

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Akumulační schopnosti vybraných hydrátů dusičnanů
Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Plachta**
Osobní číslo: **C21511**
Studijní program: **N0711A130015 Anorganická technologie**
Téma práce: **Akumulační schopnosti vybraných hydrátů dusičnanů**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Vybrané hydráty dusičnanů charakterizujte, zejména s ohledem na fyzikální vlastnosti důležité pro akumulaci tepla.
3. Vybrané hydráty dusičnanů otestujte pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a cyklických měření a analyzujte množství tepla a výskyt podchlazení při fázové změně pevná látka – kapalina. Vhodným nukleačním čidlem ovlivněte velikost podchlazení.
4. Připravte uhlíkový materiál s upravenou smáčivostí a otestujte jeho stabilitu a nukleační vlastnosti v hydrátech dusičnanů při opakovaných cyklech fázových změn pevná látka – kapalina.
5. Získané výsledky analyzujte, podrobně diskutujte a předložte formou diplomové práce.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Tuto práci 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

Jakub Plachta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a trpělivost při zpracování této práce.

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

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Diplomová práce je zaměřena na problematiku akumulace tepla využívající fázové změny sloučeniny hexahydrátu dusičnanu hořečnatého, nonahydrátu dusičnanu hlinitého, tetrahydrátu dusičnanu manganatého a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého. Podchlazení a entalpie tání/krytalizace bylo testováno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Kromě čistých hydrátů byly testovány i směsi s nukleačními činidly, která měla snížit podchlazení. Také se diplomová práce zabývala metodou hydrotermální syntézy, pro obsazení póru zeolitu a aktivního uhlí pomocí hydrátu dusičnanu hořečnatého i chloridu hořečnatého. Dále se práce zabývala úpravou smáčivosti expandovaného grafitu a jeho využití jako nukleačního činidla a látku pro vylepšení vlastností studovaných hydrátů.

KLÍČOVÁ SLOVA

hexahydrát dusičnanu hořečnatého, nonahydrát dusičnanu hlinitého, tetrahydrát dusičnanu manganatého, hexahydrát dusičnanu nikelnatého, hydrotermální syntéza, smáčivost expandovaného grafenu, podchlazení, nukleační činidlo

TITLE

The heat storage ability of selected nitrate hydrates

ANNOTATION

The thesis focuses on accumulation of the heat energy using phase change materials as magnesium(II) nitrate hexahydrate, aluminium(III) nitrate nonahydrate, manganese(II) nitrate tetrahydrate and nickel(II) nitrate hexahydrate. Subcooling, enthalpy of melting/crystallization has been tested on differential scanning calorimetry. The pure salts as well as mixtures with nucleating agents were tested to prevent subcooling. The thesis also focuses on method of hydrothermal synthesis for occupying the pores of zeolite and activated carbon using magnesium(II) nitrate hexahydrate. Also the modification of the wettability of expanded graphene and its use as a nucleating agent was tested.

KEYWORDS

magnesium(II) nitrate hexahydrate, aluminium(III) nitrate nonahydrate, manganese(II) nitrate tetrahydrate, nickel(II) nitrate hexahydrate, hydrothermal synthesis, wettability of expanded graphene, subcooling, nucleating agent

OBSAH

Úvod.....	14
1. Teoretická část	16
1.1 Akumulace tepla	16
1.1.1 Klasifikace a rozdělení akumulace tepla	17
1.1.2 Akumulace citelného tepla.....	18
1.1.3 Akumulace latentního tepla	20
1.2 Materiály s fázovou změnou – PCMs.....	20
1.2.1 Rozdělení PCMs	23
1.3 Vlastnosti PCMs	24
1.3.1 Úprava vlastností	26
1.3.1.1 Zapouzdření (enkapsulace).....	27
1.3.1.2 Nukleační látky	27
1.3.1.3 Látky zvyšující tepelnou vodivost	28
1.3.1.4 Separace fází	29
1.4 Charakterizace PCM.....	31
1.4.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	31
1.4.2 Tepelná vodivost.....	33
1.4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	35
1.4.4 Termogravimetrie (TG)	36
1.4.5 Objemové T – cykly	38
1.4.6 Stanovení hustoty.....	41
1.5 Vlastnosti hydrátu anorganických solí.....	42
1.5.1 Vybrané hydráty dusičnanů	44
2. Experimentální část.....	47
2.1 Seznam chemikálií	47
2.2 Smáčivost expandovaného grafitu	48
2.2.1 Úprava pomocí HNO ₃	49
2.2.2 Úprava pomocí DDBS	49
2.2.3 Povrchová úprava pomocí TiO ₂	50
2.2.4 Úprava pomocí směsi H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50
2.3 Hydrotermální syntéza	51

2.3.1 Úprava zeolitů MOR a BEA.....	52
2.4 Charakterizace vybraných hydrátů	54
2.4.1 Rentgenová difrakční analýza.....	54
2.4.2 Tepelná vodivost.....	55
2.4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie	56
2.4.4 Termogravimetrie	57
2.4.5 Objemové T – cykly	58
2.4.6 Stanovení hustoty.....	58
3. Výsledky a diskuse	59
3.1 Smáčivost expandovaného grafitu	59
3.1.1 Úprava pomocí HNO ₃	60
3.1.2 Úprava pomocí DDBS	62
3.1.3 Povrchová úprava pomocí TiO ₂	62
3.1.4 Úprava pomocí směsi H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	63
3.2 Hydrotermální syntéza	64
3.2.1 Měření hustoty	65
3.2.2 Termogravimetrie	68
3.2.3 Rentgenová analýza	73
3.2.4 Optický mikroskop	76
3.3 Charakterizace vybraných hydrátů	77
3.3.1 Rentgenová difrakční analýza.....	77
3.3.2 Tepelná vodivost.....	79
3.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie.....	81
3.3.3.1 Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	81
3.3.3.2 Hexahydrát dusičnanu nikelnatého	84
3.3.3.3 Nonahydrát dusičnanu hlinitého	87
3.3.3.4 Tetrahydrát dusičnanu manganatého	90
Závěr	94
Použitá literatura	96

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1 Jednoduché schéma principu akumulace energie. [3]	14
Obr. 2 Schéma systému akumulace tepla pro obytné domy [5]	16
Obr. 3 Rozdělení systému pro uchování tepelné energie [6].....	17
Obr. 4 Grafické znázornění akumulace latentního a citelného tepla pro PCMs [12]	21
Obr. 5 Využití PCMs v budovách k udržení komfortní teploty [13].....	22
Obr. 6 Rozdělení PCMs [4]	23
Obr. 7 Obecné vlastnosti anorganických a organických PCMs [7].....	24
Obr. 8 Teplota tání vybraných anorganických solí a) nízkoteplotní b) mezi nízkoteplotním a vysokoteplotním c) vysokoteplotní [4].....	26
Obr. 9 Efekt podchlazení při akumulaci tepla. a) podchlazení a nukleace, b) podchlazení bez nukleace [5].....	27
Obr. 10 Homogenní, heterogenní krystalizace a centra nukleace a) pevné nečistoty, b) plynné nečistoty, c) interakci s povrchem nádoby, d) povrchový kontakt se vzduchem [15].....	28
Obr. 11 Způsoby vytvoření kompozitu, pro vylepšení tepelné vodivosti a) Zapuštění materiálu do PCM b) Zapuštění PCM do matrice materiálu. [14].....	28
Obr. 112 Fázový diagram závislosti teploty na hmotnostním zlomku soli, v heterogenní oblasti dochází k separaci fází [9].....	30
Obr. 13 Separace částic grafitu v tavenině.	30
Obr. 14 Obecné schéma uspořádání rentgenového difraktometru [16]	31
Obr. 15 Grafické znázornění dvou složek rentgenového záření – charakteristického a spojitého záření [9]	32
Obr. 16 Podmínka Braggova zákona - princip odrazu záření v krystalové mřížce [8].....	33
Obr. 17 Jednoduché schéma definice tepelné vodivosti	34
Obr. 18 Experimentální techniky pro měření tepelné vodivosti [18]	34
Obr. 19 DSC záznam teplotního cyklu ohřevu a chlazení.	35
Obr. 20 Ukázka TG/DSC záznamu závislost hmotnostního úbytku na teplotě (TG křivka) a tepelného toku na teplotě (DSC křivka).	37
Obr. 21 TG/DSC záznam termického rozkladu hexahydrátu dusičnanu hořečnatého při rychlosti ohřevu 10 °C/min [20]	37
Obr. 22 Schéma stanovení objemových T – cyklů [6]	39
Obr. 23 Záznam měření termočlánku při T – cyklů pro hexahydrát dusičnanu hořečnatého a vody	40
Obr. 24 Vyhodnocení chlazení při T – cyklu.....	41
Obr. 25 Schéma heliového pyknometru [22].....	42
Obr. 26 Fázový diagram pro nonahydrát dusičnanu hlinitého a hexahydrát dusičnanu hořečnatého [27]	45
Obr. 27 Fázový diagram pro hexahydrát dusičnanu manganatého [28]	46
Obr. 28 Povrchová úprava pomocí TiO ₂ [33].....	50
Obr. 29 Nádoby pro měření při hydrotermální syntéze	51
Obr. 30 Kalibrační křivka pro sušárnu.....	52
Obr. 31 Koncentrace a časy hydrotermální syntézy	53
Obr. 32 Záznam rentgenového spektra Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O včetně porovnání s databází	54
Obr. 33 Grafická závislost kalibrační konstanty pro stanovení změny entalpie na tabelované teplotě.....	57

Obr. 34 Znázornění úpravy smáčivosti EG, kde A) MNH + EGHN, B) MNH + EGD20, C) MNH + EGD10, D) MNH + EGD5, E) MNH + EGTi, F) MNH + EG5H, G) MNH + EG2H.	60
Obr. 35 Neúspěšné měření T – cyklů, při použití EGD5.....	62
Obr. 36 Kalcinace EGTi s únikem vzorků mimo korundové kelímky.	62
Obr. 37 SEM A) EG a B) EGTi s označením částic TiO ₂	63
Obr. 38 Záznam termogravimetrického měření BEA, MOR, AK1, AK2	68
Obr. 39 Záznam TG (A) a DSC (B) měření pro MNH, MNH + MOR 1 hm. %, 3 h a MNH + BEA 1 hm. %, 3 h.....	69
Obr. 40 Záznam TG (A) a DSC (B) měření pro MNH, MNH + AK1 3 hm. %, 3 h a MNH + AK2 3 hm. %, 3 h	71
Obr. 41 XRD Analýza výsledných produktu TG/DSC měření vzorků s aktivním uhlím.	73
Obr. 42 Fotografie z měření pomocí optického mikroskopu, kde vzorek 1 je MNH a 2 je MCH, složení poté A) BEA, 10 hm. %, 3 h; B) MOR, 10 hm. %, 3 h; C) AK1 5 hm. %, 3 h; D) AK2 5 hm. %, 3 h; E) BEAM 10 hm. %, 5 h, F) MORM 10 hm. %, 5 h; G) AK1 5 hm. %, 5 h, H) AK2 5 hm. %, 5 h.....	76
Obr. 43 XRD analýza A) MnNH, B) MNH, C) NiNH.....	78
Obr. 44 Závislost koeficientu tepelné vodivosti na teplotě pro AlNH, NiNH a CoNH	80
Obr. 45 Porovnání 3. cyklu ohřevu a chlazení pro MNH + 3 hm. % AK2 a MNH + 3 hm. % EG.....	83
Obr. 46 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro MNH	84
Obr. 47 Grafické znázornění ohřevu 2. až 5. cyklu pro vzorek NiNH + 1 hm. % EG5H	86
Obr. 48 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro NiNH.....	87
Obr. 49 Záznam z měření DSC pro 3. ohřev: AlNH a AlNH + 1 hm. % MgCO ₃	89
Obr. 50 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro AlNH.....	90
Obr. 51 DSC záznam pro směsi MnNH + 1 hm. % MgCO ₃ , MnNH + 1 hm. % grafit a MnNH	92
Obr. 52 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro MnNH	93
Tabulka 1 Porovnání metod pro uskladnění energie [4].....	15
Tabulka 2 Porovnání typických hodnot parametrů systémů pro akumulaci tepla [7]	18
Tabulka 3 Vlastnosti běžně používaných materiálů pro akumulaci citelného tepla [8,9]	18
Tabulka 4 Vlastnosti hydrátů anorganických solí [3].....	43
Tabulka 5 Vlastnosti komerčně vyráběných eutektických směsí PCM [3]	44
Tabulka 6 Základní informace vybraných hydrátů dusičnanů [24 ,25, 26].....	44
Tabulka 7 Značení vybraných látek.....	48
Tabulka 8 Popis metod použitých na úpravu smáčivosti EG – koncentrace, čas reakce a zkratky pro označení upravených EG vzorků.....	49
Tabulka 9 Teplotní program označený jako 10–25–40 pro měření tepelné vodivosti.	55
Tabulka 10 Teploty tání a teplotní programy pro měření studovaných látek pomocí DSC [4].....	56
Tabulka 11 Teploty tání, plocha píku, tabelovaná teplota tání a vypočtena kalibrační konstanta pro čisté kovy [36]	57
Tabulka 12 Vyhodnocení signálu termočládku, při měření T – cyklů vody, MNH + EGHN a MNH + EGTi.....	61
Tabulka 13 Vyhodnocení signálu termočládku, při měření T – cyklů vody, MNH + EG5H a MNH + EG2H.....	64

Tabulka 14 Naměřené hodnoty hustot pro čisté látky MNH MCH, BEA, MOR, AK1 a AK265	
Tabulka 15 Záznam z měření hustoty, včetně vypočtených hodnot rozdílu hustot.....	66
Tabulka 16 Hodnoty z vyhodnocených TG/DSC záznamu pro čistý MNH a vzorků se zeolity: teplotní interval efektu (T), hmotnostní úbytek, procentuální úbytek a změna entalpie rozkladu.	70
Tabulka 17 Hodnoty z vyhodnocených TG/DSC záznamu pro čistý MNH a vzorků s aktivním uhlím. Vyjádřené teplotní intervaly (T), hmotnostní úbytek, procentuální úbytek a entalpií rozkladu.	72
Tabulka 18 Výsledky XRD analýzy vzorků po hydrotermální syntéze	74
Tabulka 19 Údaje pro měření tepelné vodivosti (navážka, hustota, tepelná kapacita) a hodnoty koeficientu tepelné vodivosti pro uvedenou teplotu pro AlNH, NiNH a CoNH.....	81
Tabulka 20 Vyhodnocení DSC měření: T_i , T_k , ΔH_i , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek, pro MNH.....	82
Tabulka 21 Vyhodnocení DSC měření: T_i , T_k , ΔH_i , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro NiNH	85
Tabulka 22 Vyhodnocení DSC měření: T_i , T_k , ΔH_i , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro AlNH.	88
Tabulka 23 Vyhodnocení DSC měření: T_i , T_k , ΔH_i , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro MnNH.....	91

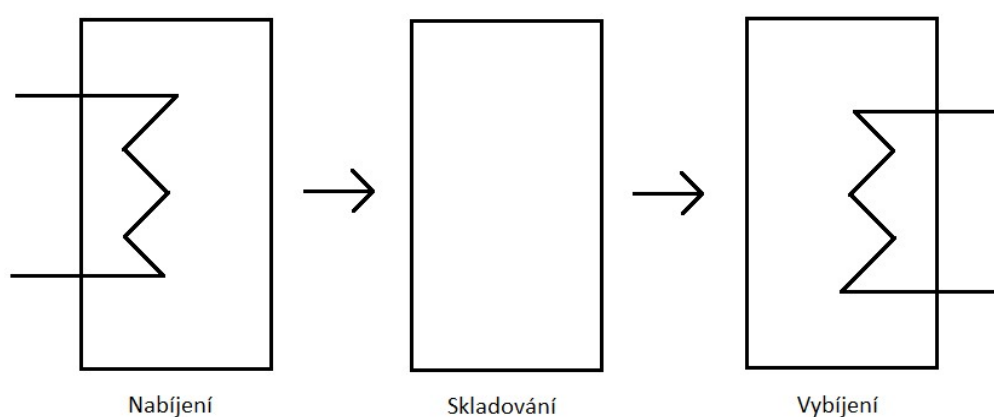
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

C_p	měrná tepelná kapacita [J/gK]
ΔH_k	entalpie krystalizace [J/g]
ΔH_t	entalpie tání [J/g]
k	koeficient tepelné vodivosti [W/mK]
m	hmotnost (navážka) [g]
q	tepelný tok [mW]
Q	teplo [J]
ΔT	teplota podchlazení
Δt_i	rozdíl časů v bodě i [min]
t_i	čas v bodě i [min]
T_k	teplota krystalizace [°C]
Δt_k	rozdíl časů v bodě k [min]
t_k	čas v bodě k [min]
T_{konec}	teplota na konci píku [°C]
$T_{\text{pík}}$	teplota píku [°C]
T_{start}	teplota začátku píku [°C]
T_t	teplota tání [°C]
V	Objem [m ³]
ρ	hustota [kg/m ³]
AK1	aktivní uhlí (vzorek 1 s interním označením 6557)
AK2	aktivní uhlí (vzorek 2 s interním označením 6541)
AlNH	nonahydrát dusičnanu hlinitého
BEA	beta zeolit
CoNH	hexahydrát dusičnanu kobaltnatého
DHW	domestic hot water
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EG	expandovaný grafit
EG2H	expandovaný grafit upravený pomocí směsi H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ s délkou syntézy 2 h

EG5H	expandovaný grafit upravený pomocí směsi H_2SO_4/H_2O_2 s délkou syntézy 5 h
EGD3	expandovaný grafit upravený pomocí roztoku dodecylbenzen sulfonátu sodného o koncentraci 3 g látky / 100 g vody
EGD5	expandovaný grafit upravený pomocí roztoku dodecylbenzen sulfonátu sodného o koncentraci 5 g látky / 100 g vody
EGD10	expandovaný grafit upravený pomocí roztoku dodecylbenzen sulfonátu sodného o koncentraci 10 g látky / 100 g vody
EGD20	expandovaný grafit upravený pomocí roztoku dodecylbenzen sulfonátu sodného o koncentraci 20 g látky / 100 g vody
EGHN	expandovaný grafit upravený pomocí kyseliny dusičné
EGTi	směs expandovaných grafitů upravených pomocí oxidu titaničitého
EGTiA	expandovaný grafit upravený pomocí oxidu titaničitého, dle schématu 1 g EG + 8 ml 20 % etanol + 180 mg TiO_2
EGTiB	expandovaný grafit upravený pomocí oxidu titaničitého, dle schématu 1 g EG + 6 ml 20 % etanol + 180 mg TiO_2
EGTiC	expandovaný grafit upravený pomocí oxidu titaničitého, dle schématu 1 g EG + 8 ml 20 % etanol + 236 mg TiO_2
MCH	hexahydrát chloridu hořečnatého
MNH	hexahydrát dusičnanu hořečnatého
MnNH	tetrahydrát dusičnanu manganatého
MOR	mordenit (zeolit)
NČ	nukleační činidlo
NiNH	hexahydrát dusičnanu nikelnatého
PCM	látka s fázovou změnou
SEM	rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
XRD	rentgenová difrakční analýza

Úvod

Cílem této diplomové práce je stanovení a úprava akumulčních vlastností vybraných hydrátů dusičnanů. S narůstající poptávkou po energii a neustálým tlakem společnosti k přechodu z uhlíkové éry do zelené éry je nutno najít způsob, jak tyto problémy řešit. Využití obnovitelných zdrojů, jako jsou přílivové, větrné a solární energie jsou časté možnosti, avšak všechny tyto způsoby mají nevýhodu, že nepracují kontinuálně. Takto vyrobená energie musí být uskladněna, aby mohla být využita v období nedostatku. Zjednodušené schéma je znázorněno na Obr. 1. [1, 2]



Obr. 1 Jednoduché schéma principu akumulace energie. [3]

Nejedná se pouze o akumulaci energie přímo vyrobené, ale lze také využívat odpadní energii neboli teplo, které by bylo uvolněno do okolí. Například teplo vzniklých spalin, chemické reakce, chlazení apod.

