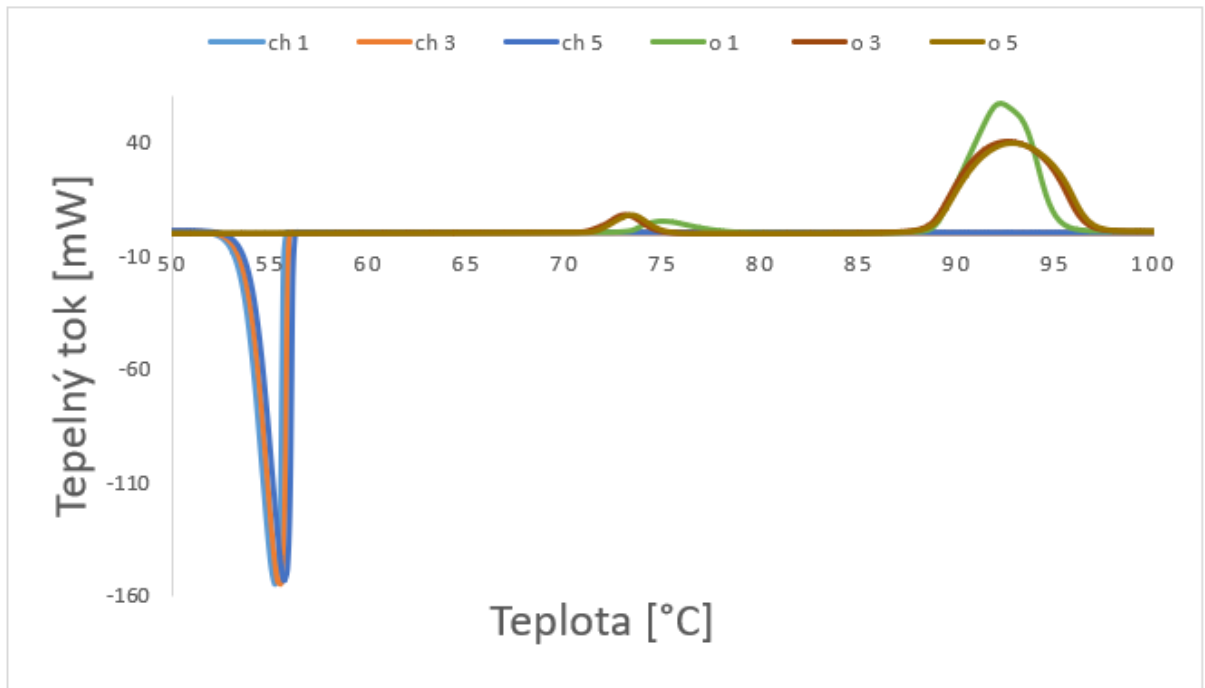
Cílem této bakalářské práce byla snaha o snížení podchlazení a zvýšení stability při fázovém přechodu látek  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pomocí přídavku minerálních vláken. Po předchozích výzkumech a měřeních [18] byl jako další způsob redukce podchlazení zvolen přídavek nukleačních činidel do již namíchaných směsí MNH s vlákny. Jelikož se pro praktické využití hledají většinou ty PCM, které mají hodnotu podchlazení co nejnižší. Avšak přidáním nukleačního činidla nebo minerálního vlákna se nám také změnili ostatní důležité parametry pro PCM jako jsou hodnoty entalpií chlazení a ohřevu. Tyto veličiny nám určují, kolik tepla je náš daný vzorek schopen akumulovat. A tím pádem je pro nás také důležité je porovnat a vyhodnotit.

#### 3.1. Snížení podchlazení pomocí přídavku minerálních vláken

V našem případě jsme se hodnotu podchlazení snažili snížit dvěma způsoby. Jako první způsob jsme zvolili přídavek různých minerálních vláken. Přídavek minerálních vláken není primárně určen k potlačení podchlazení, ale je více motivován snahou k potlačení fázové separace během cyklování, což je také jedním z problémů hydrátů solí.

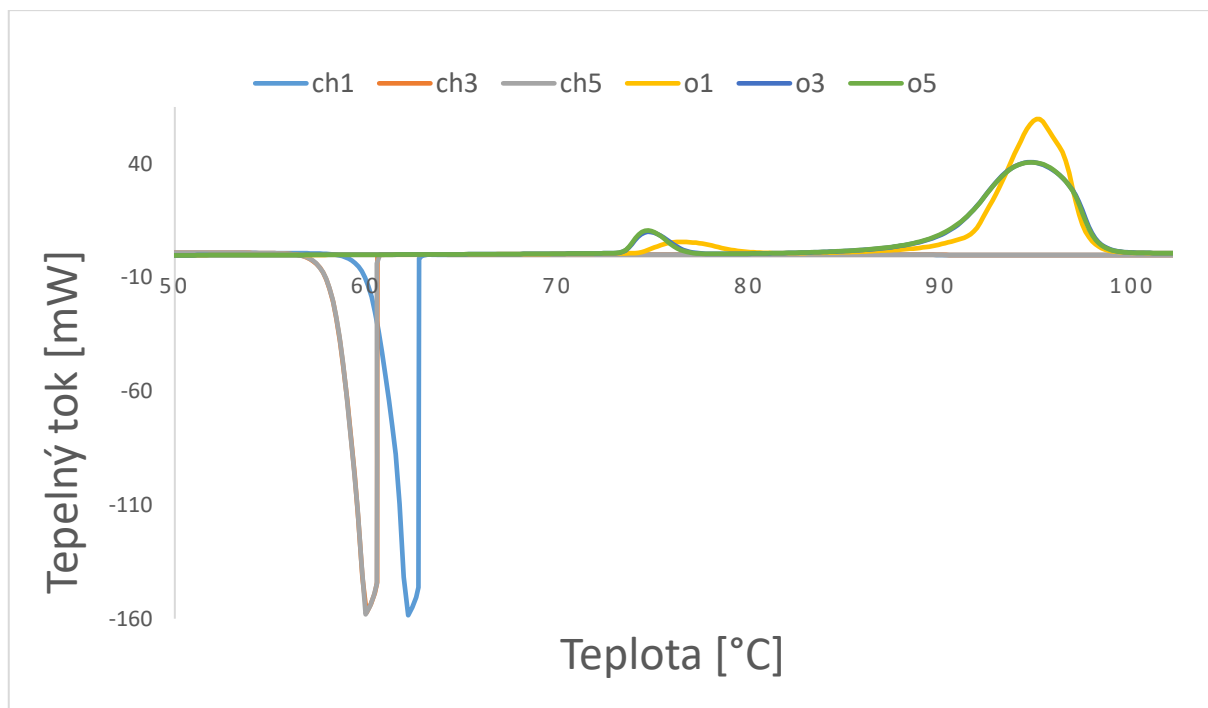
Jak bylo uvedeno v experimentální části, každá směs, případně čistý MNH, CoNH a NiNH pro porovnání, byly podrobeny cyklickému DSC měření – vždy bylo provedeno 5 cyklů.