Jelikož odběr energie, jak tepelné, tak elektrické není v rozmezí roku pravidelný a kolísá s potřebami, je nutné těžce vyrobenou energii uskladnit. Možnosti, jak jsme schopni uskladnit energii je hned několik: akumulace tepelné energie, baterie, palivové články, super kondenzátory, supravodivé magnety, setrvačníky, přečerpávající vodní elektrárny nebo akumulace energie založena na stlačeném vzduchu. Každý druh uskladnění energie má své kladné i záporné stránky. Jednou z nejdůležitější vlastností je cena, kterou musíme zaplatit za množství energie, kterou chceme uskladnit. V Tabulce 1 jsou znázorněny jednotlivé možnosti akumulace energie včetně jejich specifikací. [4]

Tabulka 1 Porovnání metod pro uskladnění energie [4]

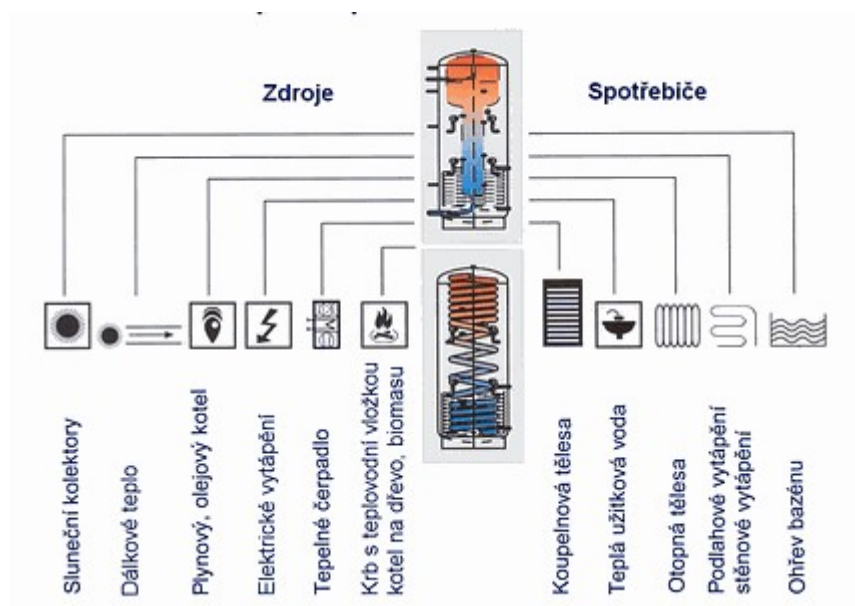
	Akumulace tepelné energie	Baterie	Palivové články	Super kondenzátory	Supravodivé magnety	Setrvačníky	Stlačený vzduch	Čerpání vody
Měrný výkon (MW)	50	<50	0,25	0,001-0,1	<10	<2	30-350	100–4000
Energetická hustota	50-150 kWh/t	50-80 kWh/m ³	-	0,020 kWh/kg	0,2-2,5 kW/m ³	0,1-0,2 kWh/kg	0,5-12 kWh/m ³	0,35-1,12 kWh/m ³
Trvanlivost (roky)	20	3 až 12	<20	8 až 10	15	20	20-30	30
Doba skladování	Dny, měsíce	Hodiny, dny	-	-	Hodiny až dny	Hodiny	Měsíce	Měsíce až roky
Doba nabíjení	Velmi dobré	Dobré	Dobré	Výborné	Velmi dobré	Dobré	Dobré	Dobré
Čas vybíjení	Ihned	1 min-8 h	Ihned	<1 min	-	3–120 s	60–20 h	4–12 h
Odezva	milisekundy	milisekundy	sekundy	milisekundy	milisekundy	sekundy	minuty	<3 minuty
Náklady na údržbu	Velmi nízké až nízké	Střední až vysoké	Nízké až střední	Střední až vysoké	Střední až vysoké	Střední	Nízké až střední	Vysoké až velmi vysoké
Účinnost (%)	75–96	75–85	40–70	95	90–95	85–90	57–70	65–85
Bezpečnostní problémy	Vysoká teplota	Manipulace s chemikáliemi	Práce s vodíkem	Kyseliny	Vysoká teplota	Hlučnost	Uhlíkové emise	Vliv na životní prostředí, výška vodní hladiny
Technická stabilita při skladování								
Možnost vrácení energie do sítě	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
Vyrovnání výkyvu energie	✓	✓	✓	×	×	×	✓	✓
Záložní zdroj pro obnovitelné zdroje	✓	✓	✓	×	×	×	✓	×
Záložní zdroj	✓	✓	✓	×	×	✓	✓	×
Doprava	×	✓	✓	✓	×	×	×	×

1. Teoretická část

1.1 Akumulace tepla

V případě využití obnovitelných zdrojů pro výrobu elektrické/tepelné energie je potřeba vyrobenou energii řádně uskladnit, abychom byli schopni pokrýt časové období, kdy tento zdroj energie není k dispozici. Například sluneční energie má veliký potenciál pro ohřívání užitkové vody pro průmyslové a domácí účely, ohřev budov a skleníků. Nicméně solární energie je přerušovaná a velmi nepředvídatelná a je k dispozici pouze během dne. Proto její využití vyžaduje efektivní skladování tepelné energie, aby přebytečné teplo shromážděné během dne bylo uloženo pro pozdější použití během noci. [6]

Na Obr. 2 můžete vidět jednoduché schéma systému pro akumulaci tepla, jedná se o velice zjednodušený náčrt, jak funguje princip akumulace tepla v obytném domě.



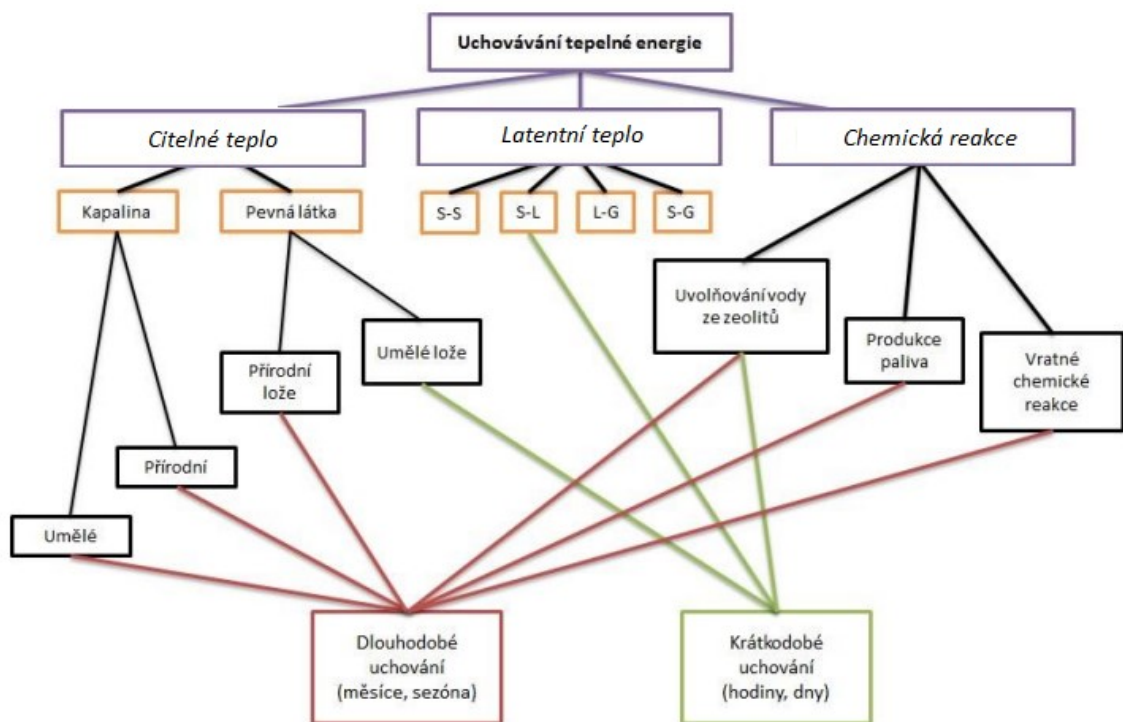
Obr. 2 Schéma systému akumulace tepla pro obytné domy [5]

Je důležité podotknout, že ve většině obytných domů je až 1/3 energie z celkového množství spotřebována ve formě nízkopotenciálního tepla k pokrytí tepelných ztrát budov (vytápění a větrání) a na ohřev teplé užitkové vody. Abychom výrazně snížili tyto ztráty je akumulace tepla jednou z možností. Ideální akumulátor má malý objem, nízkou cenu a malé ztráty energie. Výhodné je, lze-li k akumulaci tepla využít současně i stavební konstrukce, což využívají stavby s masivní nosnou konstrukcí a tepelnou izolací na vnějším povrchu, nebo přirozené okolí stavby, což částečně využívají tepelná čerpadla. [5]

1.1.1 Klasifikace a rozdělení akumulace tepla

Schématické rozdělení možností, jak uchovávat tepelnou energii je znázorněno na Obr. 3. K charakterizaci systému pro akumulaci tepla jsou nejčastěji využívány tyto veličiny:

- *Tepelná kapacita*: popisuje jaké množství energie je schopen systém pojmout v závislosti na velikosti systému.
- *Výkon*: definuje množství energie, které je schopen systém uložit.
- *Účinnost*: je poměr energie poskytnuté uživateli k energii potřebné k nabíjení. Zohledňuje energetické ztráty během doby skladování a při nabíjení/vybíjení.
- *Doba uskladnění*: popisuje, jak dlouho jsme schopni energii v tomto systému skladovat (hodiny, dny, týdny, měsíce, roky apod.).
- *Nabíjecí a vybíjecí časy*: jedná se o čas, který je potřeba na nabití/vybití systému.
- *Cena*: nejčastěji udávána cena na množství uložené energie (€/kW). Tato cena zahrnuje cenu materiálu, životnost, provozní náklady apod. [7]



Obr. 3 Rozdělení systému pro uchování tepelné energie [6]

Volba ideálního média pro uchování tepelné energie závisí na povaze procesu. Kapacita, výkon a doba vybíjení jsou vzájemně závislé proměnné. Typické hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2 Porovnání typických hodnot parametrů systémů pro akumulaci tepla [7]

Systém	Kapacita [kWh/t]	Výkon [MW]	Účinnost [%]	Doba uložení	Cena [€/kW]
Citelné teplo	10-50	0,001-10	50-90	Dny/měsíce	0,1-10
Latentní teplo	50-150	0,001-1	75-90	Hodiny/měsíce	10-50
Chemická reakce	120-250	0,01-1	75-100	Hodiny/dny	8-100

1.1.2 Akumulace citelného tepla

Akumulace citelného tepla je nejjednodušší metoda pro akumulaci tepelné energie pro ohřev nebo chlazení. Jedná se pouze o zvýšený tepenný pohyb molekul způsoben narůstající teplotou a absorpcí této energie, nedochází ke změně stavu látky ani jejího složení. Pro uchování citelného tepla může být využita velká řada látek různého skupenství (kapalné, pevné). Jako nejběžnější materiál pro tento druh akumulace se používá voda, kamenivo, písek a oleje. [6, 7]

Tabulka 3 Vlastnosti běžně používaných materiálů pro akumulaci citelného tepla [8,9]

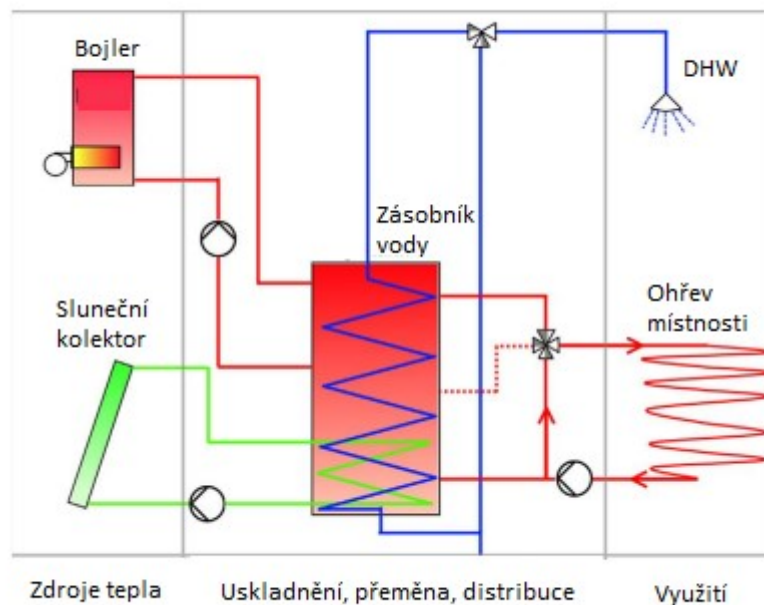
Médium	Skupenství	Hustota [kg/m³]	Teplota tání [°C]	Tepelná vodivost [W/mK]	Tepelná kapacita [kJ/kgK]
Písek	Pevné	1555	1500	0,15-0,25	0,80
Kámen	Pevné	2480	1800	2,0-7,0	0,84
Beton	Pevné	2240	1000	1,7	0,75
Cihla	Pevné	1698	1800	1,04	0,84
Železo	Pevné	7900	1150	29,3	0,84
Voda	Kapalné	1000	100*	0,6	4,18

* Teplota varu vody.

Z hodnot uvedených v Tabulce 3, jsou pevné materiály vzhledem ke kapalné vodě mnohem těžší a zároveň mají mnohem nižší tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost, vyjma

železa. Tedy v tomto případě je pevný materiál vždy poréznější a teplo je uloženo prouděním skrz jeho póry nebo dutiny, tudíž při jeho využití bude systém pro akumulaci citelného tepla mít mnohem větší rozměry než systém, který by využil vodu jako akumulací médium. Ovšem tyto materiály jsou často levnější a dají se používat i při vyšších teplotách než 100 °C, při kterých by docházelo k odpaření vody.

Nejběžnějším systémem pro uchování citelného tepla je bojler nebo kolektor slunečního záření, jak můžete vidět na Obr. 4. Systém pracuje na využití zdroje tepla ze slunečního záření i ohřivače. Takto ohřívána voda může být využita pro prostý ohřev budov nebo účely v domácnosti (DHW – Domestic Hot Water).



Obr. 4 Systém pro uchování citelného tepla s vodou [7]

Pro výpočet množství citelného tepla, které je médium schopno zachytávat se využívá rovnice 1:

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = mc_p(T_f - T_i) \quad (1)$$

kde Q_s je množství akumulovaného tepla [J], m je hmotnost tepelného akumulacího média [kg], c_p je měrná tepelná kapacita [J/kgK], T_i je počáteční teplota [°C] a T_f je konečná teplota [°C]. [8]

1.1.3 Akumulace latentního tepla

Akumulace latentního tepla probíhá do jisté míry obdobně jako v případě akumulace citelného tepla, avšak při dosažení teploty stavové změny dochází ke změně stavu a energie je absorbována nebo uvolněna ze systému. Množství energie, které je potřeba na změnu stavu odpovídá množství energie, které je systém schopený pojmout a uložit do formy latentního tepla. Přejít látky mezi stavy se nazývá změna fáze, která je výsledkem změny ve fyzických vazbách mezi částicemi látky. Změna fáze nesouvisí s kinetickou energií molekul, proto nedochází ke změně teploty při přechodu mezi fázemi. [10]

Využití materiálu s fázovým přechodem je efektivní způsob skladování tepelné energie a má výrazné výhody oproti způsobu ukládání citelného tepla, zejména v množství energie, kterou jsme schopni uskladnit, hustotou skladování (velikost systému), izotermní povahy procesu skladování. [7]

Skladovací kapacita materiálu s fázovou změnou je dána jak příspěvkem změny tepelné kapacity s teplotou, tak teplem spojeným s fázovou změnou. Teplo, které se při fázové změně uvolní/spotřebuje, pro systém (s) – (l) počítáme, dle rovnice 2:

$$Q_s = m[c_{ps}(T_t - T_i) + f\Delta H + c_{pl}(T_f - T_t)] \quad (2)$$

kde T_i je teplota tání [°C], c_{ps} je průměrná měrná tepelná kapacita pevné fáze mezi teplotami T_t a T_i [J/kgK], c_{pl} je průměrná měrná tepelná kapacita kapalné fáze mezi teplotami T_f a T_t [J/kgK], ΔH je entalpie fázové změny [J/kg], f je frakce taveniny. [9]

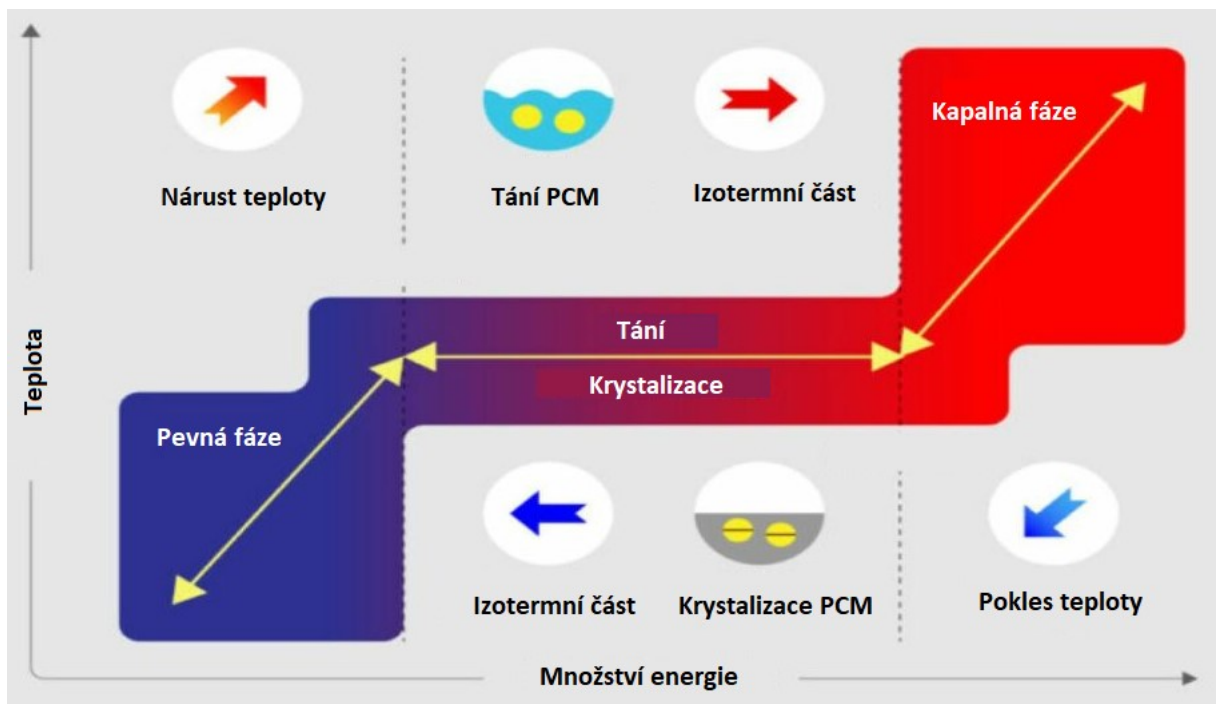
Nejběžnější využití fázové změny je transformace z pevného stavu na stav kapalný a obráceně. Transformace z kapalné fáze na plynnou fázi se nepoužívá, neboť při této změně dochází k výrazné změně objemu a systém pracující na této bázi by musel mít velké rozměry a výrazně by se snížila tepelná vodivost systému. Při transformaci pevná látka – kapalina je důležité znát teplotní rozsah ve kterém se budeme pohybovat, neboť by mohlo dojít k dosažení teploty sublimace, resp. vypařování a k poškození systému.

1.2 Materiály s fázovou změnou – PCMs

Materiály s fázovým přechodem bývají označovány jako PCMs (Phase Change Materials). Jedná se o látky schopné absorbovat a uvolňovat velké množství tepla během fázové přeměny. Typickým znakem těchto materiálů je téměř konstantní teplota tání a tuhnutí. Teprve po změně fáze dochází u těchto materiálů k růstu nebo poklesu teploty. Z tohoto

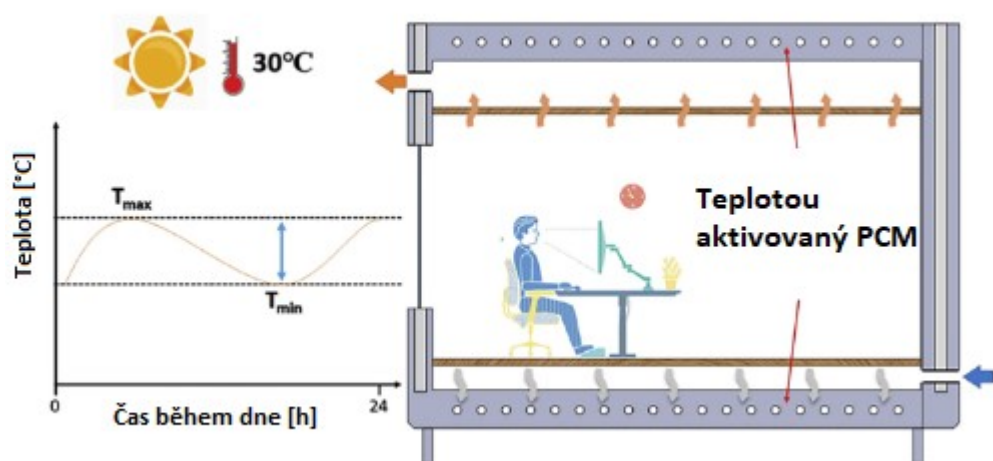
důvodu může být využito latentního tepla k vytvoření chladicího efektu pomocí absorpce tepla v průběhu tavení PCM, nebo naopak ohřevu uvolněním tepla při tuhnutí PCM. [9]

Detailnější popis procesu akumulace latentního tepla pro přechod pevná – kapalná fáze pomocí PCMs je znázorněn na Obr. 4. Při nárůstu okolní teploty dochází nejprve k akumulaci citelného tepla (dochází k nárůstu teploty materiálu), při dosažení teploty tání, začínají krystaly roztávat a dochází ke změně fáze z pevné na kapalnou, v tomto momentu materiál absorbuje energii z okolí a teplota materiálu se nemění (izotermní část). V momentu, kdy dojde k roztání veškerých krystalů (konec izotermní části), začíná tavenina opět akumulovat citelné teplo (dojde k opětovnému nárůstu teploty). Následně, při poklesu okolní teploty, dochází k uvolnění energie akumulované ve formě latentního tepla, tudíž tvoří se krystaly uvolňují energii do okolí. V ideálním případě se jedná o cyklický děj.