Na obrázku 16 můžeme vidět DSC křivku ohřevu a chlazení čistého MNH. V případě MNH jsou na DSC křivce, zejména při ohřevu patrné dva efekty – ten první menší při teplotách kolem 70-75 °C je změna modifikace v pevném stavu. Ten druhý, při teplotách kolem 90-95 °C je tání. Při chlazení je většinou (s)-(s) efekt spojen s efektem krystalizace. Můžeme si povšimnout, že na první křivce ohřevu jsou hodnoty tepelného toku v rozmezí tání látky poněkud vyšší. Je to způsobeno tím, že se látka v měrném kelímku ustavuje a přizpůsobuje jeho objemu a přechází z volných krystalů na kompaktní formu. Z tohoto důvodu jsme také při většině měření první hodnotu entalpie tání nezahrnovali do průměrných výsledků. V dalších cyklech ohřevu a chlazení je křivka docela stabilní a její případné změny již nesouvisí se změnou tvaru vzorku.



Obrázek 16: DSC křivka ohřevu a chlazení MNH, kde jsou uvedeny křivky pro první, třetí a pátý cyklus (o označuje ohřev a ch chlazení)

Pro srovnání na obrázku 17 můžeme vidět křivku ohřevu a chlazení již smíchané směsi MNH+1% MS650. Na křivce můžeme vidět, že jako u čistého MNH jsou hodnoty tepelného toku u efektu tání při prvním ohřevu poněkud vyšší. Je to ze stejného důvodu jako u čistého vzorku. Poté můžeme vidět, že hodnoty jsou stabilní. Na rozdíl od MNH se nám u chlazení a efektu krystalizace objevila odchylka při prvním měření a v tomto případě ne ve velikosti hodnot tepelného toku, ale u teploty krystalizace, kdy je značně vyšší než u vzorků po ustálení. Tento jev můžeme také prisuzovat nějakému ustavování vzorku v kelímku. Poté u cyklu 3 a 5 můžeme vidět stabilní průběh. Na obrázku 17 si také můžeme všimnout, jak se nám posunuly teploty vzniků efektů, zejména u chlazení. To znamená, že jsme přidavkem vlákna částečně zredukovali míru podchlazení a zároveň můžeme vidět, že nám nedochází k jevu separace fází jako u obrázku 14. Podobné průběhy jsme mohli pozorovat i u ostatních směsí vláken a solí.



Obrázek 17: DSC křivka ohřevu a chlazení MNH + MS650, kde jsou uvedeny křivky pro první, třetí a pátý cyklus (o označuje ohřev a ch chlazení)

Pro ukázkou můžeme v tabulce 5 a 6 vidět výsledky vyhodnocení jednoho měření (s pěti cykly), kde můžeme vidět teploty krystalizace a tání, ze kterých pak určujeme výslednou hodnotu podchlazení. Dále jsou zde uvedeny také entalpie tání a krystalizace. Jak je vidět z DSC křivek i dat v tabulkách 5 a 6, hodnoty prvního měření se vždy značně liší, proto jsme je nezahrnovali do souhrnných výsledků (průměrných hodnot).

Tabulka 5: Výsledky měření čistého MNH, kde jsou uvedeny teploty tání a krystalizace (T.t., T.kr.) a změna entalpie tání a krystalizace ( $\Delta H_t$  a  $\Delta H_{kr}$ )

MNH	T.t. [°C]	$\Delta H_t$	T.kr. [°C]	$\Delta H_{kr}$
1	88,9	145	55,7	-138
2	88,6	143,3	55,9	-137,8
3	88,6	143,4	55,8	-140,2
4	88,6	142,6	56,0	-142,3
5	88,7	142,7	56,3	-138,1

Tabulka 6: Výsledky měření čistého MNH+1% MS650

MNH+1%MS650	T.t. [°C]	$\Delta H$ t.	T.kr. [°C]	$\Delta H$ kr.
1	91,6	142,9	62,8	-129,8
2	90	142,6	59,8	-126,2
3	90	139,1	60,6	-127,5
4	90	143,1	60,2	-131,2
5	89,9	143,2	60,6	-126,7

### 3.1.1. Souhrnné výsledky přidavku vláken do MNH

Ve výsledné tabulce 7 máme zpracovány hodnoty vyhodnocené z DSC měření u všech vzorků směsí s MNH. Můžeme vidět, že hodnoty podchlazení ( $\Delta T$ ) po přidavku minerálních vláken nějak moc zásadně neklesly. Průměrně přibližně o 10 % poklesu hodnoty podchlazení oproti čistému vzorku. Nejhorší výsledek můžeme pozorovat u vzorku MNH+1%LAPGR, kde hodnota podchlazení neklesla vůbec, zato hodnoty entalpií se snížily, což je nežádoucí. Naopak nejlepším vzorkem byla směs MNH+1%BX9, kde jsme mohli pozorovat nejvyšší hodnotu snížení podchlazení přesně o (4,1°C) a hodnoty entalpií se snížily pouze minimálně, což je také dobré. Mezi další směsi, které si vedou dobře lze uvést MNH+1%MS603 a MNH+1%104Q.

Tabulka 7: Přehled naměřených hodnot podchlazení, teplot tání a teplot krystalizace, změn entalpií tání a krystalizace pro směsi MNH a minerálních vláken.

Vzorek	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ t. [J/g]	$\Delta H$ kr. [J/g]	T.t. [°C]	T.kr. [°C]
MNH	29,5	153,6	139,6	89 ± 0,7	57,4 ± 2,1
MNH+MS603	25,4	149,4	135,3	89,3 ± 0,6	63,7 ± 1,0
MNH+MS650	28,7	142	127,9	90,3 ± 0,1	61,6 ± 0,1
MNH+LAPGR	29,5	141,8	128,7	91,2 ± 0,3	63,2 ± 1,0
MNH+1%BX9	25,3	152,9	139,5	89,4 ± 0,5	63,9 ± 1,1
MNH+1%104Q	26,5	160,7	139,8	90,1 ± 0,6	63,5 ± 0,9
MNH+1%W180	28,4	150,1	132,4	90,7 ± 0,1	62,1 ± 0,2

### 3.1.3. Souhrnné výsledky přidavku vláken do NiNH a CoNH

V tabulce 8 můžeme vidět konečné výsledky všech měření u směsí dusičnanu kobaltnatého hexahydrátu s vlákny. Také můžeme pozorovat, že ani jedno z vláken nezafungovalo a místo redukce podchlazení, se na konec výsledná hodnota ještě zvýšila. Takže jsme tímto krokem podchlazení bohužel nepotlačili. Nejnižší hodnoty jsme dosáhli v případě

vlákna BX9, kde se hodnota pohybovala okolo 24 °C. Hodnoty změn entalpií se průměrně liší v řádech 10 %, ale nejvyšší hodnota byla pozorována u směsi s LAPGR.

Tabulka 8: Výsledky měření dusičnanu kobaltnatého hexahydrátu s vlákny

Vzorek	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ t. [J/g]	$\Delta H$ kr. [J/g]	T.t. [°C]	T.kr. [°C]
<b>CoNH</b>	21	137,5	120,6	54,5±0,1	33,5±2,2
<b>CoNH+1%MS603</b>	30,6	130,4	130,4	55,4±0,1	24,4±3,5
<b>CoNH+1%MS650</b>	33,4	122,5	122,5	54,7±1,5	21,3±2,8
<b>CoNH+1%BX9</b>	24	136,4	136,4	55,6±1,5	31,6±0,9
<b>CoNH+1%w180</b>	31,2	143,6	143,6	54,0±0,9	22, ±2,8
<b>CoNH+1%104Q</b>	28,3	127	127	55,5±2,2	27,2±0,4
<b>CoNH+1%LAPGR</b>	27,8±	147,7	147,7	55,5±0,1	27,7±1,5

V tabulce 9 můžeme vidět souhrnné výsledky u směsí dusičnanu nikelnatého hexahydrátu s vlákny. Potlačení podchlazení také nedopadlo zrovna nejlépe. Pouze u směsí NiNH+1%104Q a NiNH+1%LAPGR se nám podařilo podchlazení potlačit, ale jenom o velmi malou hodnotu. Obecně jsme dosáhli vyšší hodnoty změn entalpií a nižšího podchlazení než u směsi s CoNH. Nejvyšší hodnotu změny entalpie pozorujeme u směsi s vlákny 104Q.

Obecně z výsledků vyplývá, že vlákna u těchto solí napomáhají ke zvýšení pochlazení, místo aby ho snižovaly. Výjimkou jsou pouze dvě výše uvedená vlákna se směsí s NiNH.