Obr. 4 Grafické znázornění akumulace latentního a citelného tepla pro PCMs [12]

PCMs jsou vyvíjeny pro různé aplikace v různých odvětvích, a tedy i při různých pracovních teplotách – např. ve stavebnictví se dají využít k tepelné pohodě v budovách, k ochraně či chlazení budov. Bavíme-li se o použití ve stavebnictví k chlazení/ohřevu budov, požadavky na materiály je teplotní rozsah fázové změny v oblasti teplot 20-30 °C. Existují i další požadavky, které představují technické či ekonomické zhodnocení. Teplota fázového přechodu je stav, kdy materiál bude schopen akumulovat a následně uvolňovat tepelnou energii. Jedná se o důležitý parametr při výběru, bereme-li v úvahu nejvyšší denní teplotu vzduchu v místnosti v letním období v nevýrobních prostorech 27 °C, je oblast teploty tání vhodná právě v okolí této hodnoty. Dále se mohou uplatnit v klimatizačních jednotkách a solárních systémech. Jedna z prvních zmínek využití PCMs ve stavebním průmyslu byla využití Glauberovy soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Tato sůl byla uložena v obrovských kanystrech, do kterých bylo teplo přiváděno pomocí ventilace. Využití PCM ve stavebním průmyslu je znázorněno na Obr. 5. [7, 9, 11]



Obr. 5 Využití PCMs v budovách k udržení komfortní teploty [13]

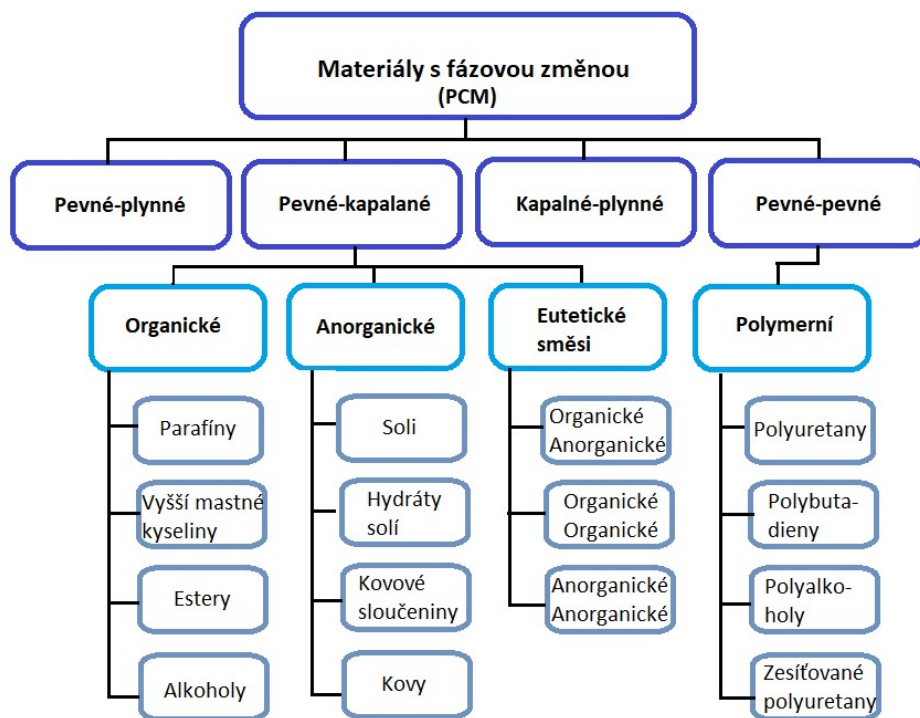
Další velkou aplikační oblast představuje textilní a sportovní průmysl, kde se předpokládá využití pro vylepšení termoregulačních vlastností oblečení zvyšující komfort při nošení. V západní Číně využívají pastevci PCM získaný z jačího másla a rostlinných tuků. Tento materiál je vetkán do jejich oděvu a při pohybu, kdy ženou svá stáda na horské pastviny taje a následně při hlídání svého stáda opět krystalizuje a zahřívá svého nositele. V roce 1965 byly patentovány ohřívací vložky s hydridem lithia pro horolezce a polární badatelé.

PCMs se také uplatňují v elektrárnách jako prostředek ke snížení rozdílů mezi poptávkou po energii a dodávkou energie. Další aplikační oblast představují lékařské aplikace,

kde se látky používají např. k ohřevu a chlazení operačních stolů, k přenosu léku k různým terapiím. Volba a výběr tepelně akumulčních materiálů závisí na daných teplotních podmínkách aplikace. [9]

1.2.1 Rozdělení PCMs

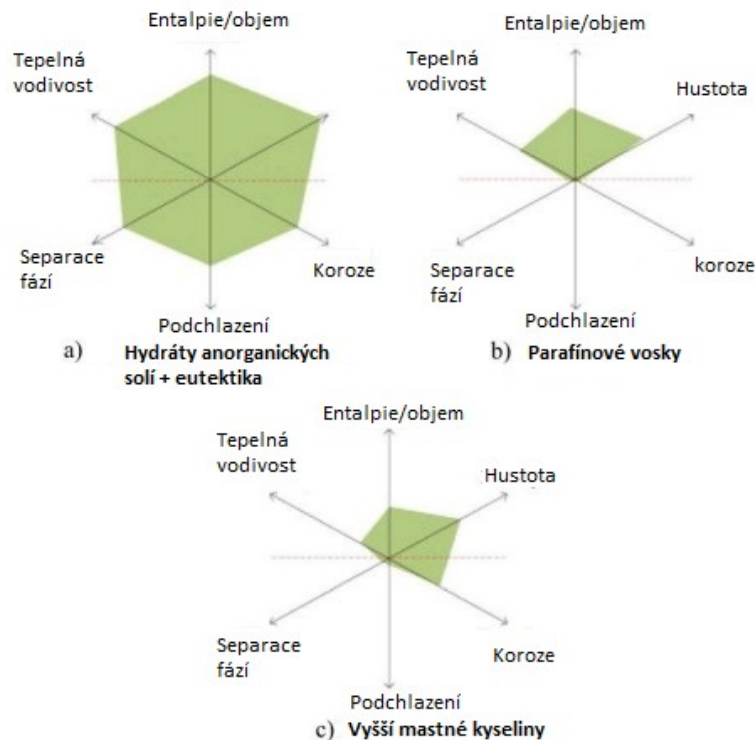
Materiály s fázovou změnou můžeme prvotně dělit pomocí změny fáze, jako jsou přechody fáze pevné – plynné, pevné – kapalná, kapalná – plynná a pevná – pevná. Ovšem největší využití je v případě pevné – kapalná fáze, jelikož objemová změna není tak velká jako v případě přechodu pevné – plynná fáze. V případě využití plynná fáze bychom museli pracovat při vysokém tlaku, který by ale ovlivnil chování při fázové změně. Rozdělení jednotlivých skupin a daných podsložek je vyobrazeno na Obr. 6.



Obr. 6 Rozdělení PCMs [4]

Dále můžeme jednotlivé PCMs dělit podle původu, zda se jedná o anorganické nebo organické látky, eutektické směsi. Pro výběr ideálního materiálu je potřeba znát podmínky, při kterých bude daný PCM pracovat. Jednotlivé skupiny mají určité vlastnosti, obecný popis vlastností můžete vidět na Obr. 7. Obecně organické materiály mají velkou výhodu vlastní nukleace a jev podchlazení se zde téměř nevyskytuje. Dále parafinové vosky a mastné kyseliny nezpůsobují korozi a není potřeba tolik dbát na materiál, který by tvořil kapsli, ve které je PCMs zapouzdřeno. Oproti anorganickým materiálům (hydráty anorganických solí,

eutektika) jsou mnohem dražší a množství akumulované energie je zdatně menší. Jak je z Obr. 7 zřejmé, hydráty anorganických solí a eutektické směsi mají schopnost uchovat výrazně větší množství energie a zároveň mají i vyšší hodnotu tepelné vodivosti. Ale pro jejich praktické uplatnění je potřeba překonat překážky, kterými jsou výskyt podchlazení, častá separace fází a korozní vlastnosti.



Obr. 7 Obecné vlastnosti anorganických a organických PCMs [7]

1.3 Vlastnosti PCMs

Pro správnou aplikaci je důležité u PCMs stanovit jejich vlastnosti. Mezi nejdůležitější vlastnosti patří: změna entalpie fázové změny, teplota tání/krytalizace, počet cyklů, podchlazení, fázová separace, tepelná vodivost. [4, 7, 13]

Pro praktické aplikace materiálů s fázovou změnou a jejich efektivní využití k uchování tepla je důležitá celá řada vlastností. Mezi základní kritéria patří termodynamické vlastnosti spojené s fázovou změnou, dále pak základní chemické vlastnosti a také ekonomické aspekty. Rozdělení daných vlastností [4, 6, 13]:

A) Termodynamické vlastnosti

- Teplota tání v požadovaném rozsahu provozních teplot

- Velké skupenské teplo tání na jednotku objemu
- Velké měrné teplo, vysoká hustota a vysoká tepelná vodivost
- Malé objemové změny fázové přeměny a malý tlak par při provozní teplotě ke snížení všech rizik
- Shodné tání

B) Kinetické vlastnosti

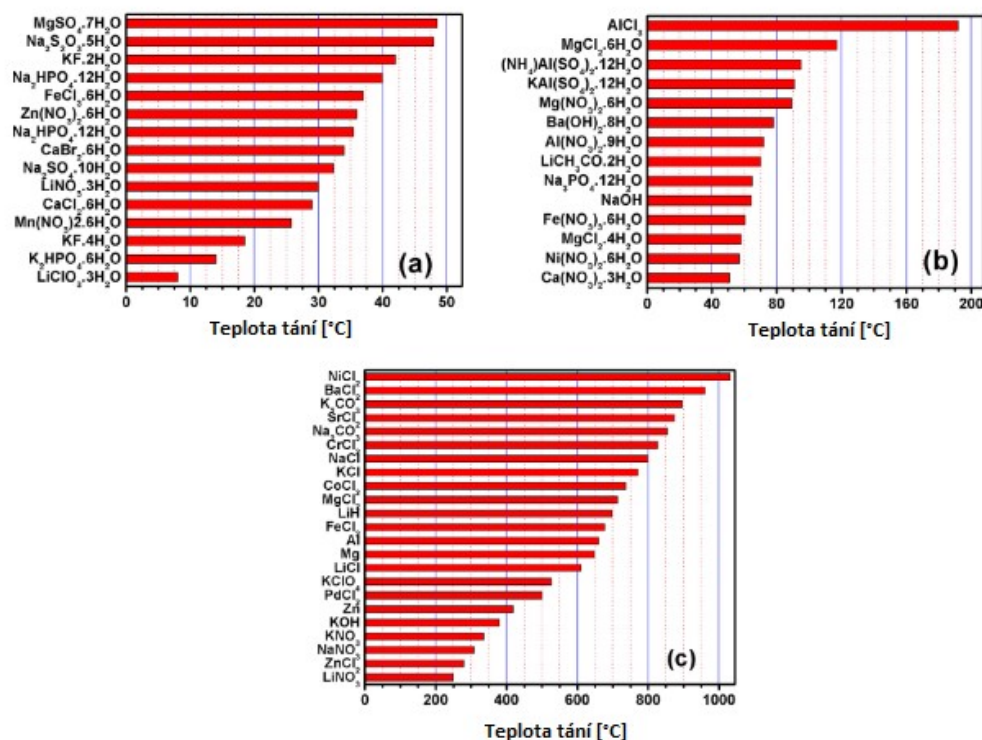
- Velká nukleační rychlost, aby nedocházelo k podchlazení kapalně fáze
- Velká rychlost růstů krystalů v celém objemu, takže systém může splnit požadavky na obnovu z úložného systému

C) Chemické vlastnosti

- Chemická stabilita
- Zcela reverzibilní cyklus tuhnutí/tání
- Bez degradace po velkém počtu cyklů
- Nežiravé, netoxické, nehořlavé a nevýbušné materiály

D) Ekonomické vlastnosti

- Nízké náklady
- Snadná dostupnost



Obr. 8 Teplota tání vybraných anorganických solí a) nízkoteplotní b) mezi nízkoteplotní a vysokoteplotní c) vysokoteplotní [4]

Jedna z nejdůležitějších vlastností je teplotní rozsah, při kterých se daný PCMs dá využívat. Na Obr. 8 jsou znázorněny vybrané anorganické soli pro danou teplotní aplikaci. Podle teploty tání se dělí na nízkoteplotní (pod 50 °C), mezi nízkoteplotní a vysokoteplotní oblastí (rozsah mezi 50–220 °C) a vysokoteplotní (nad 220 °C). Téměř veškeré výše uvedené vlastnosti se do jisté míry dají upravovat. Lze připravit eutektické směsi, jak smísením dvou anorganických či organických látek tak i látek anorganických s organickými. Důležité je, aby výsledně připravená eutektická směs nereagovala mezi jednotlivými komponentami. [4]

1.3.1 Úprava vlastností

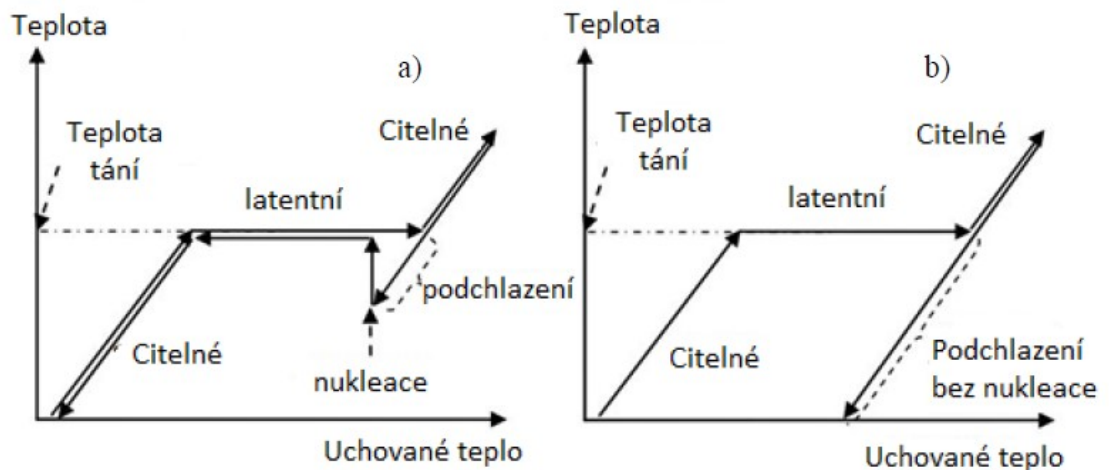
Čisté anorganické či organické materiály s fázovou přeměnou se v běžné praxi téměř nepoužívají. Jak můžete vidět na Obr. 7, tak řada materiálu má spoustu nevýhod v čistém stavu. Organické materiály mají značný problém s tepelnou vodivostí, ale na rozdíl od anorganických materiálů nedochází k podchlazení a korozivní vlastnosti se nevyskytují. Pro přípravu PCMs a jeho využití ke komerčním účelům je potřeba téměř všechny sledované vlastnosti upravit.

1.3.1.1 Zapouzdření (enkapsulace)

Enkapsulace je proces, kdy jsou částice uzavřeny do potahového materiálu nebo zapuštěny do matrice. Kapsle může mít pravidelný tvar (kulový, trubkový, oválný) nebo může být vyrobena v nepravidelném tvaru. Obal by měl být dostatečně pevný a udržet napětí, které vzniká v důsledku objemových změn během procesu, kdy dochází ke změně fáze PCM. Tento proces je jednou z metod k řešení některých problémů související s PCM, jako je nízká vodivost, teplotní nestabilita a podchlazení, které vedou ke snížení rychlosti uvolňování tepla a tepelné účinnosti systému důsledkem zvětšení povrchu částic. Izolování částice od okolí se zároveň vyhneme případné korozi. [4]

1.3.1.2 Nukleační látky

Mnoho PCMů nekrytalizuje ihned po dosažení teploty krystalizace, ale začínají krystalizovat při daleko nižší teplotě. Tento efekt se nazývá podchlazení. Pro příklad, velice čistá kapalná voda, zbavena všech rozpuštěných iontů, krystalizuje okolo $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, a nikoliv při teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy pozorujeme tání ledu. A podobné je to také u PCMů. Popis děje podchlazení je znázorněn na Obr. 9. Pokud se jedná o krystalizaci v čisté látce, tak se bavíme o krystalizaci homogenní, pro kterou je podchlazení běžnější. [14]

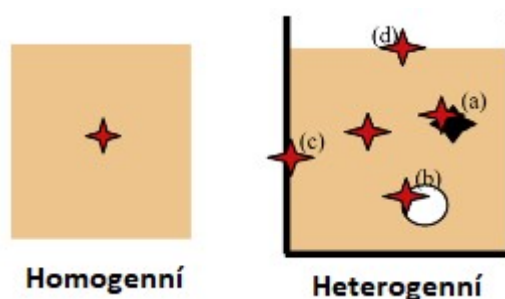


Obr. 9 Efekt podchlazení při akumulaci tepla. a) podchlazení a nukleace, b) podchlazení bez nukleace [5]

Během ohřevu a uchování tepla není rozhodující, zda PCM vykazuje podchlazení nebo ne. Při uvolňování tepla je však podchlazení rozhodující, jelikož se latentní teplo neuvolní, dokud není podchlazení překonáno. Účinek podchlazení se dá překonat snížením teploty na teplotu výrazně nižší, než je teplota fázové změny, aby mohla začít krystalizace a uvolnit se latentní teplo uložené v materiálu. Pokud nukleace nenastane vůbec, latentní teplo se

z materiálu neuvolní a materiál ukládá pouze teplo citelné. V technických aplikacích PCM je proto podchlazení vážný problém. Zvláště v případě, kdy chceme využít PCM k udržení přesné teploty. [6, 14]

Abychom potlačili tento děj je potřeba přidat k PCM adekvátní nukleační činidlo, které je schopno snížit nebo potlačit podchlazení. Obvykle se jedná o látku, která má obdobnou nebo stejnou krystalovou strukturu a má vyšší hodnotu teploty tání, aby nedocházelo k roztavení nukleačního činidla. Ovšem nemusí se striktně jednat o látku se stejnou strukturou, nečistoty v homogenním systému mohou také posloužit jako krystalizační centra. Na Obr. 10 můžete vidět možnosti krystalizace v reálném systému. [15]



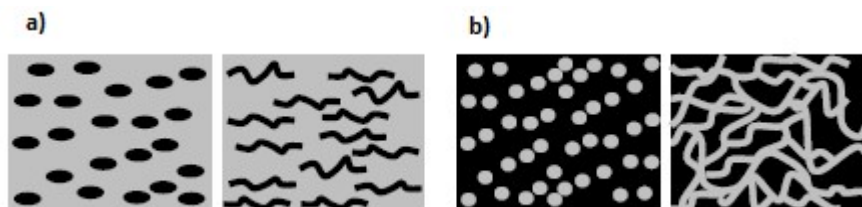
Obr. 10 Homogenní, heterogenní krystalizace a centra nukleace a) pevné nečistoty, b) plynné nečistoty, c) interakci s povrchem nádoby, d) povrchový kontakt se vzduchem [15]

1.3.1.3 Látky zvyšující tepelnou vodivost

PCMs lze kombinovat s jinými materiály za účelem vytvoření kompozitního materiálu pomocí kterého upravíme vlastnosti. Kompozit může být vytvořen různými způsoby:

- a) Zapuštění jiného materiálu do PCM (grafitová vlákna, částice kovů).
- b) Zapuštění PCM do matrice z jiného materiálu (grafit, kovy, polymerní pěny)

Na Obr. 11 jsou znázorněny časté způsoby zvýšení tepelné vodivosti.



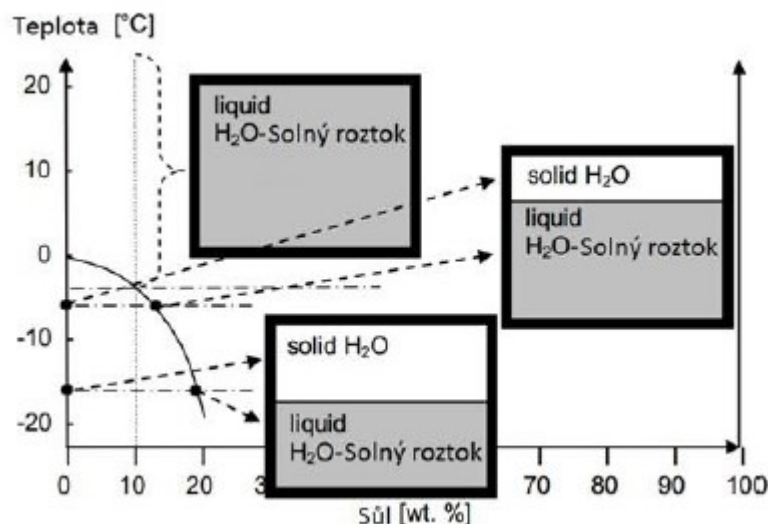
Obr. 11 Způsoby vytvoření kompozitu, pro vylepšení tepelné vodivosti a) Zapuštění materiálu do PCM b) Zapuštění PCM do matrice materiálu. [14]

PCMs mohou být kombinovány s dalšími typy materiálů nebo kompozitů k úpravě jejich vlastností. V případě hydrátů anorganických solí se převážně jedná o nekovové sloučeniny s nízkou tepelnou vodivostí. Jelikož PCM ukládají velké množství energie na malý objem, tak je důležité, aby přenos energie byl co nejvyšší. Zvýšení tepelné vodivosti můžeme dosáhnout přidáním materiálu s vysokou hodnotou tepelné vodivosti, v případě makroskopického měřítka to mohou být kousky kovů nebo kompozity. Ovšem částice s velkou velikostí by mohli zastavit proudění tepla v tavenině. Další možností je vložení PCM do pórovitého materiálu s vysokou tepelnou vodivostí, jako je například grafit. Pak je však důležité zvážit i následné snížení množství energie, kterou jsme schopni do tohoto systému uložit, neboť znatelně snížíme obsah PCM. [14]

1.3.1.4 Separace fází

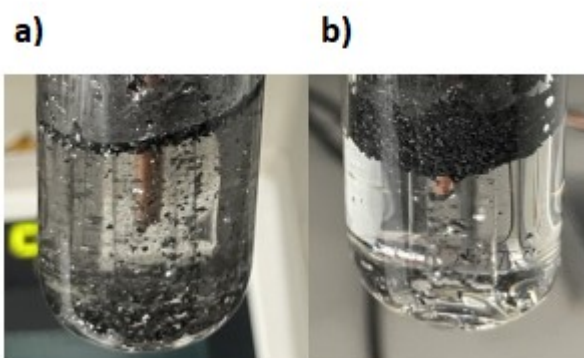
Separace fází je důležitý negativní efekt, který musíme překonat u hydrátů anorganických solí. V případě čisté látky většinou nebývá problém se separací fáze, pokud se (s) a (l) fáze výrazně neliší hustotou. Ovšem v případě, že úpravou jiných vlastností vytvoříme kompozit, tak se může objevit problém se separací fází neboli nedochází k dispergaci částic rovnoměrně do celého objemu taveniny. [14]

Například v případě dvousložkového systému 10 % soli a 90 % vody je při teplotě nad $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ homogenní roztok, ale při ochlazení pod tuto teplotu se začne dělit na dvě fáze (Obr. 12), vodnou fázi, která se bude měnit na pevnou a kapalnou fázi, v níž se bude zvyšovat koncentrace soli – díky tomuto jevu, který zaručí rozdílné hustoty a působením gravitace, dojde k separaci fází. Pokud se teplota bude dále snižovat, bude docházet k tuhnutí dalšího podílu vody a koncentrace soli ve zbývajícím roztoku se bude zvyšovat, jak je tomu na obrázku. Teplota tuhnutí je závislá i na počátečním složení roztoku. [6]



Obr. 12 Fázový diagram závislosti teploty na hmotnostním zlomku soli, v heterogenní oblasti dochází k separaci fází [9]

Separace fází hrozí i v případě využití dalších látek, které se nerozpouští spolu s PCM, což jsou nukleační činidla i další případné přídavné látky. Například v případě použití expandovaného grafitu, pro vylepšení vlastností tepelné vodivosti nemusí po procesu tání dojít k úplné dispergaci částic expandovaného grafitu, zvláště když je expandovaný grafit ve své původní nesmáčivé podobě a jako PCM použijeme hydrát anorganické soli. Na Obr. 13 lze vidět a) expandovaný grafit s upravenou smáčivostí, který se v tavenině PCM disperguje a nedochází k separaci, b) neupravený expandovaný grafit, který se v tavenině PCM nedisperguje a dochází k úplné separaci.