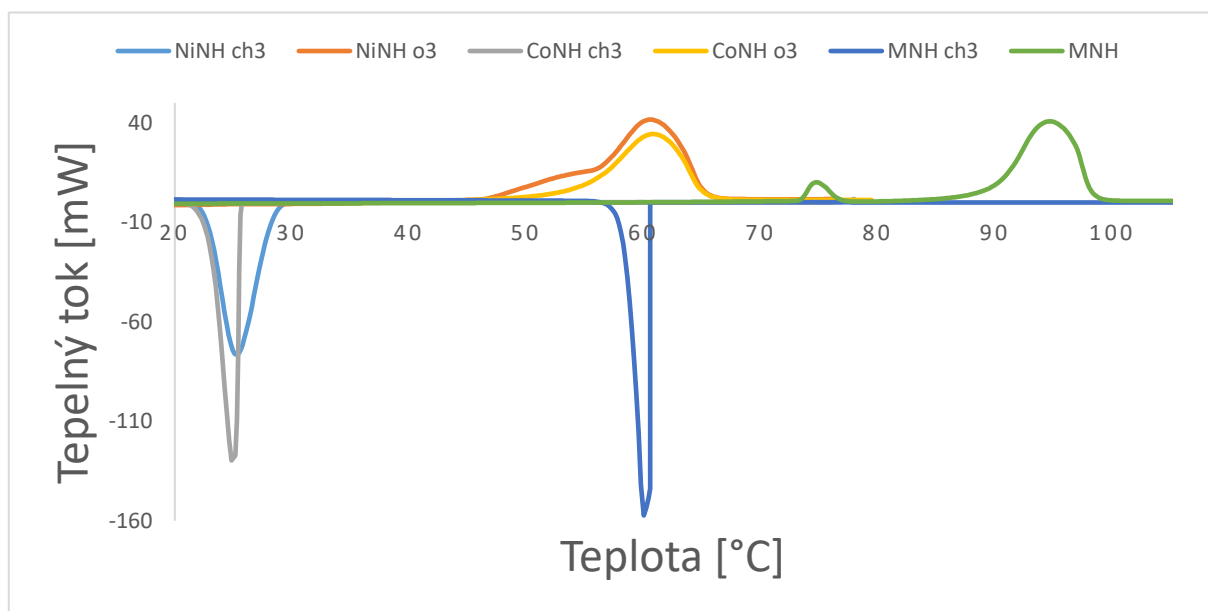
Tabulka 9: Výsledky měření dusičnanu nikelnatého hexahydrátu s vlákny

Vzorek	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ t. [J/g]	$\Delta H$ kr. [J/g]	T.t. [°C]	T.kr. [°C]
<b>NiNH</b>	20,8	154,5	155,8	54,0±0,2	33,2±4,7
<b>NiNH+1%MS603</b>	25,8	140	140	54,6±0,1	28,8±1,4
<b>NiNH+1%MS650</b>	25,5	146,6	146,6	54,4±0,1	28,9±1,6
<b>NiNH+1%BX9</b>	22,5	144	144	55,1±0,1	32,6±1,7
<b>NiNH+1%w180</b>	21,8	141,7	141,7	52,3±0,2	30,5±2,6
<b>NiNH+1%104Q</b>	19,5	156,5	156,5	53,8±0,1	34,3±1,6
<b>NiNH+1%LAPGR</b>	20,2	152,4	152,4	53,6±0,3	33,4±2,0

### 3.1.2. Porovnání MNH s CoNH a NiNH ve směsích s vlákny

Ke srovnání účinnosti vláken na chování hydrátu soli za účelem potlačení problému separace fází jsme vlákna použili i ve směsích s MNH, CoNH a NiNH, jak je popsáno výše.

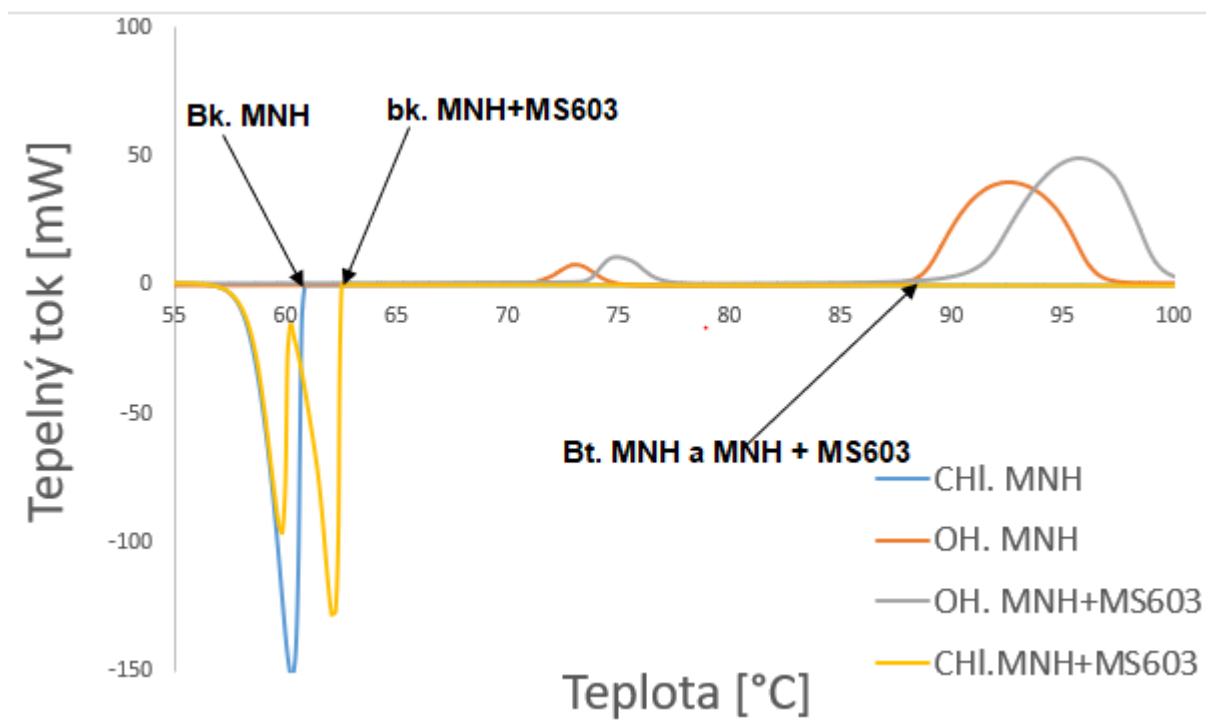
Na obrázku 18 můžeme vidět porovnání křivek dusičnanu hořečnatého, nikelnatého a kobaltnatého hexahydrátu s vláknem MS650. Je vidět, že průběhy efektů jsou podobné, jen probíhají při jiných teplotách a to je charakterizováno teplotou tání příslušné soli. Jeden rozdíl však pozorovat můžeme, a to že u NiNH je efekt krystalizace poměrově širší než u dvou dalších solí. To znamená, že vyzáření tepla při krystalizaci probíhá ve větším rozsahu teplot. Ostatní směsi dusičnanů a vláken se chovaly podobně.