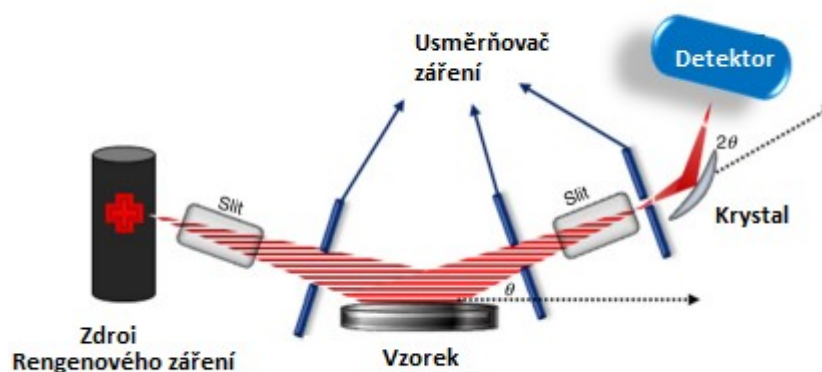
Obr. 13 Separace částic grafitu v tavenině.

1.4 Charakterizace PCM

Pokud chceme vybrat PCM pro danou aplikaci, potřebujeme znát všechny vlastnosti shrnuté v kapitole 1.3. Při studiu hydrátů anorganických solí pro jejich aplikaci jako PCM nás v první řadě zajímají jejich termické vlastnosti a schopnost cyklicky akumulovat teplo, ale také ostatní běžné charakteristiky krystalických látek. V další části jsou podrobně popsány pouze metody, které byly využity v praktické části této diplomové práce. Vlastnosti PCMs které je potřeba charakterizovat, jsou stanoveny pomocí několika metod, jako je rentgenová difrakční analýza, měření tepelné vodivosti, objemové T-cykly k přímému sledování procesu nabíjení/vybíjení látek, metody termické analýzy a kalorimetrie (diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrie) a stanovení hustoty látek.

1.4.1 Rentgenová difrakční analýza

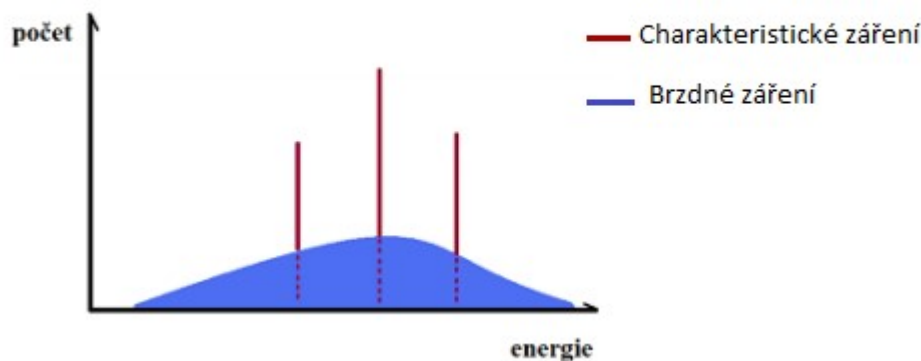
Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda, kterou lze použít k pohledu na monokrystalické nebo polykrystalické materiály. Primárním využitím této techniky je identifikace a charakterizace sloučenin na základě jejich difrakčního vzoru. Obecné schéma rentgenového difraktometru je znázorněno na Obr. 14. [16]



Obr. 14 Obecné schéma uspořádání rentgenového difraktometru [16]

Rentgenové záření vzniká dopadem rychle letících částic nebo kvant záření na látku nebo také při ohybu dráhy elektronů pohybujících se rychlostí blízkou rychlosti světla v synchrotronu. V laboratorních podmínkách je důležitou součástí rentgenka (zdroj rentgenového záření), která získává rentgenové záření dopadem elektronů (vznikající termoemisí z nepřímo žhavené wolframové katody) na anodu. Vybuzené záření dopadá na anodu, kde ztrácí většinu energie, proto je důležité intenzivně chladit. Pouze malé množství elektronů se přemění na rentgenové záření, které z rentgenky vychází z okénka z beryllia.

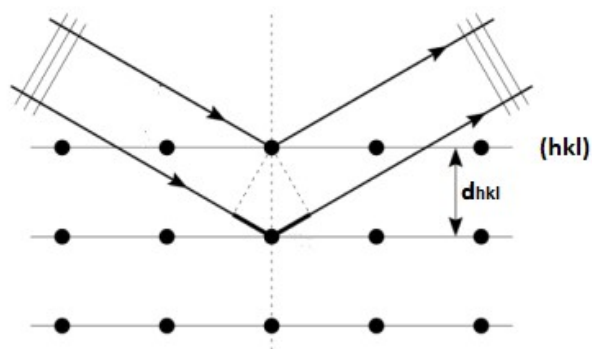
Vznikající rentgenové záření obsahuje dvě složky – spojitě (brzděné) a charakteristické záření (Obr. 15). [17]



Obr. 15 Grafické znázornění dvou složek rentgenového záření – charakteristického a spojitěho záření [9]

Spojitě (brzděné) záření vzniká prudkým zabrzděním elektronů, což má za následek snížení jejich energie. Elektrony postupně ztrácí svou energii řadou srážek s atomy anody. Tím vznikají fotony s různou frekvencí, tím pádem toto záření obsahuje všechny vlnové délky. Charakteristické záření vzniká v případě, že elektron dopadající na atom má dostatečně velkou energii, aby vyrazil elektron z některé vnitřní slupky elektronového obalu atomu. Na místo vyraženého elektronu přeskočí elektron z vyšší hladiny a rozdíl energie se vyzáří jako rentgenové záření. Jelikož elektrony obsazují v atomu kvantové hladiny, vyzářené fotony musí přesně odpovídat určité energii dané z rozdílu energií hladin (na Obr. 15 vyjádřeny jako píky, tj. difrakční linie). [17]

Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření odraženého od krystalické struktury vzorku, ale pouze v případě, že je splněna podmínka Braggova zákona, která nám definuje, při jakých úhlech dopadu rentgenového záření na osnovu rovin s indexy (hkl) může při dané vlnové délce dojít k difrakci (Obr. 16). [17]



Obr. 16 Podmínka Braggova zákona – princip odrazu záření v krystalové mřížce [8]

Dále se pomocí hodnoty mřížkových vzdáleností vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížková konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu.

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (3)$$

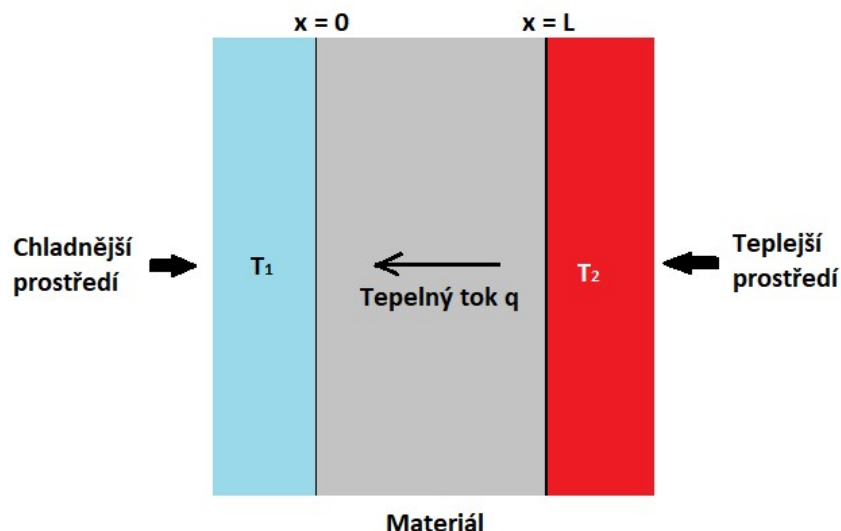
kde d je mezi rovinná vzdálenost, ϑ difrakční úhel (Braggův úhel), n je reflexe, λ je vlnová délka a hkl jsou Millerovy indexy. [9]

1.4.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je schopnost daného materiálu vést teplo. Představuje rychlost, s jakou se teplo šíří z jedné zahřáté části látky do jiných, chladnějších částí. Koeficient tepelné vodivosti je definován jako množství tepla, které musí za jednotku času projít tělesem, aby na jednotkovou délku byl jednotkový teplotní spád, který je způsoben druhým termodynamickým zákonem, kdy teplo vždy prochází z teplejšího prostředí do chladnějšího prostředí, dle rovnice:

$$q = -k \cdot \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (4)$$

kde q je tepelný tok [W/m^2], k je koeficient tepelné vodivosti [W/mK], T je teplota [K], L je šířka materiálu [m]. Nákres této rovnice je znázorněn na Obr. 17.



Obr. 17 Jednoduché schéma definice tepelné vodivosti

Koeficient tepelné vodivosti k se stanovuje experimentálně. Koeficient tepelné vodivosti je závislý na teplotě, tudíž je nutno během měření udržovat konstantní teplotu. Podle typu materiálu, jeho množství a možné úpravy se volí experimentální technika (Obr. 18).



Obr. 18 Experimentální techniky pro měření tepelné vodivosti [18]

Přístroj k měření tepelné vodivosti metodou Modified transient plane source se skládá z řídicí jednotky a senzoru. Senzor má definovanou plochu, která slouží jako zdroj tepla, ale také jako detektor. Jedná se o metodu nedestruktivní, není omezena maximální velikost měřeného vzorku a dokáže měřit v rozsahu teplot od -20 do 192 °C. Výstupem z tohoto přístroje není přímo koeficient tepelné vodivosti, ale efuzivita (e). Efuzivita je množství tepla, které je předáno za daný čas na jednotku plochy a jednotkový teplotní spád. Charakterizuje schopnost materiálu vyměňovat tepelnou energii s jejím okolím a lze ji přepočítat na k pokud známe hustotu a tepelnou kapacitu daného materiálu s využitím vztahu:

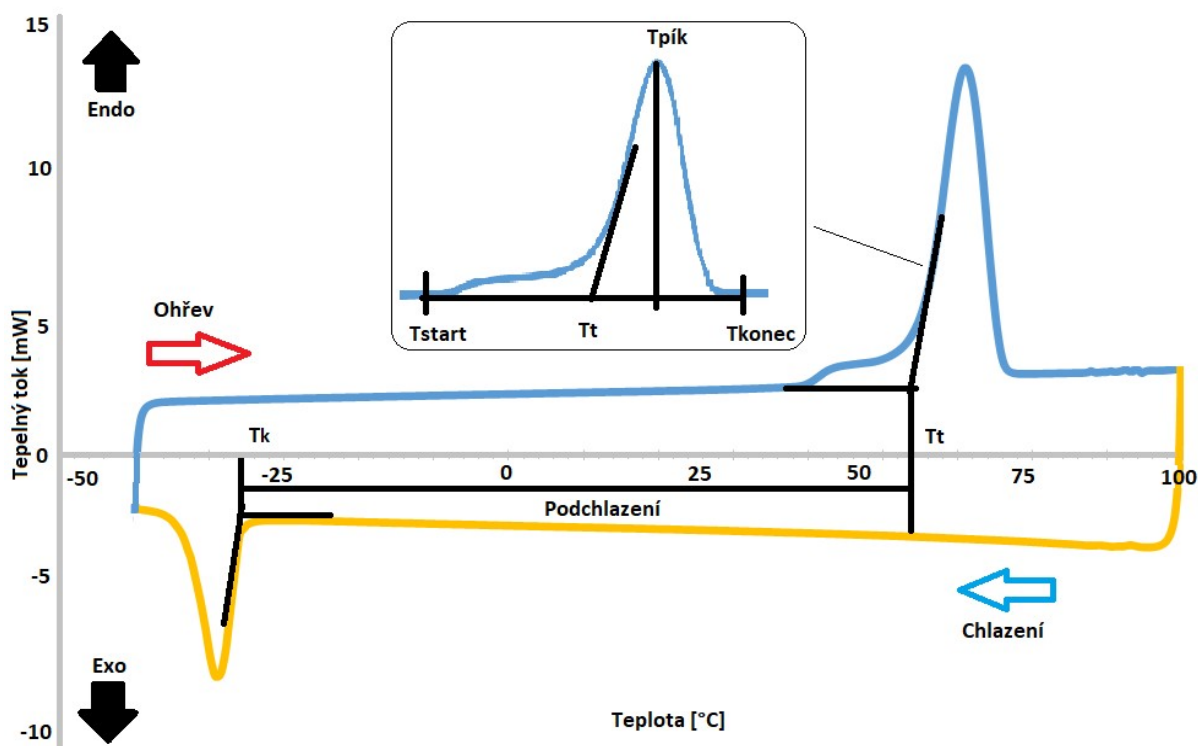
$$e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot c_p} \Rightarrow k = \frac{e^2}{\rho \cdot c_p} \quad (5)$$

kde e je efuzivita [$\text{W}/\text{s}^2\text{m}^2\text{K}$], ρ je hustota [kg/m^3], c_p je měrná tepelná kapacita [J/kgK]. [18]

1.4.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je experimentální metoda, která sleduje tepelné projevy chemických reakcí a fyzikálních dějů probíhajících v materiálu. Tyto tepelné procesy se obvykle sledují v závislosti na čase nebo na teplotě během definovaného teplotního programu. Zařízení, které dokáže změnu teploty měřit se nazývá kalorimetr. [19]

Mnoho fázových změn v materiálech je doprovázeno buď uvolňováním (exotermická reakce) nebo spotřebováním tepla (endotermická reakce). Tento typ procesu nazýváme transformací prvního druhu a v DSC experimentu detekujeme jako pík. Transformace druhého druhu nejsou spojeny s přijímáním ani odevzdáváním tepla fázového přechodu, ale skokově se změní tepelná kapacita, což je pozorováno jako okamžitá změna základní linie záznamu u amorfních látek. [19]



Obr. 19 DSC záznam teplotního cyklu ohřevu a chlazení.

Výstupním signálem je tepelný tok v závislosti na teplotě. Na Obr. 19 je ukázka jednoho teplotního cyklu tání a následné krystalizace, kde pozorované píky odpovídají jednotlivým dějům. Píky směřující nahoru jsou pro endotermní děj a doprovází tání krystalu, píky směřující dolů popisují exotermní děj a doprovází vznik krystalů z taveniny. Z plochy pod píkem lze určit změnu entalpie daného děje. Dále lze z píku určit teplotu krystalizace (T_k) a tání (T_t), také můžeme určit teplotu začátku (T_{start}) a konce (T_{konec}) děje, včetně výšky píku

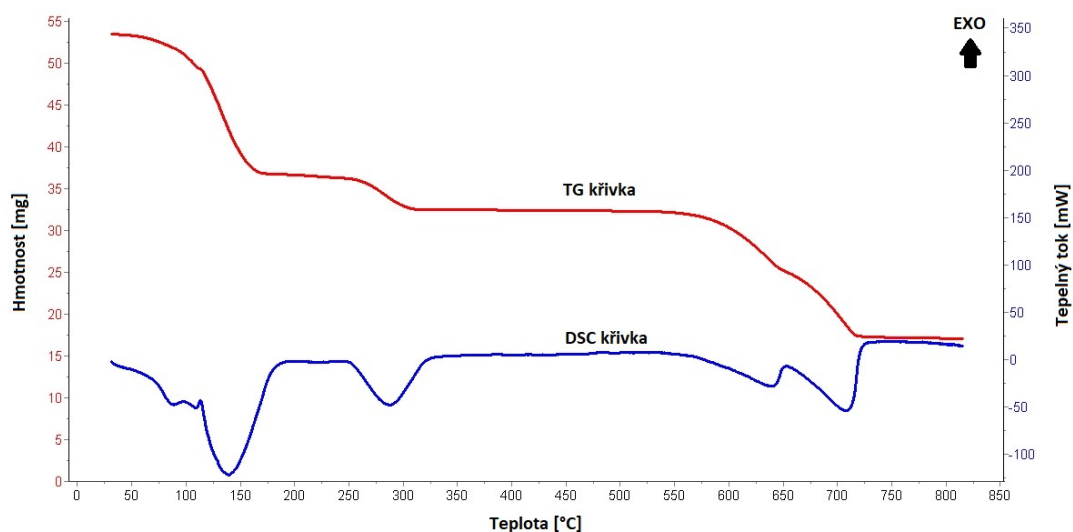
(T_{pik}). Ze známých teplot krystalizace a tání lze stanovit podchlazení (ΔT), jako rozdíl těchto teplot. [6, 19]

1.4.4 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je základní metodou termické analýzy, která sleduje změny hmotností probíhající ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem termogravimetrie je termogravimetrická křivka, která graficky znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě, případně na čase. [21]

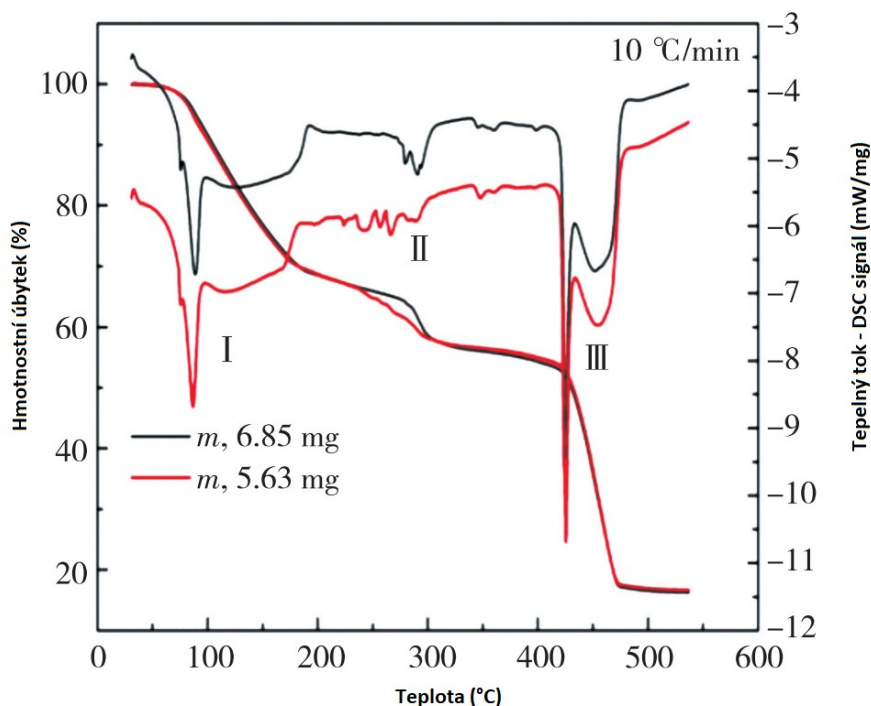
Základní částí termogravimetru jsou váhy, které jsou velmi citlivé a jsou schopny zaznamenat i velice malé úbytky (i v desetinách miligramů), proto je důležité váhy udržovat co nejdále od případných otřesů. Uspořádání vah může být a) vertikální se vzorkem položeným na mechanismu termovah (plnění shora), b) vertikální uspořádání se vzorkem zavěšeným na termovahách, c) horizontální. Všechny tři typy pak využívají kompenzační princip měření hmotnosti, kdy je vzorek po celou dobu experimentu v peci na stejném místě, přičemž jakákoliv změna hmotnosti libovolným směrem je kompenzována pohybem mechanismu opačným směrem. [21]

Jelikož hmotnost je závislá na teplotě, je vedle kelímku se vzorkem na vahách umístěn také termočlánek, pomocí kterého jsme schopni měřit teplotu. Pro lepší interpretaci sledovaných hmotnostních změn je řada termogravimetrů také doplněna o měření DSC signálu, viz Obr. 20. V pecní atmosféře můžeme měnit prostředí (oxidační – vzduch, inertní – Ar, N₂) a následně pak z výsledné reakce jsme pomocí DSC signálu schopni sledovat termické rozklady s popisem teplotního zabarvení i hmotnostního úbytku. [21]



Obr. 20 Ukázka TG/DSC záznamu závislost hmotnostního úbytku na teplotě (TG křivka) a tepelného toku na teplotě (DSC křivka).