Obrázek 18: DSC křivka ohřevu a chlazení MNH + MS650, NiNH+MS650, CoNH+MS650 pro třetí cyklus

### 3.1.4. Problém separace fází

Jedním z problémů, ke kterému docházelo při našem měření byla separace fází při teplotě tuhnutí (krystalizace), kdy se nám část hydrátu nacházela ve formě směsi s vlákny a část ve své čisté formě. Tento efekt můžeme pozorovat na obrázku 19, kde nám ve směsi v průběhu krystalizace dochází ke vzniku dvou píků tepelného toku (blíže zleva pro čistou fázi MNH a poté pro fázi naší směsi MNH+MS603). Částečně se jedná o oddělení efektu (s)-(s) transformace (na ohřevu je to děj při teplotách kolem 70–75 °C) od krystalizace, ale vzhledem k velikosti plochy je zde právě zastoupena i postupná krystalizace v důsledku separace fází.



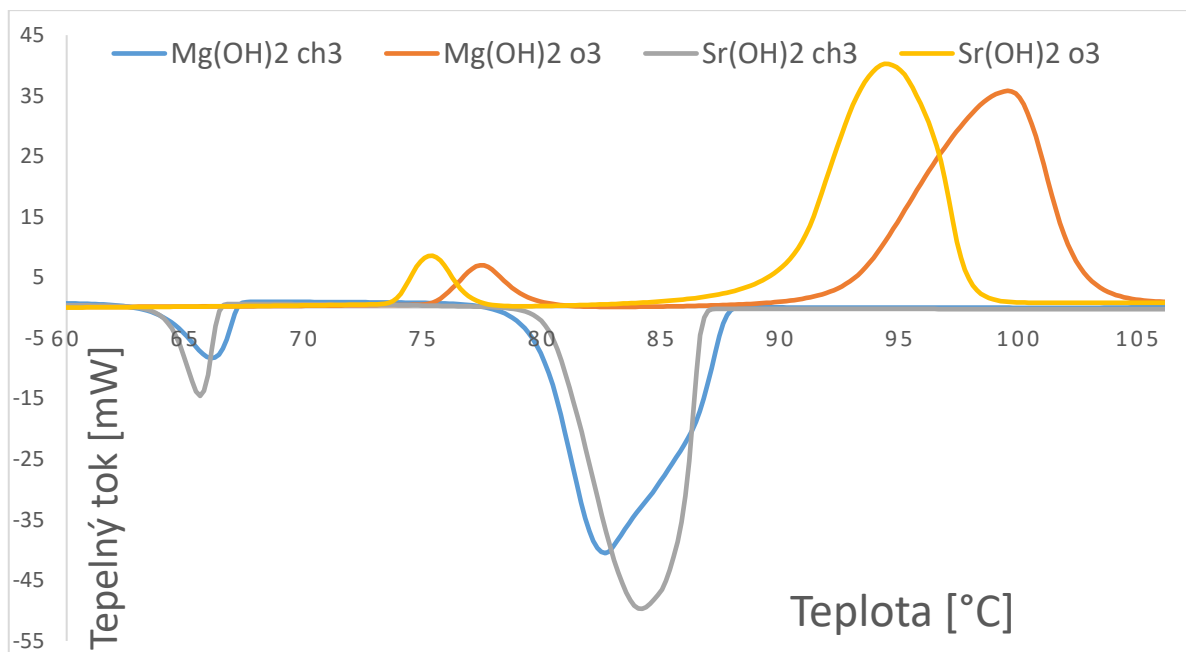
Obrázek 19: Ukázka DSC křivky ohřevu a chlazení pro čistý MNH a MNH+MS603

### 3.2. Snížení podchlazení pomocí přísady nukleačních činidel do směsi MNH a vláken

Druhým způsobem snížení hodnoty podchlazení byl přísadek nukleačních činidel. Přísadek nukleačních činidel do čistého MNH je již popsán v literatuře [18], kde se jako nejlepší činidla pro redukci podchlazení u této látky osvědčili grafit a hydroxid strontnatý.

V našem případě jsme zvolili oxid hořečnatý, grafit, hydroxid hořečnatý, oxid barnatý a hydroxid barnatý oktahydrát jako přísadek do směsi MNH s minerálními vlákny.

Jak můžeme vidět na obrázku 20, tak po přidání nukleačního činidel se oba efekty (krystalizace, tání) posunuly blíže k sobě, což znamená snížení podchlazení. Dále můžeme v obrázku sledovat obecně nižší hodnoty tepelného toku u směsi s  $Mg(OH)_2$  a tím pádem také nižší hodnoty změny entalpie a nižší redukci podchlazení (píky jsou dál od sebe než u  $Sr(OH)_2$ ). Pro srovnání jsem vybral jenom jednu křivku chlazení a ohřevů, a to pro třetí cyklus, protože stejně jako u ostatních vzorků, první cyklus se razantně lišil v hodnotách a chování, takže jsme jej z výsledků vyřadili jako u předchozích měření s vlákny. U měření dalších směsí nedocházelo ke značným výkyvům a chovali se podobně.