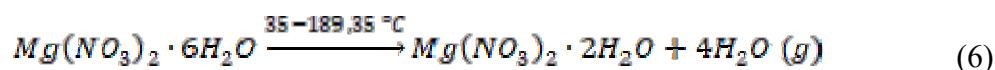
TG/DSC záznam může sloužit také kurčení průběhu chemických reakcí. Z jednotlivých hmotnostních úbytku jsme schopni odhadnout produkty chemické reakce a při doplnění o DSC signál také o tepelném zabarvení dané reakce. Na Obr. 21 je znázorněno měření a vyhodnocení ohřevu hexahydrátu dusičnanu hořečnatého. [20]



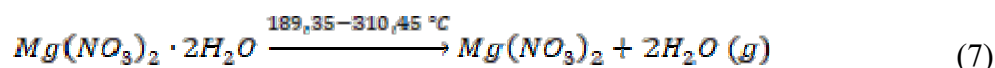
Obr. 21 TG/DSC záznam termického rozkladu hexahydrátu dusičnanu hořečnatého při rychlosti ohřevu 10 °C/min [20]

Jednotlivé kroky jsou na Obr. 21 jsou označeny:

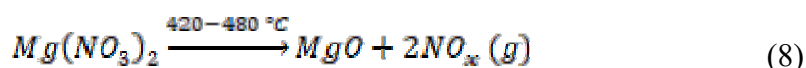
- I. Dochází ke ztrátě 4 molekul vod vázané v hydrátu. Reakce nejspíše přesně odpovídá rovnici 6, neboť můžeme vidět ostrý pík, který dehydrataci popisuje.



- II. Dochází ke ztrátě 2 molekul vody vázané v hydrátu, dle rovnice 7. Dehydratace není tak jednoduchá a nejspíše dochází ke složitějšímu ději, který je pozorován jako několik po sobě jdoucích píků tepelné odezvy.



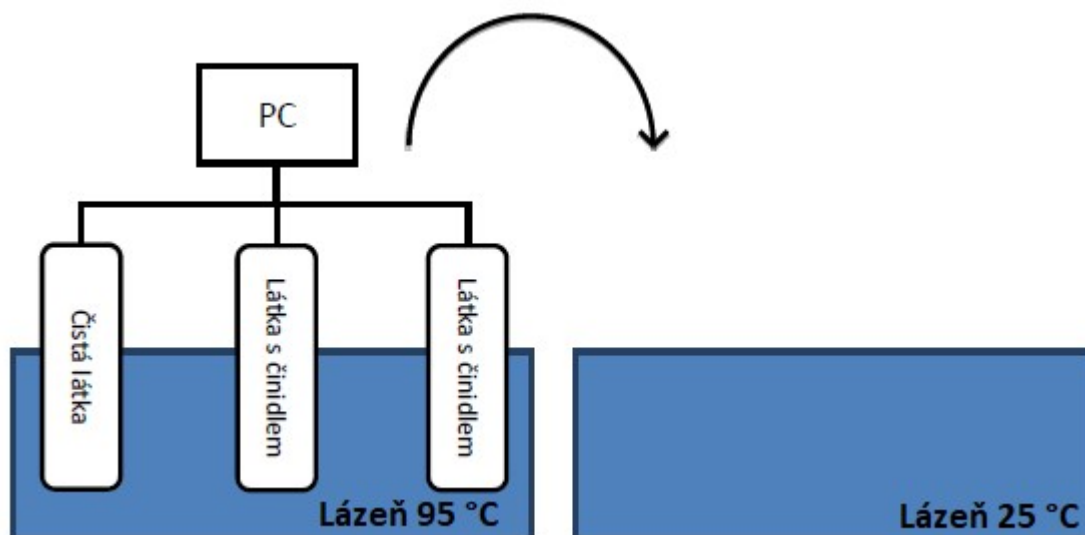
- III. Poslední děj, kdy dochází ke kompletnímu rozkladu dusičnanu na oxid hořečnatý, tato reakce je silně endotermní, tudíž plocha pod píkem je největší. Danou reakci popisuje rovnice 8:



Pro přesnější určení produktů reakce je termogravimetrie často doplněna o další metodu, která je schopna detekovat vzniklé produkty, jako je např. hmotnostní spektrometrie, plynová chromatografie apod. [20]

1.4.5 Objemové T – cykly

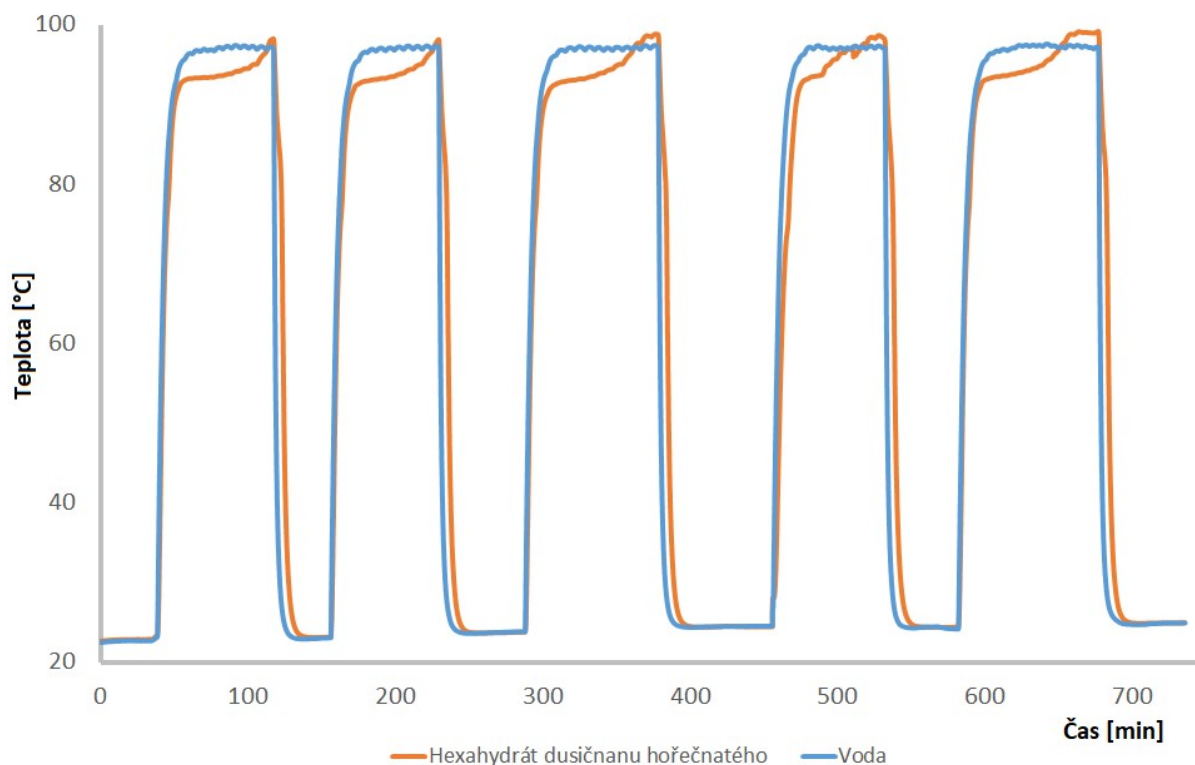
Vyjma klasické diferenční skenovací kalorimetrie, lze termické zabarvení dějů sledovat i jinými způsoby. Objemové T – cykly se v principu od DSC moc neliší, jen zde není sledováno teplo vůči referenci, ale jen zaznamenáváme teplotu ve vzorku v závislosti na čase. Jedná se tedy o zjednodušenou formu kalorimetrického měření. Systém se skládá ze skleněné nádoby, do které je vložen termočlánek, který sleduje teplotu uvnitř nádoby, zatímco je skleněná nádoba vložena do termostatu nastaveného na určitou teplotu, viz Obr. 22. Jelikož se jedná o docela velkou nádobu jsme schopni, kromě signálu z termočlátku, přímo sledovat i chování taveniny vzorku ve větším množství. V takovém objemu může docházet k separaci fázi, např. díky špatné smáčivosti nukleačního činidla nebo látky, která zvyšuje tepelnou vodivost apod.



Obr. 22 Schéma stanovení objemových T – cyklů [6]

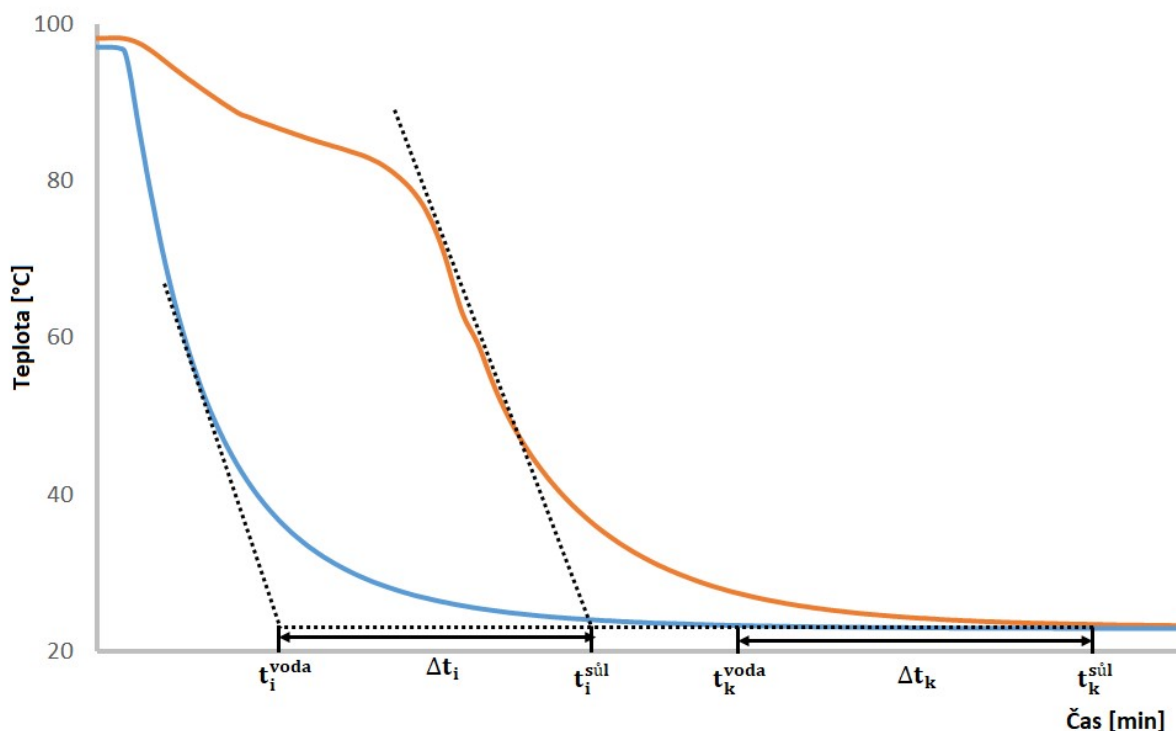
Nádoby na T-cykly jsou umístěny v lázni vždy minimálně dvě, kde v jedné nádobě je referentní látka (destilovaná voda, pokud je teplota do 95 °C). Při změně teploty, tj. přesunutí skleněných nádob z lázně o vyšší teplotě do nižší, jak je zachyceno na Obr. 22, pozorujeme rychlé snižování teploty na teplotu nové lázně v nádobě s referentní látkou, kdežto v nádobě s PCM je pozorováno zpomalení (zastavení) poklesu teploty, když probíhá krystalizace – čím vyšší je množství uvolněného tepla při krystalizaci PCM, tím výraznější je prodleva na pozorované křivce chlazení. Výhoda tohoto typu měření také spočívá v tom, že jsme schopni po ukončení experimentu vyjmout látku ze skleněné nádoby a dále ji analyzovat. Například stanovit její složení po opakované změně fáze (po definovaném počtu cyklů).

Záznam měření termočlánku je znázorněn na Obr. 23. Na grafu je vidět závislost teploty na čase pro hexahydrát dusičnanu hořečnatého a vodu, kde je patrné zpomalení změny teploty pro studovaný hydrát. Z celkové změny teploty při T – cyklech je vidět, že v případě chlazení docházelo k ustálení mnohem rychleji než v případě ohřevu, což bylo způsobeno rozdílnou tepelnou kapacitou a tepelnou vodivostí média obsaženého v lázni.



Obr. 23 Záznam měření termočlánku při T – cyklů pro hexahydrát dusičnanu hořečnatého a vody

Způsob vyhodnocení křivek T – cyklů je znázorněn na Obr. 24. Pro vyhodnocení jsou sestrojeny tečny ke křivce. Pomocí těchto tečen jsou určeny časy t_i , které definují začátek děje ohřevu nebo chlazení. Časy pro vzorky hydrátu měřených touto metodou se od reference (vody) liší, jelikož změna teploty je výrazně zpomalena rozdílnou tepelnou kapacitou vody a hydrátu. Dále je uveden čas t_k , který definuje čas, kdy došlo k ustálení konstantní teploty (vznik izotermy). Rozdíly těchto časů Δt_i a Δt_k popisují děj tání nebo krystalizaci, vztaženou na vzorek, pozorujeme tedy zpoždění popisující akumulaci latentního tepla.



Obr. 24 Vyhodnocení chlazení při T – cyklu

1.4.6 Stanovení hustoty

Hustota je důležitým parametrem pro PCMs. Velikost póru uvnitř pevného materiálu výrazně mění tepelnou vodivost, která je stěžejním parametrem pro PCM. V opačném případě je velikost póru, související s nižší hustotou, stěžejní například pro umístění PCM do matrice materiálu pro vylepšení daných vlastností. Hustota látky je velice ovlivněna vlastnostmi daného materiálu, jako je velikost částic, velikost póru, uspořádání částic apod.

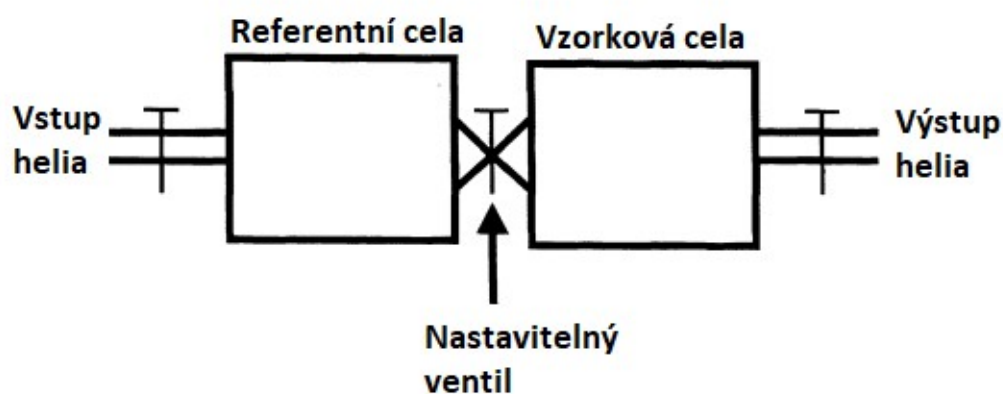
Princip pro výpočet hustoty vychází z obecné rovnice vztahu mezi hmotností dané látky (m) a objemu, který látka zaujímá (V). [9]

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (9)$$

Hustotu můžeme měřit různými způsoby:

- Vážkovou metodou: Vzorek se jednoduše zváží za sucha na vzduchu a poté se znovu zváží, když je ponořen v odplyněné kapalině o známé hustotě. Rozdíl mezi těmito dvěma hmotnostmi je vztlaková síla, ze které následně vypočteme hustoty daného tělesa. [22]

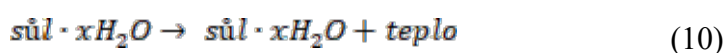
- Kapalinový pyknometr: Podobný princip, jako v případě vážkové metody, pouze místo hmotnosti měříme specifický objem. Vzorek se umístí do kapalinového pyknometru a množství vytlačené kapaliny se zaznamenává jako objem vzorku. Hmotnost vzorku zváženém na vzduchu se vydělí jeho objemem a vypočte se jeho hustota (rovnice 9). [22]
- Plynový pyknometr: Měření probíhá obdobně jako v případě kapalinového pyknometru, jen místo kapaliny se používá plyn. Nejčastěji se jako plynné médium využívá suché a čisté hélium, jelikož jsou atomy hélia malé a mohou proniknout i mezi póry daného materiálu. Výsledky jsou mnohem přesnější než v případě kapalinového pyknometru. Pyknometr určuje objem pevné látky měřením tlakového rozdílu, kdy se známé množství stlačeného helia nechá proudit z přesně známého referenčního objemu do vzorkové cely, rovněž o přesně známém objemu, která obsahuje vzorek (Obr. 25). [22]



Obr. 25 Schéma heliového pyknometru [22]

1.5 Vlastnosti hydrátů anorganických solí

Velké zastoupení v komerčně vyráběných PCMs mají hydráty anorganických solí, případně eutektika míchání i s organickými látkami. Energie uložena v hydrátech anorganických solí je uvolňována pomocí hydrátové vody. Jedná se o reverzibilní děj, při kterém dochází k dehydrataci a následné hydrataci, tento děj je doprovázen uvolněním nebo spotřebou energie. Dehydrataci lze popsat pomocí jednoduché rovnice 10:



Hydráty anorganických solí využívány pro akumulaci tepla se vyznačují vysokou hodnotnou množstvím latentního tepla, které jsou schopny akumulovat, vysokou tepelnou kapacitou, jsou nehořlavé, levné a snadno dostupné. Nevýhodou hydrátů anorganických solí je korozivnost vůči většině kovů, nestabilita vedoucí k degradaci a ztráty vody a vysoká hodnota podchlazení. Dále se může stát, že množstvím cyklů se razantně snižuje množství energie, kterou jsme schopni uložit do materiálu. Většina hydratovaných solí taje inkongruentně s tvorbou nižší hydrátované soli a následuje nevratné snížení skladovací kapacity. V této práci tedy mluvíme o sledování tání hydrátů solí, ale jedná se o dehydrataci (za vzniku taveniny). [23]

Tabulka 4 Vlastnosti hydrátů anorganických solí [3]

Látka	Hustota [kg/m ³]	Teplota tání [°C]	Tepelná vodivost [W/mK]	Entalpie tání [kJ/kg]
MgCl ₂ · 6H ₂ O	1450 (l, 120 °C) 1569 (s, 20 °C)	117	0,570 (l, 120 °C) 0,694 (s, 20 °C)	168,6
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1550 (l, 94 °C) 1636 (s, 25 °C)	89	0,490 (l, 95 °C) 0,611 (s, 37 °C)	162,8
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1680 (s, 25 °C)	48,5	1,534 (s, 25 °C)	-
CaCl ₂ · 6H ₂ O	1562 (l, 32 °C) 1802 (s, 24 °C)	29	0,540 (l, 38,7 °C) 1,088 (s, 23 °C)	190,8
Ca(NO ₃) · 4H ₂ O	1820 (s, 25 °C)	42,7	0,575 (s, 25 °C)	144,4
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	1937 (l, 84 °C) 2070 (s, 24 °C)	48	0,653 (l, 85,7 °C) 1,225 (s, 23 °C)	265,7
NaHPO ₄ · 12H ₂ O	1522	36	-	265

V Tabulce 4, jsou uvedeny vlastnosti vybraných hydrátů anorganických solí, jako je hustota, teplota tání, tepelná vodivost a entalpie tání. Čisté hydráty anorganických solí se běžně nepoužívají. Častěji se využívají eutektické směsi, které mají mnohem lepší vlastnosti a jsou stabilnější z hlediska cyklického použití. V Tabulce 5 můžete vidět komerčně vyráběné eutektické směsi hydrátů anorganických solí. Složení těchto směsí je často hlídáno, proto jsou v tabulce vyobrazeny pouze zkratky.