Obrázek 20: Srovnání křivky ohřevu a chlazení mezi MNH+1%MS603+1% Mg(OH)<sub>2</sub> a MNH+MS603+1%Sr(OH)<sub>2</sub> pro třetí cyklus

### 3.2.1. Souhrnné výsledky MNH směsí s vlákny a nukleačními činidly

Jako můžeme vidět v tabulce 10 tak v tomhle případě nukleační činidla zafungovala velice dobře a podařilo se nám dosáhnout velmi dobrých výsledků redukce podchlazení. V průměru se redukce podchlazení pohybovala až okolo 25 °C oproti čisté látce což odpovídá zhruba 85% redukce podchlazení což je velmi dobrý výsledek. Avšak nejhorší hodnoty jsme naměřili u směsi MNH+1%w180+1%grafit, kde jsme dosáhli výsledné hodnoty podchlazení 10,3 °C, což odpovídá dvojnásobku než u ostatních testovaných směsí. Ostatní směsi si vedly docela podobně, podchlazení se pohybovalo v průměru mezi 3-5 °C, avšak nejlepším vzorkem byla směs MNH+1%104Q+1%MgO, kde se podařilo dosáhnout hodnoty 2,56 °C. Hodnoty entalpií tání a krystalizace se nějak razantně neměnily, v průměru můžeme mluvit o 10 % úbytku nebo přírůstku podle směsi.



Tabulka 10: Přehled naměřených hodnot podchlazení a entalpií pro směsi MNH a minerálních vláken a nukleačních činidel.

Vzorek	$\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ t. [J/g]	$\Delta H$ kr. [J/g]	T.t. [°C]
<b>MNH</b>	29,5	153,6	139,6	88,6 ± 2,1
<b>MNH+MS603+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	3,6	143	146,7	90,3 ± 0,4
<b>MNH+MS603+1%MgO</b>	4,1	146,8	149,1	90,4 ± 0,5
<b>MNH+MS603+1%Mg(OH)<sub>2</sub></b>	4,9	150,7	149,7	92,7 ± 0,4
<b>MNH+MS603+1%grafit</b>	3,9	164,8	162,6	91,1 ± 0,5
<b>MNH+MS650+1%grafit</b>	4,1	155,4	155,8	90,6 ± 0,7
<b>MNH+MS650+1%Mg(OH)<sub>2</sub></b>	3,2	150,7	151,7	90,5 ± 0,6
<b>MNH+MS650+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	3,8	153,4	155,4	91,2 ± 0,6
<b>MNH+MS650+1%MgO</b>	4,3	153,5	152,1	91,2 ± 0,5
<b>MNH+BX9+1%Mg(OH)<sub>2</sub></b>	3,7	144,3	145,2	91 ± 0,4
<b>MNH+LAPGR+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	4,1	162,5	162,4	91,4 ± 0,4
<b>MNH+104Q+1%Mg(OH)<sub>2</sub></b>	3,9	152,2	152,6	90,9 ± 0,5
<b>MNH+104Q+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	3,7	151	150,5	91,2 ± 0,3
<b>MNH+BX9+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	3,8	156,6	155,2	90,8 ± 0,4
<b>MNH+1%LAPGR+1%MgO</b>	3,3	151,2	153,1	90,7 ± 0,2
<b>MNH+1%104Q+1%MgO</b>	2,6	135,3	138,1	89,6 ± 0,5
<b>MNH+1%BX9+1%MgO</b>	4	149,7	149,6	90,6 ± 0,4
<b>MNH+1%w180+1%MgO</b>	4,8	146	148,5	91 ± 0,4
<b>MNH+1%LAPGR+1%grafit</b>	5,5	157,9	155,9	91,3 ± 0,5
<b>MNH+1%w180+1%Sr(OH)<sub>2</sub></b>	4,4	143,9	144,1	91,2 ± 0,3
<b>MNH+1%104Q+1%grafit</b>	5	162,3	160,4	91,3 ± 0,2
<b>MNH+1%w180+1%grafit</b>	10,3	151,1	152,9	91,2 ± 0,1
<b>MNH+1%BX9+1%grafit</b>	5,9	159,3	158,3	91,1 ± 0,1

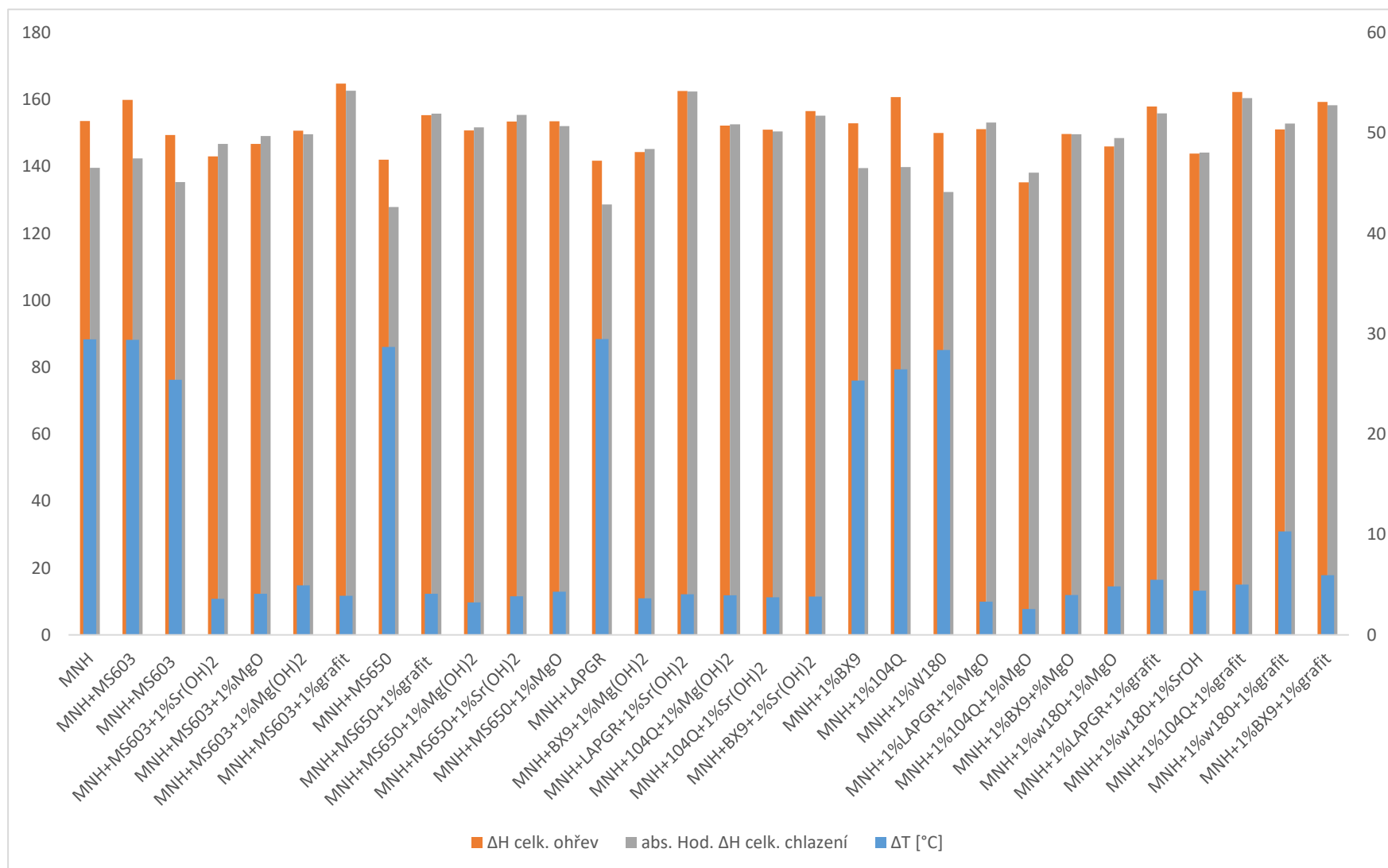
Výsledné grafické zobrazení všech naměřených hodnot můžeme vidět na obrázku 21. Je vidět, že mezi nejlepší směsi můžeme vybrat více adeptů. Když zohledníme velikost podchlazení a velikosti změn entalpií tání a krystalizace, tak můžeme vidět, že nejlépe si vedou směsi MNH+MS603+1%grafit a MNH+LAPGR+1%Sr(OH)<sub>2</sub>, kde dochází k minimálnímu poklesu hodnot změn entalpií a zároveň k výborné redukci podchlazení.

### 3.3. Vyhodnocení měření efusivity

V tabulce 11 můžeme sledovat výsledky měření efusivity pro vytipované směsi MNH a vláken. Nejlepším vzorkem se ukázal MNH+1%104Q. Naopak nejhorší směs byla MNH+1%BX9. Ovšem výrazné rozdíly v efuzivitě patrné nejsou.

Tabulka 11: Výsledky měření efusivity vzorků ve formě prášku

<b>Vzorek</b>	<b>Efusivita [ <math>W/s^{1/2} \cdot m^2 \cdot K</math> ]</b>
<b>MNH+1%W180</b>	175
<b>NMH+1% LAPGR</b>	189
<b>MNH+1%104Q</b>	211
<b>MNH+1%BX9</b>	165



Obrázek 21: Hodnoty podchlazení a změn entalpií MNH směsí s vlákny a nukleačními činidly

## Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou využití hydrátů solí s ohledem na možné využití jako materiálu pro akumulaci tepelné energie. Zejména se zaměřuje na dusičnany, a to dusičnan hořečnatý hexahydrát, dusičnan nikelnatý hexahydrát a dusičnan kobaltnatý hexahydrát.

V teoretické části je stručně popsána problematika akumulace tepelné energie a definovány skupiny látek používané jako PCM, kde také spadají také naše sledované látky. Dále jsou zde shrnuty základní parametry, které by tyto látky měly splňovat, a přiblížili jsme si metody, kterými lze vybrané parametry stanovit.

V experimentální části jsme se snažili ovlivnit hodnotu jednoho z hlavních problémů u hydrátů anorganických solí, a to je vysoká hodnota podchlazení. Podchlazení jsme se pokoušeli ovlivnit přidávkem minerálních vláken. Tato práce je prvním pokusem o charakterizaci hydrátů anorganických solí s přidávkem minerálního vlákna – aplikace minerálního vlákna do PCMs dosud není v literatuře popsána. Z výsledků kalorimetrických měření je zřejmé, že přídavek minerálního vlákna nemá velký vliv na hodnotu podchlazení (v průměru jsme dostávali pouze 10 % pokles podchlazení oproti čisté látce u MNH) a také výrazně neovlivňuje změnu entalpie sledovaných fázových změn. Ke srovnání jsme poté zkoušeli vlákna míchat ještě s NiNH a CoNH. Ovšem u CoNH nedošlo k redukci podchlazení ani v jednom případě a u NiNH pouze ve dvou. Pokud bych měl uvést nejlepší směsi vláken jednotlivých dusičnanů, tak to jsou MNH+1%BX9 a MNH+1%MS603 pro dusičnan hořečnatý hexahydrát, dále NiNH+1%104Q a NiNH+1%LAPGR pro dusičnan nikelnatý hexahydrát a nakonec CoNH+1%104Q a CoNH+1%BX9 pro dusičnan kobaltnatý hexahydrát.