Tabulka 5 Vlastnosti komerčně vyráběných eutektických směsí PCM [3]

Látka	Hustota [kg/m ³]	Teplota tání [°C]	Tepelná vodivost [W/mK]	Entalpie tání [kJ/kg]
S32	1460	32	0,51	200
S34	2100	34	0,52	115
S50	1601	50	0,43	100
S58	1505	58	0,69	145
S72	1666	72	0,58	127
S83	1600	83	0,62	141

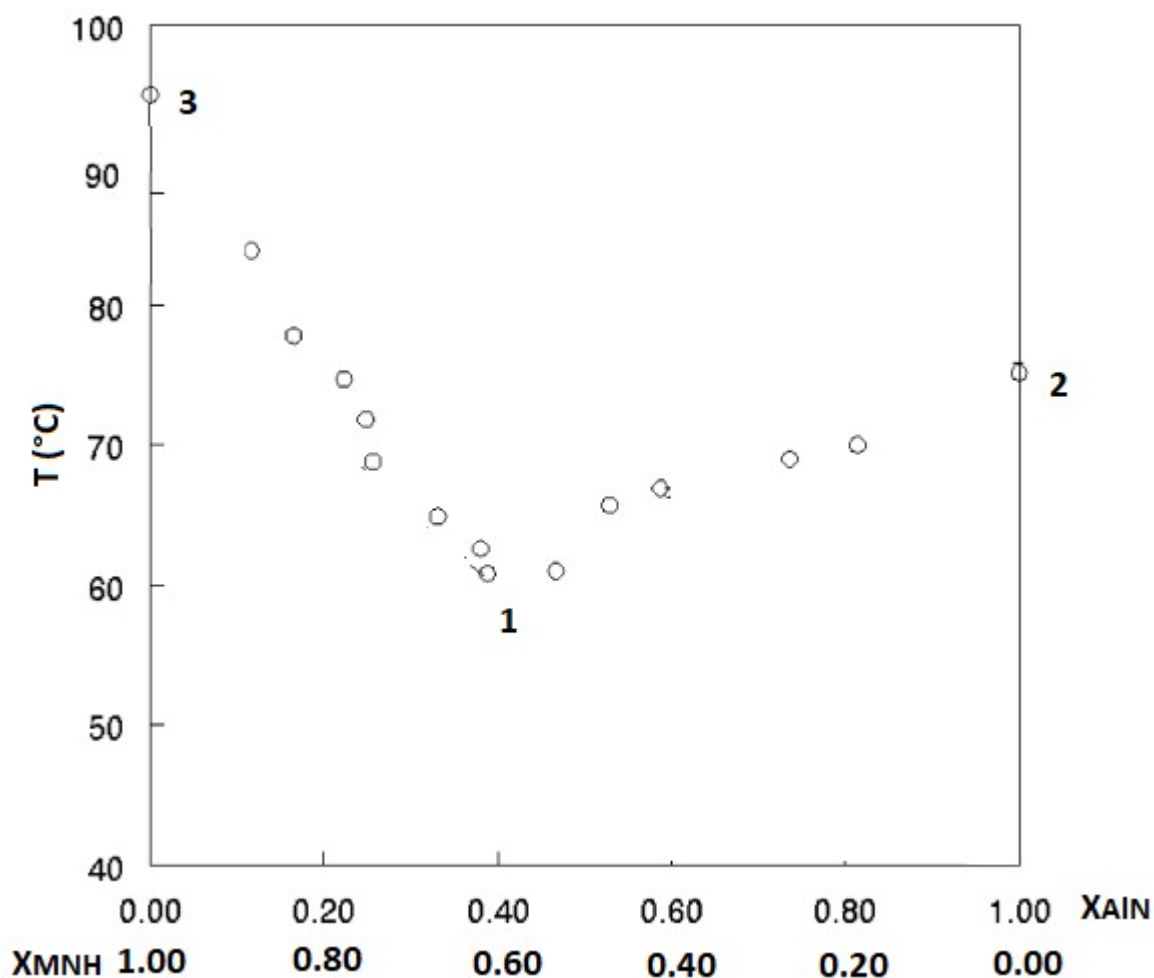
1.5.1 Vybrané hydráty dusičnanů

V diplomové práci byla věnována pozornost hydrátům dusičnanů a to zejména třem: tetrahydrátu dusičnanu manganatého, nonahydrátu dusičnanu hlinitého a hexahydrátu dusičnanu hořečnatého. Základní informace a popis těchto čistých hydrátů jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6 Základní informace vybraných hydrátů dusičnanů [24 ,25, 26]

Látka	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O
CAS	7784-27-2	20694-39-7	13446-18-9
Molární hmotnost	375,13	251,01	256,41
Vzhled	Bílé krystaly	Narůžovělé krystaly	Bílé krystaly
Hustota při 20 °C	0,88 g/cm ³	2,13 g/cm ³	1,46 g/cm ³
Teplota tání	73,5 °C	37 °C	89 °C
Rozpustnost	67,3 g/ 100 ml H ₂ O	380 g/ 100 ml H ₂ O	42 g/ 100 ml H ₂ O
pH	2-4 (50 g/1% roztok při 20 °C)	3 (50 g/1% roztok při 20 °C)	5-7 (50 g/1% roztok při 20 °C)
Stabilita	Stabilní	Stabilní	Stabilní

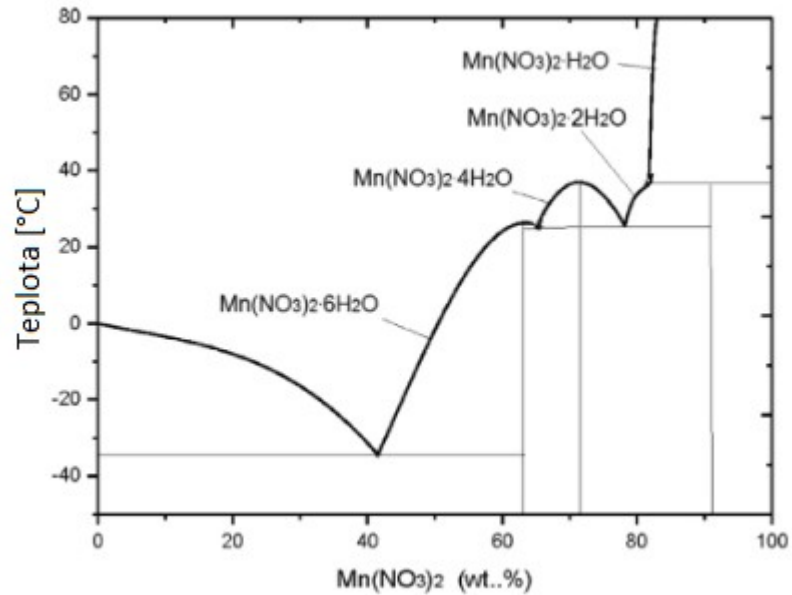
Fázové diagram čistých hydrátů dusičnanů, které se běžně používají pro PCM se studují a dají se dohledat v literatuře, avšak v případě použití hydrátu, který se běžně jako PCM nepoužívá je často velice obtížné tyto fázové diagramy dohledat. Fázový diagram pro čistý nonahydrát dusičnanu hlinitého bylo obtížné nalézt, jelikož se tento hydrát nejčastěji využívá v eutektické směsi s hexahydrátem dusičnanu hořečnatého. Fázový diagram právě této směsi je znázorněn na Obr. 26.



Obr. 26 Fázový diagram pro nonahydrát dusičnanu hlinitého a hexahydrát dusičnanu hořečnatého [27]

Během měření tohoto fázového diagramu nebyla využita žádná nukleační činidla. Podchlazení o 2–4 °C bylo zjištěno při složení 0,4, kde můžeme také pozorovat vznik eutektické směsi (bod 1). Dále lze vidět teplotu tání pro čistý nonahydrát dusičnanu hlinitého, při 75 °C (bod 2) a teplotu tání hexahydrátu dusičnanu hořečnatého při 96 °C (bod 3).

Fázový diagram pro hexahydrát dusičnanu manganatého v systému čistý hydrát a voda je znázorněn na Obr. 27. Z grafu lze pozorovat, že je vysoce rozpustný ve vodě. Dále lze vypožorovat, že existují dvě hydratované sloučeniny, které tají kongruentně.



Obr. 27 Fázový diagram pro hexahydrát dusičnanu manganatého [28]

2. Experimentální část

2.1 Seznam chemikálií

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Sigma – Aldrich, Praha
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Penta s.r.o., Chrudim
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Lach – ner s.r.o., Neratovice
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Penta s.r.o.
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Lach – ner s.r.o., Neratovice
CaO	–	p.a., Lachema, Brno
CaCO ₃	–	p.a., Lachema, Brno
Ca(OH) ₂	–	p.a., Eluka
BaO	–	p.a., Penta s.r.o., Chrudim
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	–	p.a., Penta s.r.o., Chrudim
AlO(OH)	–	Böhmite obsah 75 % Al ₂ O ₃ , Sasol. Hamburg
TiO ₂	–	rutil p.a., Precheza a.s., Přerov
SrCO ₃	–	91,2 %, J.T.Baker, U.S.A.
Sr(OH) ₂	–	95 %, Sigma – Aldrich, Praha
MgO	–	p.a., Penta s.r.o., Chrudim.
Mg(OH) ₂	–	95 %, Fisher Scientist
Grafit	–	98 %, UF, Čína
Grafen	–	HQ, Graphene epoxies Inc.
Expandovaný grafit	–	Sigma – Aldrich, Praha
Dodecylbenzen sulfonát sodný	–	95 %, Sigma – Aldrich, Praha
Zeolit (Mordenit)	–	Zeolyst International, Kancas City
Zeolit (BEA)	–	Zeolyst International, Kancas City
Aktivní uhlí (6557)	–	Sigma – Aldrich, Praha
Aktivní uhlí (6541)	–	Sigma – Aldrich, Praha

Pro přehlednější popis bylo pro chemikálie zavedeno značení (zkratky), které je popsáno v Tabulce 7.

Tabulka 7 Značení vybraných látek

Látka	Značení
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AlNH
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MnNH
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MNH
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NiNH
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MCH
Expandovaný grafit	EG
Dodecylbenzen sulfonát sodný	DDBS
Zeolit (mordenit)	MOR
Zeolit (beta)	BEA
Aktivní uhlí (6557)	AK1
Aktivní uhlí (6541)	AK2

2.2 Smáčivost expandovaného grafitu

Expandovaný grafit (EG) je přirozeně hydrofobní vůči vodě a obdobně se chová i v tavenině vybraných hydrátů dusičnanů, tato vlastnost je znázorněna na Obr. 13 (vlevo). Aby se EG dal využít v námi testovaných PCMs, musí se zlepšit smáčivost. Zlepšení smáčivosti lze dosáhnout úpravou povrchu EG pomocí různých skupin, jako jsou skupiny -OH, -SO₃H nebo obalení částic grafitu pomocí TiO₂. V rámci této diplomové práce bylo testováno několik metod uvedených v literatuře, kde zkratky označení metody a koncentrace použitých složek pro dané metody jsou shrnuty v Tabulce 8. Jednotlivé metody jsou podrobněji popsány v dalších kapitolách. [29]

Tabulka 8 Popis metod použitých na úpravu smáčivosti EG – koncentrace, čas reakce a zkratky pro označení upravených EG vzorků

Metody pro úpravu EG	Informace	Zkratka pro upraveny EG
Úprava pomocí HNO ₃	2 g EG + 200 ml HNO ₃	EGHN
Úprava pomocí DDBS	5 g EG + 10 g (20 g DDBS / 100 g H ₂ O)	EGD20
	5 g EG + 10 g (10 g DDBS / 100 g H ₂ O)	EGD10
	5 g EG + 10 g (5 g DDBS / 100 g H ₂ O)	EGD5
Povrchová úprava pomocí TiO ₂	1 g EG + 8 ml 20 % etOH + 180 mg TiO ₂	EGTiA
	1 g EG + 6 ml 20 % etOH + 180 mg TiO ₂	EGTiB
	1 g EG + 8 ml 20 % etOH + 236 mg TiO ₂	EGTiC
Úprava pomocí směsi H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	0,3 g EG + 17,5 ml H ₂ SO ₄ + 7,5 ml H ₂ O ₂ ; 5 h reakce	EG5H
	0,3 g EG + 90 ml H ₂ SO ₄ + 30 ml H ₂ O ₂ ; 2 h reakce	EG2H

2.2.1 Úprava pomocí HNO₃

Pomocí této metody docházelo k interakci mezi EG a HNO₃ (65 %, Lach – ner s.r.o., Neratovice). Navážené 2 g EG byly vloženy do 400 ml kádinky a bylo přidáno 200 ml HNO₃. Kádinka byla přikryta hodinovým sklíčkem a byla míchána pomocí magnetického míchadla (otáčky 500 ot/min) po dobu 24 h. Každou pátou hodinu byla kádinka se suspenzí kontrolována a průběžně měřena teplota, zda během míchání nedochází k vysokému nárůstu teploty. Po uplynutí 24 h byla suspenze filtrována pomocí papírového filtru s modrým pruhem. Filtrační koláč byl několikrát promýván destilovanou vodou, dokud filtrát neměl neutrální pH. [30, 31]

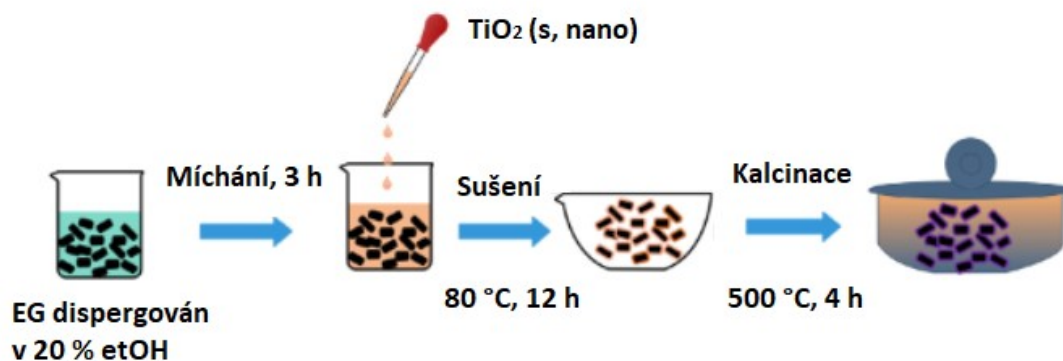
2.2.2 Úprava pomocí DDBS

DDBS je detergent, jedná se o látku, která upravuje povrchové vlastnosti látek. Nejprve byla připravena vodná suspenze, přidavkem 20 g DDBS do 100 g H₂O. Tato suspenze byla v 250 ml kádince rozmíchávána pomocí magnetického míchadla po dobu 1 h při 500 ot/min. Z této výchozí suspenze byly připraveny roztoky – 5 g DDBS / 100 g H₂O, 10 g DDBS / 100 g H₂O. Do každé kádinky obsahující rozdílné koncentrace DDBS bylo přidáno 0,5 g EG. Tyto suspenze byly následně míchány magnetickým míchadlem po dobu

3 h. Po uplynutí 3 h byla suspenze filtrována na papírovém filtru s modrým pruhem. Filtrační koláč byl několikrát promýván destilovanou vodou. [32]

2.2.3 Povrchová úprava pomocí TiO₂

Metoda vychází z povrchové úpravy pomocí nano částic TiO₂, které obklopí částici EG a upraví její vlastnosti a částice se stane smáčivou. Schematicky je postup znázorněn na Obr. 28.



Obr. 28 Povrchová úprava pomocí TiO₂ [33]

Nejprve byl 1 g EG rozmíchán v 8 ml vodném roztoku ethanolu (20 hm. %) v kádince, do této suspenze se následně dávkovalo 180 mg TiO₂ (s, nano). Takto připravená suspenze se nechala pomocí magnetického míchadla rozmíchávat po dobu 3 h. Následně byla suspenze převedena do odpařovací misky, kde při 80 °C po dobu 12 h docházelo k odpaření veškerého rozpouštědla. Po sušení byl vzorek převeden do keramického kelímku a při 500 °C kalcinován po dobu 4 h. Byly připraveny vzorky s rozdílnou koncentrací TiO₂, které jsou uvedeny v Tabulce 8. [33]

2.2.4 Úprava pomocí směsi H₂SO₄/H₂O₂

Pomocí této metody docházelo k oxidaci povrchu expandovaného grafitu, a to působením kyseliny sírové (96 %) a peroxidu vodíku (30 %) v poměru 70:30 hm. %. Do baňky s kulatým dnem bylo naváženo 0,3 g EG a přidáno 17,5 ml H₂SO₄ a 7,5 ml H₂O₂, kde během okamžiku začaly vznikat páry, tudíž byla baňka připojena k chladiči, aby docházelo k opětovné kondenzaci těchto par. Reakce probíhala po dobu 5 h. Během působení byl roztok co 30 min promícháván pomocí ultrazvukové lázně. Po ukončení reakce byla suspenze odstředěna na centrifuze při 2000 ot/min. Částice EG byly několikrát promyty a opět odstředěny na centrifuze, dokud pH filtrátu nebylo neutrální. Po promytí byl již upravený EG převeden na hodinové sklíčko a sušen v sušárně při 40 °C po dobu 12 h. Obdobně byl

připraven i druhý vzorek s větším objemem použitých kapalin, jak je uvedeno v Tabulce 8. [34]

2.3 Hydrotermální syntéza

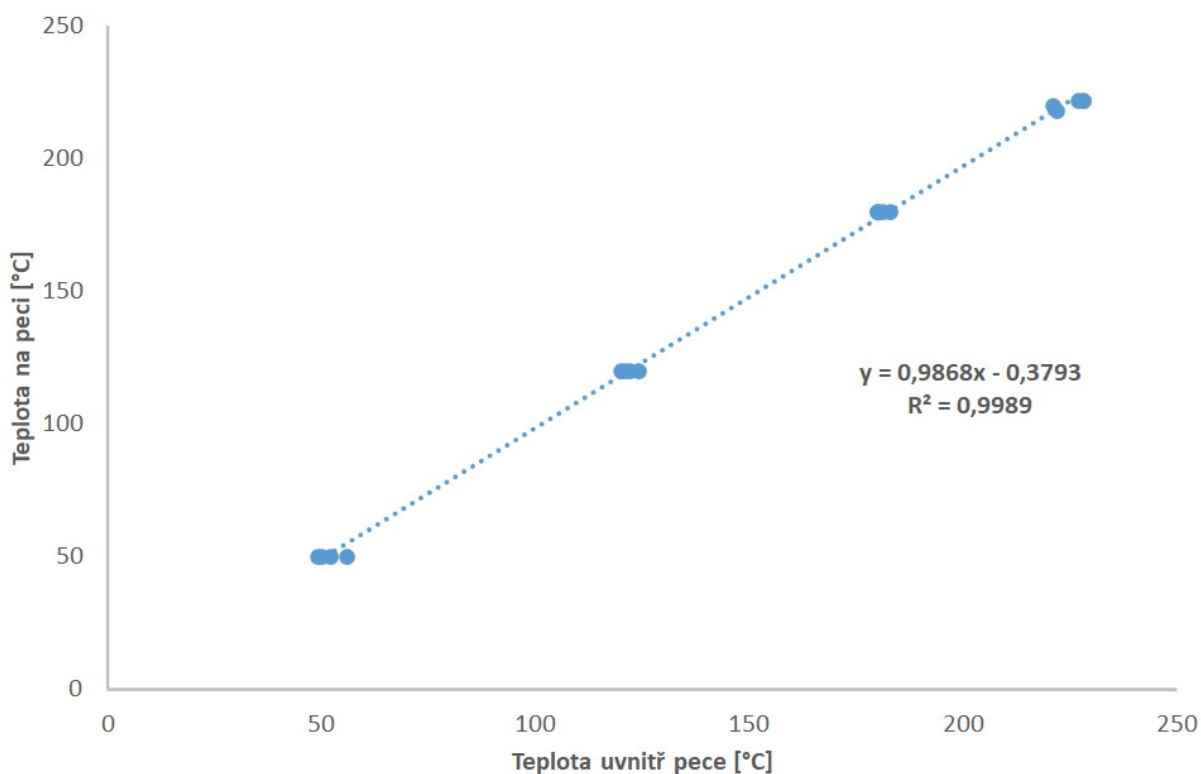
Pomocí hydrotermální syntézy byla snaha implementovat krystaly MNH do pórů porézních materiálů. V této části práce byl jako porézní materiál použit zeolit MOR, BEA a aktivní uhlí AK1 a AK2. Syntéza probíhala v sušárně s rotační hřídelí, na kterou byl upevněn držák na tlakové nádoby se vzorky. Pomocí hřídele docházelo k otáčení vzorků a k ideálnímu promíchání směsi, aby se reakce urychlila a probíhala rovnoměrně v celém objemu vzorku. Nádoby se vzorky se skládaly z vnější a vnitřní části (Obr. 29):

- A) Vnější část – ocelový plášť, odolný vůči tlaku a teplotě.
- B) Vnitřní část – teflonová vzorkovnice, odolná vůči chemikáliím. Objem 15 cm³.



Obr. 29 Nádoby pro měření při hydrotermální syntéze

Jelikož bylo důležité hlídat správnou teplotu, před vlastní syntézou byla sušárna kalibrována. Kalibrace probíhala pomocí měření několika teplot a byla vytvořena kalibrační křivka závislosti teploty udávané na teploměru sušárny a reálné teploty uvnitř pece měřené pomocí teploměru. Závislost je znázorněna na Obr. 30. Výpočet pro syntézu, která probíhala, při 95 °C vychází z rovnice regrese a na termostatu na sušárně byla nastavena hodnota 95,9 °C.



Obr. 30 Kalibrační křivka pro sušárnu

MNH byl mechanicky smíchán se zeolity a aktivním uhlím v různých koncentracích a následně byl vložen do sušárny, která byla předem vyhřátá na 95 °C (temperace trvala 1,5 h před vložením vzorků). Byl zapnut motor a vzorky byly promíchávány. Syntéza trvala vždy 1 h a 3 h pro určitou koncentraci. Těsně před vytažením byly kádinky vyhřáté na podobnou teplotu, jako byla teplota v peci. Do těchto přehřátých kádinek byla převedena tavenina, která byla intenzivně míchaná, aby vznikly co nejmenší krystaly. Dané koncentrace a časy syntézy jsou znázorněny na schématu Obr. 31.

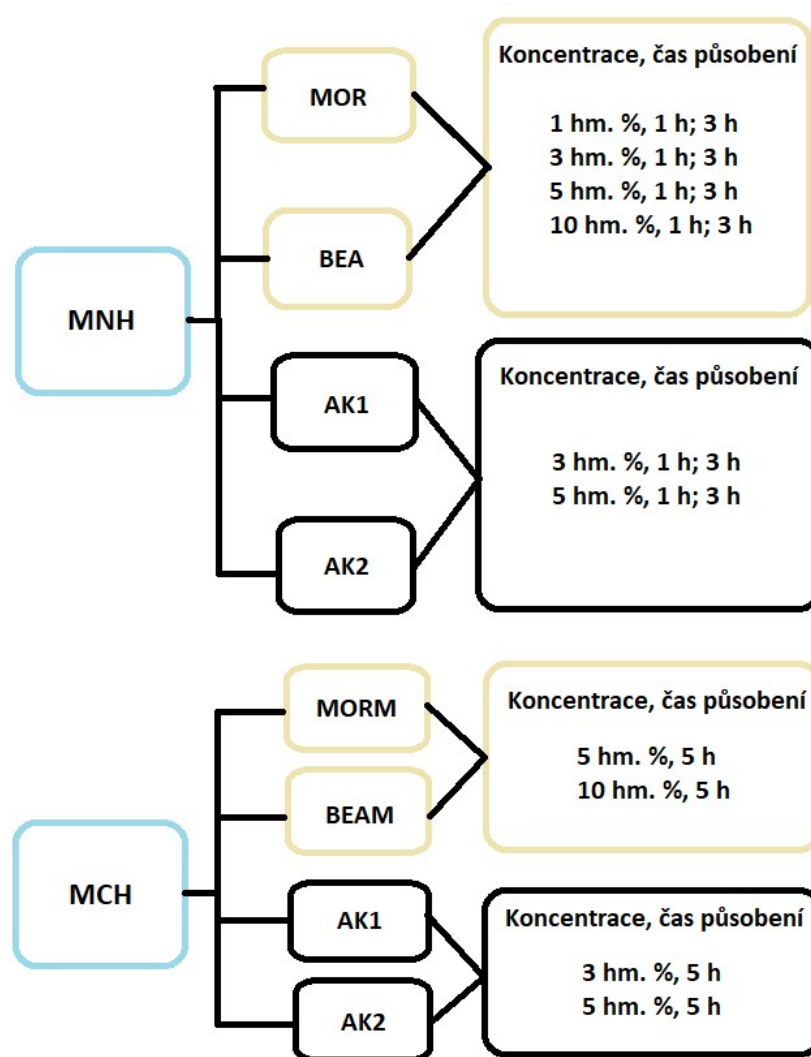
Pro porovnání byla hydrotermální syntéza použita také pro sůl MCH. MCH byl vybrán, protože se jedná o dobře studovanou látku s publikovanými výsledky o jeho akumulačních schopnostech. [35]

2.3.1 Úprava zeolitů MOR a BEA

Zeolity mají trojrozměrnou vazbu tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které jsou navzájem propojeny sdílením vrcholových kyslíků. Negativní náboj na mřížce zeolitů je vyrovnáván kationty, které obsazují mřížkové dutiny. V případě zeolitů používaných v diplomové práci, byl kation uvnitř dutin NH_4^+ . Při hydrotermální syntéze s hydrátem MNH, docházelo k občasné záměně NH_4^+ za Mg^{2+} , tento děj se dal vypořádat u některých vzorků s únikem

velmi slabého čpavkového zápachu po otevření tlakové nádoby. Zeolity BEA a MOR byly pro měření MCH upraveny pomocí výměny právě zmiňovaného NH_4^+ za Mg^{2+} .

Výměna iontů byla prováděna v litrové kádince, do které bylo naváženo 5 g zeolitu BEA nebo MOR a přidáno 500 g roztoku MNH o koncentraci 0,1 mol/l. Kádinka se suspenzí byla intenzivně míchána při 300 ot/min po dobu 24 h. Po uplynutí této doby byla suspenze zbavena přebytečné kapaliny pomocí filtrace na centrifuze. Pevná fáze byla opět rozmíchána v nově připraveném roztoku MNH a opět míchání trvalo po dobu 24 h. Takto to bylo provedeno celkem třikrát. Vlhký zeolit byl následně vysušen v sušárně při 80 °C. Pro přehlednost byl takto upravený zeolit pojmenován jako BEAM a MORM.

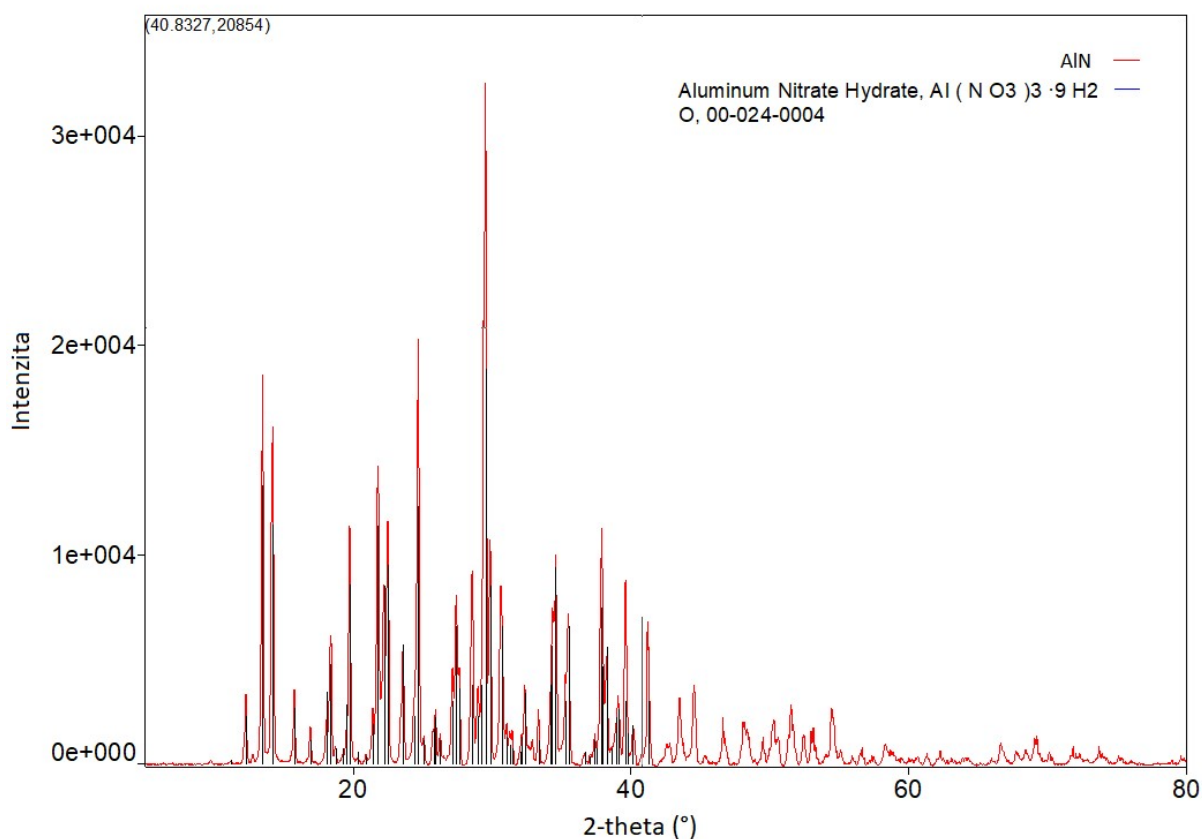


Obr. 31 Koncentrace a časy hydrotermální syntézy

2.4 Charakterizace vybraných hydrátů

2.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí XRD byly stanoveny složení vybraných látek: hydráty dusičnanu, zeolity, aktivní uhlí, včetně solí, které byly implementovány do matrice zeolitu a aktivního uhlí (příprava je popsána v kapitole 2.3). Jednotlivé vzorky bylo pro měření nutno upravit do formy jemně namletého prášku, protože se jedná o práškovou difrakci. Dané krystalické vzorky byly jemně rozemlety v achátové třecí misce. Mletí bylo prováděno opatrně, aby nedošlo při vysokém tlaku k uvolnění hydrátové vody. Připravený prášek byl převeden na měrné sklíčko, na kterém byl vložen do stolního difraktometru MiniFlex 600. Měření probíhalo při 25 °C, v rozsahu 5–80 ° 2θ, s velikostí kroku 0,02 °, rychlostí 10 °/min, při napětí 40 kV a hodnotě proudu 15 mA. Změřená rentgenová spektra byly následně porovnána s databází (PFL +4). Ukázka porovnání difrakčních linií databáze a získaných rentgenových spekter z experimentu je znázorněno na Obr. 32.



Obr. 32 Záznam rentgenového spektra $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ včetně porovnání s databází

Na difrakčním spektru pro čistý AlN je patrné, že experimentální difrakční linie svou pozicí a vzájemným poměrem intenzit odpovídají difrakčnímu spektru pro tuto látku

z databáze – jedná se tedy o čistý AlN. Při vyhodnocení difraktogramů obecně je důležité, aby veškeré píky záznamu odpovídaly píkům z databáze. Není-li tomu tak, je potřeba dohledat další látky, pro které by polohy píku odpovídaly a je možné, že v daném vzorku vznikly. Z literatury je nutno vyhledat jaké látky by mohly být obsaženy jako nečistoty, případně jaké produkty by mohly vznikat při degradaci hydrátu apod.

2.4.2 Tepelná vodivost

Jednotlivé čisté hydráty byly měřeny na zařízení pro měření tepelné vodivosti TCi (C – Therm, Kanada), jelikož je tepelná vodivost závislá na okolní teplotě bylo toto zařízení umístěno do teplotní komory TPS (Tenney Enviroment, U.S.A.), kde byl nastaven teplotní program 10–25–40, který je podrobně popsán v Tabulce 9.

Tabulka 9 Teplotní program označený jako 10–25–40 pro měření tepelné vodivosti.

Teplota [°C]	Čas [min]	Děj
10	30	Ustálení teploty, izoterma.
10	60	Izoterma, měření.
25	30	Nárůst teploty.
25	60	Izoterma, měření.
40	30	Nárůst teploty.
40	60	Izoterma, měření.

Kalibrace přístroje byla provedena dle instrukcí výrobce. Kalibrace se prováděla pomocí standardních vzorků dodaných výrobcem, kde je přesně známý koeficient tepelné vodivosti. Jednalo se o materiály:

- Destilovaná voda (kapalina) – $k = 0,61 \text{ W/mK}$
- LAF 6720 (pěna) – $k = 0,12 \text{ W/mK}$
- Pyrex (polymer) – $k = 1,2 \text{ W/mK}$
- Pyroceram (keramika) – $k = 29 \text{ W/mK}$
- Fosforbronz (kov) – $k = 90 \text{ W/mK}$
- Měď (kov) – $k = 500 \text{ W/mK}$

Následně po kalibraci bylo provedeno měření hydrátů. Krystalické hydráty se nejprve pomocí lisu BSML 11 (BRIO, Hranice) slisovaly při tlaku 10 bar do tablety o hmotnosti 5 g. Následně byla pomocí posuvného měřidla změřena velikost dané tablety a vypočítána její

hustota. Na senzor bylo nanášeno kontaktní činidlo (termosilikonová pasta), aby došlo k ideálnímu kontaktu mezi senzorem a tabletou hydrátu.

2.4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Měření cyklů pomocí diferenční skenovací kalorimetrie probíhalo na přístroji DSC Pyris 1 (Perkin – Elmer, U.S.A), který byl kalibrován vedoucí práce pomocí teplot tání a entalpických změn čistých kovů.

Jednotlivé vzorky byly naváženy do hliníkového kelímku a zalisovány. Navážka se pohybovala okolo 10 mg, pouze v případě měření AlN, který obsahuje devět molekul hydrátové vody a často docházelo k pootevření hliníkového kelímku v důsledku vysoké tenze par vody, byla navážka zredukována na polovinu. Takto připravený vzorek byl vložen do přístroje. Jednotlivé hydráty byly měřeny podle určitého teplotního programu, který byl odhadnut z teplot tání z literatury. Teploty tání a použité teplotní programy jsou uvedeny v Tabulce 10.

Tabulka 10 Teploty tání a teplotní programy pro měření studovaných látek pomocí DSC [4]

Látka	Teplotní program [°C]	T _t [°C]
AlN	- 20 až 100	73
MnNH	- 20 až 60	26
MNH	0 až 110	89
NiNH	- 30 až 80	56,7

Látky v hliníkových kelímcích byly měřeny pod inertní atmosférou N₂ (20 ml/min). Kromě čistých hydrátů byly připraveny i směsi hydrátu s nukleačním činidlem. Směs byla připravena pomocí mechanického míchání. Jednotlivé složky byly rozmíchány v achátové misce, vždy byly připraveny směsi s obsahem nukleačního činidla 1 hm. % a celková navážka připravovaných směsí byla 300 mg.

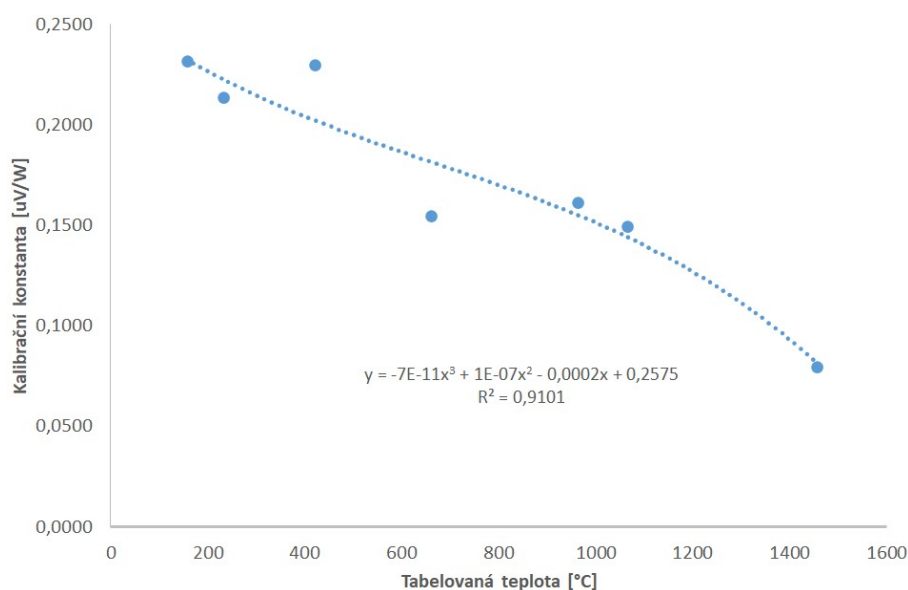
Teplotní cykly ohřevu a chlazení byly prováděny vždy pětkrát, při rychlosti ohřevu 10 °C/min, ze kterých byly stanoveny průměrné hodnoty změn entalpií, podchlazení a teploty tání/krytalizace. Pro stanovení těchto průměrných hodnoty byly vynechány hodnoty prvního cyklu, kdy se charakter látky v kelímku liší od dalších cyklů, tj. průměr jen z hodnot pro 2.-5. cyklus. Každé třetí měření (vzorků) byla měřena základní linie přístroje (prázdný kelímek, daný teplotní program.), která byla při každém vyhodnocení odečtena pomocí softwaru přístroje. Způsob vyhodnocení získaných dat teplotních cyklů je znázorněn na Obr. 19.

2.4.4 Termogravimetrie

Termogravimetrické měření společně s DSC probíhalo na zařízení TG/DSC Labsys (Setaram, Francie). Kalibrace byla provedena pomocí teplot tání a entalpických změn tání čistých kovů In, Sn, Pb, Zn, Al, Ag, Au a Ni. Z naměřených hodnot byla sestrojena závislost kalibrační konstanty pro stanovení změny entalpie procesu na teplotě (Obr. 33), data pro sestrojení závislosti jsou uvedeny v Tabulce 11. Kalibrační konstanta byla využita pro vyhodnocování všech měření uvedených v této diplomové práci. Stejně tak byla kalibrována i teplota porovnáním experimentálně stanovené teploty tání a tabelované a opět byla tato kalibrace použita při vyhodnocení všech provedených měření.

Tabulka 11 Teploty tání, plocha píku, tabelovaná teplota tání a vypočtena kalibrační konstanta pro čisté kovy [36]

Prvek	T_t	Plocha	T_t tab	navážka	konst
	[°C]		[°C]		[uV/W]
In	152,4	68,201	156,60	10,34	0,2318
Sn	228,6	134,100	231,93	10,42	0,2137
Pb	322,6	73,121	327,50	10,03	0,3170
Zn	413,3	275,025	419,53	11,14	0,2297
Al	652,7	671,880	660,30	10,83	0,1546
Ag	958,4	580,900	961,80	34,44	0,1613
Au	1064,4	243,400	1064,18	25,26	0,1494
Ni	1451,6	225,308	1455	9,40	0,0799



Obr. 33 Grafická závislost kalibrační konstanty pro stanovení změny entalpie na tabelované teplotě

Měření vzorků probíhalo v korundových kelímcích, naplněn vzorkem vždy do poloviny, v inertní atmosféře argonu při konstantní rychlosti ohřevu 10 °C/min. Ukázka vyhodnocení a průběh měření je znázorněn na Obr. 20 a 21.

2.4.5 Objemové T – cykly

V případě využití T – cyklů byl měřen MNH s EG, včetně EG upraveného pomocí různých metod pro zvýšení smáčivosti (kapitola 2.2). MNH bylo využito, jelikož je v literatuře často měřeno a lze nalézt mnoho informací o chování tohoto hydrátu, také je tento hydrát vcelku stabilní a odolný vůči případným změnám laboratorní teplot.

Vzorek byl do skleněných nádob dávkován mírně rozetřen v achátové misce, aby došlo k lepšímu promíchání MNH s EG a zároveň se zkrátil čas potřebný k prvnímu roztání. Do jedné skleněné nádoby bylo převedeno 25 g mechanicky připravené směsi, toto množství odpovídalo 3/4 zaplnění skleněné nádoby a zároveň byl termočlánek dostatečně ponořen, aby mohl správně měřit teplotu vzorku. První krok byl vždy tavení v lázni se silikonovým olejem o teplotě 95 °C, aby došlo k dokonalému promíchání směsi. Po roztavení veškerého vzorku byla skleněná nádoba osušena a převedena do chladnější lázně o teplotě 25 °C. Celkem byly takto provedeny 3 cykly ohřevu/chlazení.

2.4.6 Stanovení hustoty

Stanovení hustoty probíhalo na heliovém pyknometru AccuPyc II. 1340 (Micromeritics, U.S.A.). Kalibrace přístroje byla prováděna po každém spuštění přístroje, kde následně probíhalo měření ca. 8 vzorků. Měřicí cely měla objem 3,5 cm³ do této cely byla vložena ocelová koule o velikosti 2,421543 cm³. Tlak vstupujícího helia byl nastaven na 1,5 bar a teplota 25 °C (teplota byla udržována konstantní v rozmezí 0,1 °C). Celkový počet cyklů napouštění a vypouštění měřicí cely heliem byl deset. Software následně vyhodnotil jednotlivé měření a definoval směrodatnou odchylku, která byla následně využívána pro měření vzorku v daný den měření. Detailnější popis měření je uveden v kapitole 1.4.6.

Hustota byla měřena pro vzorky připravené pomocí hydrotermální syntézy (kapitola 2.3), tyto vzorky byly po syntéze nepravidelného tvaru a velikosti, proto byly před měřením jemně pomlety v achátové misce. Mletí bylo prováděno opatrně, aby nedošlo k úniku hydrátové vody nebo vytlačení vzorku z matrice. Po mletí byl vzorek převeden do měřicí cely, navážka jednotlivých vzorku se pohybovala okolo 2 g, a poté cely vložena do přístroje, kde byla následně 15 min temperována na teplotu 25 °C. Po temperaci bylo zahájeno měření o

10 cyklech, přičemž každý cyklus změřil hustotu. Software vyhodnotil průměrnou hustotu a zaznamenal teplotu po měření.

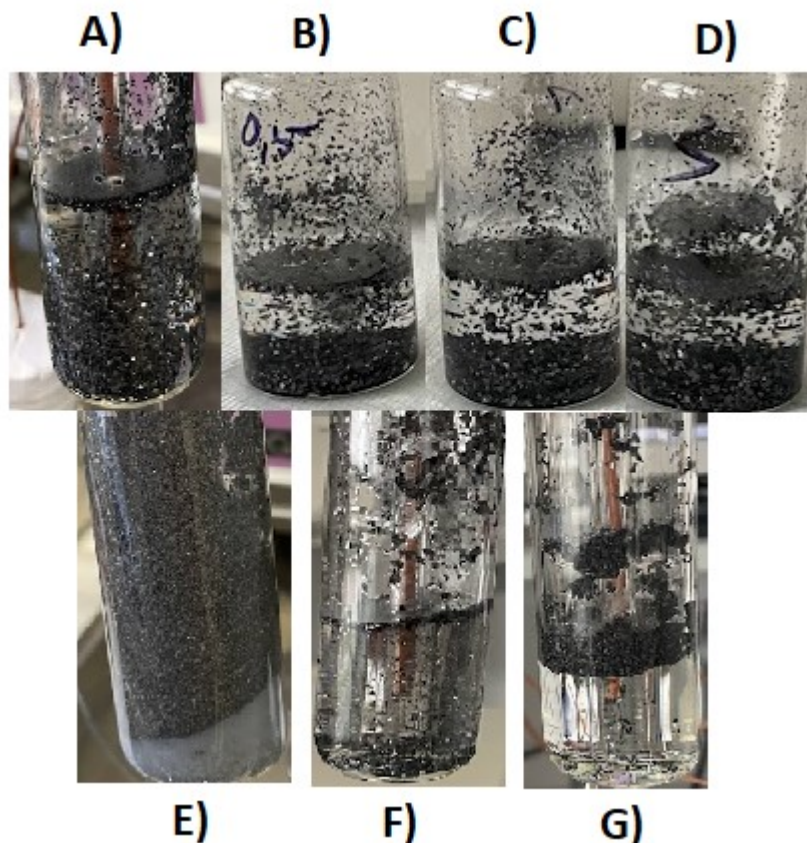
3. Výsledky a diskuse

Diplomová práce je z velké části zaměřena na studium vlastností hydrátu dusičnanu manganatého a hlinitého a jejich možnou aplikací pro akumulaci tepla. Studium obou látek je převážně zaměřeno na DSC měření teplotních cyklů ohřevu a chlazení, a snaha o potlačení podchlazení pomocí vybraných nukleačních činidel. Dále je práce zaměřená na úpravu smáčivosti EG, aby mohl být využíván k vylepšení vlastností daných hydrátů. V neposlední řadě se předložená diplomová práce zabývá snahou natlačení MNH a MCH do matrice BEA, MOR, AK1 a AK2. Obsah hydrátu v pórech zeolitů a aktivního uhlí byl testován pomocí hustoty, TG a také byly kompozity sledovány pomocí mikroskopu.

3.1 Smáčivost expandovaného grafitu

Zkoumání, zda syntézy, které jsou popsány v Tabulce 8., proběhly úspěšně a opravdu došlo k úpravě smáčivosti EG byly testovány pomocí metody T – cyklů (kapitola 2.4.5). Veškeré vzorky upraveného EG byly mechanicky míchaný s MNH před vložením do skleněných nádob na T – cykly. Po prvním roztavení vzorku zůstala část EG vždy na stěnách nádoby nad hladinou taveniny, protože původně vložený vzorek jemně krystalického PCM s EG měl výrazně větší objem.

Vzniklé taveniny, poukazující o smáčivosti jsou znázorněny na Obr. 34. Úplná separace částic EG od MNH byla pozorována u EGTi a EG2H, částečná separace u vzorků EGHN, EGD5, EGD10, EGD20. Nejlepších výsledků dosahoval vzorek EG5H.



Obr. 34 Znárodnění úpravy smáčivosti EG, kde A) MNH + EGHN, B) MNH + EGD20, C) MNH + EGD10, D) MNH + EGD5, E) MNH + EGTi, F) MNH + EG5H, G) MNH + EG2H.

V následujících kapitolách je podrobně popsán průběh úpravy smáčivosti jednotlivými metodami a jsou shrnuty výsledky T – cyklů.