Jako další krok bylo do směsi MNH s minerálními vlákny přidáváno nukleační činidlo. Tento krok se ukázal jako velice účinný k potlačení podchlazení a po přidávku nukleačních činidel jsme dosahovali v průměru až 85 % redukce podchlazení, což už je docela razantní zlepšení. Změny entalpie fázových změn se nějak razantně neměnili, ve výsledcích můžeme pozorovat změny v řádu procent ať už k vyšším hodnotám nebo k nižším, to záleží na druhu směsi.

Nejnižší podchlazení a zároveň velká změna entalpie tání a krystalizace byla sledována pro směsi MNH+MS603+1%grafit a MNH+LAPGR+1%Sr(OH)<sub>2</sub>. Toto jsou tedy nejlepší vzorky vhodné pro akumulaci tepla.

## Literatura

1. *20tbzinfo* [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-tepla/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>
2. *DELTA-COOL* 24. *20tbzinfo* [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/stala-teplota-v-lete-pomoci-technologie-pcm>
3. *Classification of thermal energy storage systems.*: Seasonal Solar Thermal Energy Storage [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/thermal-energy-battery-with-nano-enhanced-pcm/seasonal-solar-thermal-energy-storage>
4. H. Mehling a Luisa F. Cabeza. *Sensible heat*. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer. Germany: Springer, 2008, s. 2-3. ISBN 978-3-540-68556.
5. *Specific Heat Capacity of Materials*. Material Properties [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://material-properties.org/heat-capacity-of-materials/>
6. H. Mehling a Luisa F. Cabeza. *Methods for thermal energy storage*. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer. Germany: Springer, 2008, s. 1. ISBN 978-3-540-68556.
7. *Akumulace latentního tepla*. *20tbzinfo*: Akumulace tepelné energie-fyzikální principy [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-tepla/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>
8. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Sensible heat. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer*. Germany: Springer, 2008, s. 60-61. ISBN 978-3-540-68556.
9. Harald Mehling a Luisa F. Cabeza. *Physical, chemical and economic requirements*. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer. Germany: Springer, 2008, 11,12,13. ISBN 978-3-540-68556.
10. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Physical, chemical and economic requirements*. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer. Germany: Springer, [2008], 11,12,13. ISBN 978-3-540-68556.
11. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Classes of materials*. Heat and cold storage with PCM: Heat and mass transfer. Germany: Springer, 2008, s. 14-40. ISBN
12. Figure 2. Researchgate [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-Phase-change-Materials-PCMs\\_fig2\\_324274438](https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-Phase-change-Materials-PCMs_fig2_324274438)
13. Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A. *Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review*, 2009,2-3.
14. Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A. *Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review*, 2009,4.
15. F. Kuznik. *Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review: A review on phase change materials integrated in building walls*, 2010.
16. A.Sharma,V.V. Tyagi,C.R. Chen,D. Buddhi. *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier, 2009.
17. *Eutektische Legierungen*. Wikipedia [online]. [cit. 2021-6-22]. Dostupné z: <https://de.wikipedia.org/wiki/Eutektikum>
18. *PerkinElmer Pyris 1 DSC Differential Scanning Calorimeter*. American laboratory trading [online]. [cit. 2021-7-1]. Dostupné z:

- [https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/perkinelmer-pyris-1-dsc-differential-scanning-calorimeter\\_9239](https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/perkinelmer-pyris-1-dsc-differential-scanning-calorimeter_9239)
19. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Calsses of materials. Heat and cold storage with PCM: Heath and mass transfer*. Germany: Springer, [2008], s. 14-16. ISBN
  20. P. Honcová, G. Sádovská, R. Pilař. *Využití hexahydrátu dusičnanu hořečnatého pro akumulaci tepelné energie*. Univerzita Pardubice, Katedra anorganické technologie, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, 2016. 38. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář. Univerzita Pardubice.
  21. *The magnesium nitrate – water system. Aqueous solutions* [online]. [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.phasediagram.dk/phase-diagrams-for-binary-salt-solutions/>
  22. *Nickel nitrate*. National library of Medicine: Pubchem [online]. [cit. 2021-7-10]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel-nitrate>
  23. *Cobalt Nitrate*. National library of medicine: PubChem [online]. [cit. 2021-7-14]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cobalt%20dinitrate>
  24. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Differential scanning calorimetry. Heat and cold storage with PCM: Heath and mass transfer*. Germany: Springer, 2008, s. 70-80. ISBN 978-3-540-68556.
  25. *DSC*. Slideplayer [online]. [cit. 2021-6-23]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/11741951/>
  26. H. Mehling a L. F. Cabeza. *Differential scanning calorimetry. Heat and cold storage with PCM: Heath and mass transfer*. Germany: Springer, [2008], s. 70-80. ISBN 978-3-540-68556.
  27. *Thermal effusivity*. Wikipedia: Thermal effusivity [online]. [cit. 2021-7-10]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_effusivity](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_effusivity)
  28. *PerkinElmer Pyris 1 DSC Differential Scanning Calorimeter*. American laboratory traiding [online]. [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: [https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/perkinelmer-pyris-1-dsc-differential-scanning-calorimeter\\_9239](https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/perkinelmer-pyris-1-dsc-differential-scanning-calorimeter_9239)
  29. *Analyzátor tepelné vodivosti – C-Therm technologies, model TCi*. Tomas Bata university in Zlín centre of polymeres: Thermal effusivity [online]. [cit. 2021-7-10]. Dostupné z: <http://cps.utb.cz/cs/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/elektricke-magneticke-a-tepelne-vlastnosti-materialu/116-analyzator-tepelne-vodivosti-c-therm-technologies-model-tci>