3.1.1 Úprava pomocí HNO_3

Po úpravě HNO_3 (podrobně popsané v experimentální části) byl EGHN podroben zkoušce na pH, aby se zamezilo nežádoucím reakcím při průběhu dalších testů, kdyby zde zůstal zbytek HNO_3 . Následně po důkladném promývání destilovanou vodou bylo stanoveno neutrální pH. Vlastní reakce byla slabě exotermní, jelikož docházelo ke zvýšení teploty, která byla po celou dobu měřena. Ke zvýšení teploty mohlo také dojít aktivním mícháním suspenze.

Touto metodou došlo k částečné úpravě smáčivosti EG (Obr. 34, A)), jak je patrné jednalo se pouze o částečnou úpravu, jelikož částice EGHN se ve velkém množství vyskytují na hladině taveniny. Část částic měla tendenci stoupat k hladině během experimentu. Neúplná úprava částic mohla být způsobena krátkou interakcí kyseliny dusičné s EG při přípravě EGHN.

Tabulka 12 Vyhodnocení signálu termočládku, při měření T – cyklů vody, MNH + EGHN a MNH + EGTi

Látka	Cyklus	Ohřev				Chlazení			
		t_i	t_k	Δt_i	Δt_k	t_i	t_k	Δt_i	Δt_k
		[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]
Voda	1	7,5	20,2	Reference		63	74	Reference	
	2	93,5	106			171,2	180		
	3	218,3	232,5			298,5	308		
	4	343,5	368,3			425,4	437,5		
	5	501,6	526,5			612	625,3		
MNH + EGHN	1	12,2	49,5	4,7	29,3	69,5	82,5	6,5	8,5
	2	95,5	158	2	52	176,4	187,9	5,2	7,9
	3	219,6	282,5	1,3	50	303,5	315,5	5	7,5
	4	345,2	408,6	1,7	40,3	431,2	445,2	5,8	7,7
	5	503,6	570,9	2	44,4	617,2	631,5	5,2	6,2
	Průměr z 2 až 5 cyklu				1,7	46,7			5,3
MNH + EGTi	1	13,5	50,5	6	30,3	68,9	82,5	5,9	8,5
	2	96,5	157	3	51	175,4	187,9	4,2	7,9
	3	221,5	286,5	3,2	54	304,2	316,6	5,7	8,6
	4	346,8	409,8	3,3	41,5	433,8	445	8,4	7,5
	5	504,5	573,5	2,9	47	618,5	634,2	6,5	8,9
	Průměr z 2 až 5 cyklu				3,1	48,4			6,2

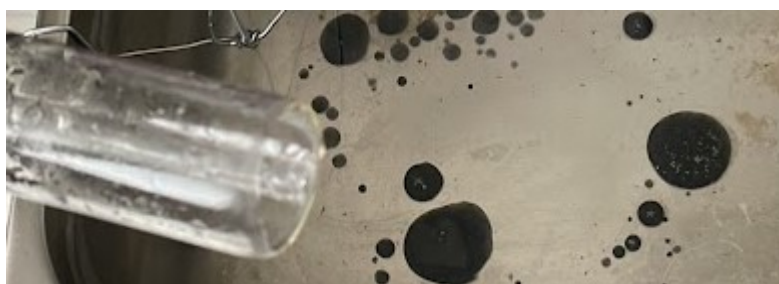
V Tabulce 12 je znázorněno vyhodnocení signálu z termočládku pro pokusy MNH + EGHN a MNH + EGTi, porovnání těchto dvou vzorků je zde vyhodnoceno společně, jelikož byly měřeny současně a byli vztaženy na stejnou referenci (destilovaná voda). Jak je patrné, tak v případě MNH + EGHN jsou časy Δt_i pro chlazení a ohřev nižší, což bylo způsobeno menším posunem křivky daného pokusu od referenci, než v případě MNH + EGTi. Dále můžeme pozorovat, že časy Δt_k jsou taktéž nižší, což znamená, že ustálení teploty trvalo delší dobu. Jelikož vzorek MNH + EGTi nesmácel MNH a vytvořila se separátní fáze nad taveninou, která vzhledem k vlastnostem EGTi vytvořila vysokou vrstvu (Obr. 34, E)), kde částice měly mezi sebou velkou část vzduchu a termočládek tím pádem nebyl celý ponořen do taveniny. Tavenina MNH má přirozeně vyšší tepelnou kapacitu než pevné částice EGTi obklopeny vzduchem, který mohl sloužit jako izolant. I když se tedy vzorek MNH + EGTi tváří jako lepší varianta, není tomu tak, jelikož se EGTi zcela separuje od MNH, a tedy nezlepšuje jeho vlastnosti důležité pro PCMs.

3.1.2 Úprava pomocí DDBS

Suspenze DDBS byla velice viskózní. Při reakci DDBS s EG nedocházelo k uvolnění tepla, pouze po delším časovém úseku, jelikož docházelo k ohřátí suspenze vlivem intenzivního mícháním.

Touto metodou došlo k částečné úpravě smáčivosti EG (Obr. 34, B) až D)). Část částic EG nezměnila svou hydrofóbnost a i nadále se separovala od taveniny MNH. Avšak tato metoda byla úspěšnější než v případě EGHN, jelikož částice, které byly upraveny neměly tendenci stoupat k hladině taveniny a separovat se od ní. Zvýšení pravděpodobnosti úspěšné úpravy většího množství částic by mohlo dojít pomocí zvýšení času interakce DDBS s EG nebo separací částic, které se v tavenině nesmáčely a využití pouze smáčivých částic.

Měření T – cyklů nebylo pro EGD5, EGD10 a EGD20 dokončeno, jelikož docházelo k prasknutí skleněné nádoby, i při využití nižších koncentrací (Obr. 35). K protržení došlo v případě obou měřených nádob, a proto nebyly další směsi s DDBS takto dále testovány.



Obr. 35 Neúspěšné měření T – cyklů, při použití EGD5

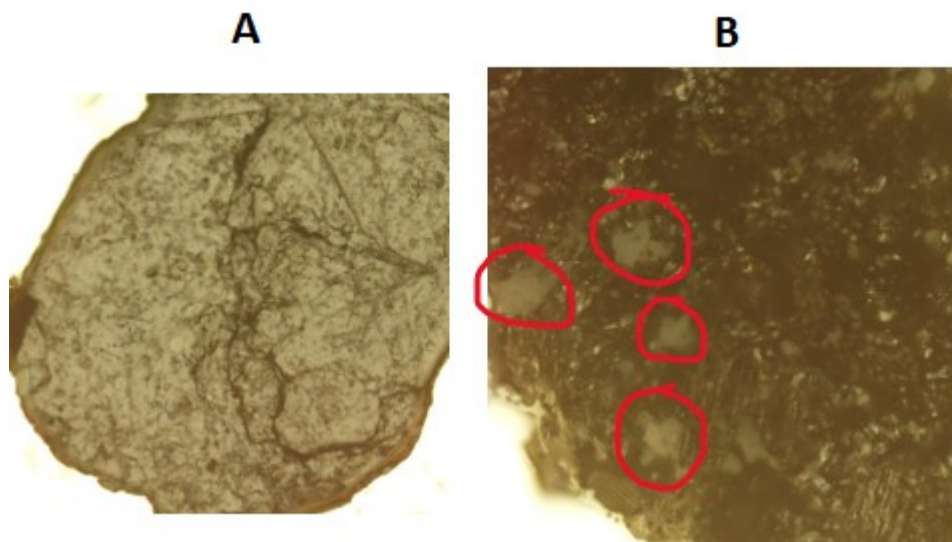
3.1.3 Povrchová úprava pomocí TiO₂

Celkově byly připraveny tři vzorky EGTiA, EGTiB a EGTiC, avšak při kalcinaci došlo k výrazné reakci a jednotlivé vzorky značně zvýšili svůj objem – což nebylo v příslušné literatuře popsáno. Ačkoliv byla kalcinace prováděna v otevřeném korundovém kelímku o poměrně velkém objemu, došlo k úniku částic mimo tento kelímek a tím se jednotlivé vzorky smísily (Obr. 36). Značení směsi vzorku dále, jako EGTi.



Obr. 36 Kalcinace EGTi s únikem vzorků mimo korundové kelímky.

Smíšený vzorek byl dále sledován na skenovacím rastrovacím mikroskopu (SEM), kde bylo zjištěno, že část částic TiO_2 nejspíše zůstala na povrchu EG. Na Obr. 37 je porovnání snímků čistého EG (A) a úpravného (B), kde jsou zvýrazněny částice TiO_2 .



Obr. 37 SEM A) EG a B) EGTi s označením částic TiO_2

Vyhodnocení T – cyklů je znázorněno v kapitole 3.1.1, jelikož EGTi bylo měřeno společně s EGHN.

3.1.4 Úprava pomocí směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Úprava EG pomocí směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ byla silně exotermní reakce, vznikající páry bylo nutno kondenzovat v chladiči. Reakce uvolňovala teplo pouze z počátku, kdy docházelo k úpravě povrchu EG. Reakce byly prováděny v časovém rozmezí 2 h a 5 h.

Na Obr. 34 (F) je pro 5 h a G) pro 2 h) je patrné že vzorek, který byl v kontaktu se směsí delší dobu vykazoval znatelně zlepšení smáčivosti EG. V případě EG5H došlo téměř ke kompletní úpravě EG na smáčivý, menší množství částic této změny nedosáhlo, opět by mohly být z taveniny vyjmuty a využity pouze EG5H, které byly smáčivé. Na rozdíl od EG2H, kde nedošlo k úpravě smáčivosti EG. Je zde patrné, že delší expozice vůči kyselinám může znatelně zvýšit pravděpodobnost úpravy smáčivosti EG. Zároveň, při přípravě EG2H došlo k objemové změně některých částic, což mohlo být způsobeno větším množstvím směsi, oproti EG5H byl použit pětinasobek množství právě této směsi. Rozdílný vzhled částic EG2H oproti EG5H je možno pozorovat na Obr. 34 F) a G).

Tabulka 13 Vyhodnocení signálu termočlánku, při měření T – cyklů vody, MNH + EG5H a MNH + EG2H

Látka	Cyklus	Ohřev				Chlazení			
		t_i	t_k	Δt_i	Δt_k	t_i	t_k	Δt_i	Δt_k
		[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]
Voda	1	42,0	65,5	Reference	Reference	118,6	129,5	Reference	Reference
	2	161,8	183,5			232,0	244,2		
	3	293,2	315,5			381,3	391,5		
	4	462,8	481,0			535,1	543,0		
	5	588,0	609,2			679,5	689,5		
MNH + EG5H	1	45,7	116,5	3,7	51,0	122,2	135,0	3,6	5,5
	2	164,5	228,0	2,7	44,5	238,0	247,5	6,0	3,3
	3	295,7	370,5	2,5	55,0	388,4	395,5	7,1	4,0
	4	468,2	526,5	5,4	45,5	541,2	548,2	6,1	5,2
	5	590,0	664,5	2,0	55,3	686,6	695,0	7,1	5,5
	Průměr z 2 až 5 cyklu [min]				3,1	50,1			6,6
MNH + EG2H	1	43,5	110,5	1,5	45,0	124,0	135,0	5,4	5,5
	2	162,2	227,5	0,4	44,0	240,2	247,5	8,2	3,3
	3	293,5	372,5	0,3	57,0	389,4	395,5	8,1	4,0
	4	463,8	526,8	1,0	45,8	542,1	548,2	7,0	5,2
	5	588,5	665,8	0,5	56,6	687,0	694,8	7,5	5,3
	Průměr z 2 až 5 cyklu [min]				0,5	50,9			7,7

V Tabulce 13 je znázorněno vyhodnocení signálu z termočlánku pro pokusy MNH + EG5H a MNH + EG2H, kdy oba vzorky byly měřeny současně a byly vztaženy na stejnou referenci (destilovanou vodu). Jak je patrné, tak v ohřevu pro MNH + EG5H je Δt_i výrazně vyšší než v případě MNH + EG2H, což bylo způsobeno vyšším posunem křivky daného pokusu od reference, než v případě MNH + EG2H. Tento posun byl nejspíše způsoben výskytem částic uvnitř taveniny, nikoliv na hladině taveniny. Časy Δt_k byly téměř totožné, jelikož vrstva, která byla tvořena na hladině skládající se z EG2H nebyla tak velká, jako v případě MNH + EG2H, takže nejspíše nedocházelo k tvorbě izolační vrstvy, která by mohla zvyšovat čas potřebný k ustálení teploty.

3.2 Hydrotermální syntéza

Zda byla hydrotermální syntéza úspěšná a opravdu došlo k implementaci MNH a MCH do matrice zeolitu a aktivního uhlí bylo testováno pomocí měření hustoty, TG/DSC, XRD a vizuálně byl kompozit také sledován pomocí optické mikroskopie.

3.2.1 Měření hustoty

Hustoty jednotlivých vzorků s rozdílným obsahem zeolitu nebo aktivního uhlí byly porovnány s teoretickou hustotou, která byla vypočtena jako střední hustota dané směsi, pomocí znalosti zastoupení daných složek a hustot čistých látek, které byly měřeny také (Tabulka 14). Veškeré měřené hustoty jsou při 25 °C, tato teplota byla kontrolována, aby měření bylo co nepřesnější, jelikož byly měřeny i vzorky s nízkým obsahem zeolitu nebo aktivního uhlí. Jak je patrné, pórovité látky (BEA, MOR, AK1 a AK2) měly mnohem větší hodnotu směrodatné odchylky než čisté hydráty. Vyšší hodnota byla způsobena právě obsahem pórů.

Tabulka 14 Naměřené hodnoty hustot pro čisté látky MNH MCH, BEA, MOR, AK1 a AK2

Látka	Navážka	Průměrná hustota
	[mg]	[g/cm ³]
BEA	968,7	1,9553 ± 0,0021
MOR	898,3	2,0493 ± 0,0014
AK1	584,6	2,0401 ± 0,0062
AK2	660,6	2,0089 ± 0,0284
MNH	2432,1	1,6407 ± 0,0007
MCH	1766,0	1,5962 ± 0,0006

V Tabulce 15 jsou shrnuty experimentálně stanovené hustoty, které byly vypočteny jako průměr z deseti měření, teoretické hustoty a rozdílu těchto dvou hustot, který sloužil jako ukazatel, zda opravdu došlo k implementaci daného hydrátu do matrice. V případě, pokud rozdíl vykazoval kladných hodnot, bylo předpokládáno, že opravdu došlo k zaplnění póru matrice a došlo tedy k zvýšení hustoty kompozitu. Pro lepší orientaci v Tabulce 15 a popis byly výsledky rozděleny do skupin, kde hodnoty menší než - 0,01 jsou zvýrazněny červeně, hodnoty mezi -0,01 až 0,01 žlutě a hodnoty větší než 0,01 zeleně.

Tabulka 15 Záznam z měření hustoty, včetně vypočtených hodnot rozdílu hustot

Vzorek				Navážka	Průměrná ρ	Teoretická ρ	rozdíl
Hydrát	Matrice	Obsah matrice [hm. %]	čas syntézy [h]	[mg]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
MNH	BEA	10	3	2092,6	1,6769 ± 0,0005	1,6722	0,0047
MNH	BEA	10	1	2092,3	1,6719 ± 0,0005	1,6722	-0,0003
MNH	BEA	5	3	2286,4	1,6624 ± 0,0004	1,6564	0,0060
MNH	BEA	5	1	1976,2	1,6702 ± 0,0085	1,6564	0,0138
MNH	BEA	3	3	2247,9	1,6551 ± 0,0009	1,6501	0,0050
MNH	BEA	3	1	2086,6	1,6571 ± 0,0010	1,6501	0,0070
MNH	BEA	1	3	1955,6	1,6668 ± 0,0007	1,6438	0,0230
MNH	BEA	1	1	2083,2	1,6458 ± 0,0010	1,6438	0,0020
MNH	MOR	10	3	2536,2	1,6891 ± 0,0006	1,6816	0,0075
MNH	MOR	10	1	2363,0	1,6812 ± 0,0004	1,6816	-0,0004
MNH	MOR	5	3	1983,0	1,6738 ± 0,0004	1,6611	0,0127
MNH	MOR	5	1	2253,5	1,6609 ± 0,0003	1,6611	-0,0002
MNH	MOR	3	3	2135,2	1,6539 ± 0,0003	1,6530	0,0009
MNH	MOR	3	1	2511,6	1,6562 ± 0,0002	1,6530	0,0032
MNH	MOR	1	3	1893,7	1,6672 ± 0,0008	1,6448	0,0224
MNH	MOR	1	1	2483,3	1,6587 ± 0,0004	1,6448	0,0139
MNH	AK1	5	3	2437,8	1,6503 ± 0,0008	1,6607	-0,0104
MNH	AK1	5	1	1301,3	1,6326 ± 0,0035	1,6607	-0,0281
MNH	AK1	3	3	1968,0	1,6559 ± 0,0014	1,6527	0,0032
MNH	AK1	3	1	2266,1	1,6443 ± 0,0008	1,6527	-0,0084
MNH	AK2	5	3	2287,4	1,6542 ± 0,0007	1,6591	-0,0049
MNH	AK2	5	1	2476,1	1,6518 ± 0,0007	1,6591	-0,0073
MNH	AK2	3	3	1813,7	1,6528 ± 0,0902	1,6517	0,0011
MNH	AK2	3	1	2178,4	1,6474 ± 0,0007	1,6517	-0,0043
MCH	MORM	10	5	2264,8	1,6165 ± 0,0006	1,6415	-0,0250
MCH	MORM	5	5	2138,8	1,5985 ± 0,0004	1,6189	-0,0204
MCH	BEAM	10	5	2658,1	1,6136 ± 0,0003	1,6321	-0,0185
MCH	BEAM	5	5	2268,5	1,5982 ± 0,0003	1,6142	-0,0160
MCH	AK1	5	5	2305,4	1,5780 ± 0,0004	1,6184	-0,0404
MCH	AK1	3	5	1905,7	1,5806 ± 0,0006	1,6095	-0,0289
MCH	AK2	5	5	2003,6	1,5802 ± 0,0005	1,6168	-0,0366
MCH	AK2	3	5	2312,5	1,5792 ± 0,0006	1,6086	-0,0294

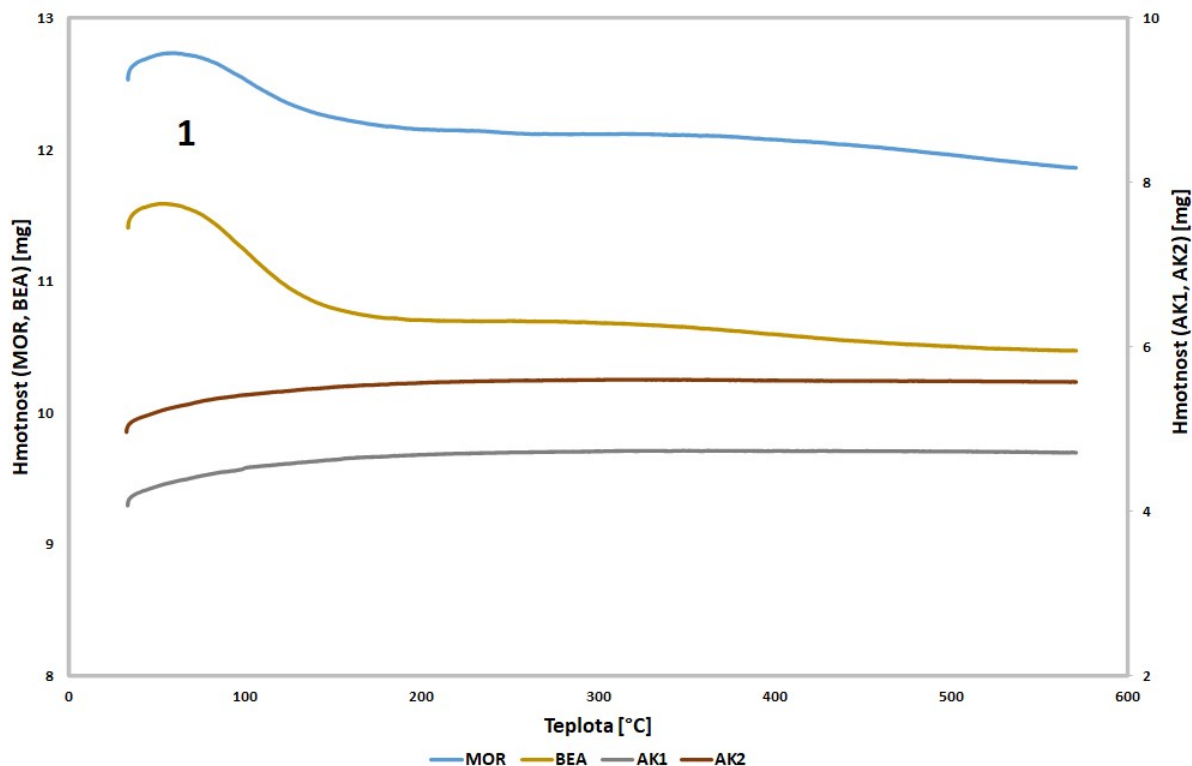
Vzorky, které byly zvýrazněny zeleně vykazovaly výraznou změnu hustotu, tudíž bylo předpokládáno, že došlo k obsazení pórů. Nejvyšší hodnotu rozdílu experimentální a teoretické hodnoty 0,023 vykazoval kompozit MNH + BEA 1 hm. %, 1 h a obdobný kompozit s matricí MOR také vykazoval vysokou hodnotu 0,0224. Díky tomuto měření byly vzorky následně vybrány pro měření na TG/DSC, pro další ověření, zda skutečně došlo k obsazení pórů.

Vzorky, které byly zvýrazněny žlutě vykazovaly menší změnu hustoty, obsazení pórů došlo nejspíše z části nebo tento rozdíl byl způsoben pouze statistickou chybou, jelikož měření čistých pórovitých látek mělo vysokou hodnotu směrodatné odchylky a tento výsledek mohl být pouze zkreslený.

Vzorky, které byly zvýrazněny červeně vykazovaly výraznou změnu hustotu, která byla nejspíše způsobena možnou ztrátou vázané vody při syntéze – většinou se jednalo o měření směsí s MCH.

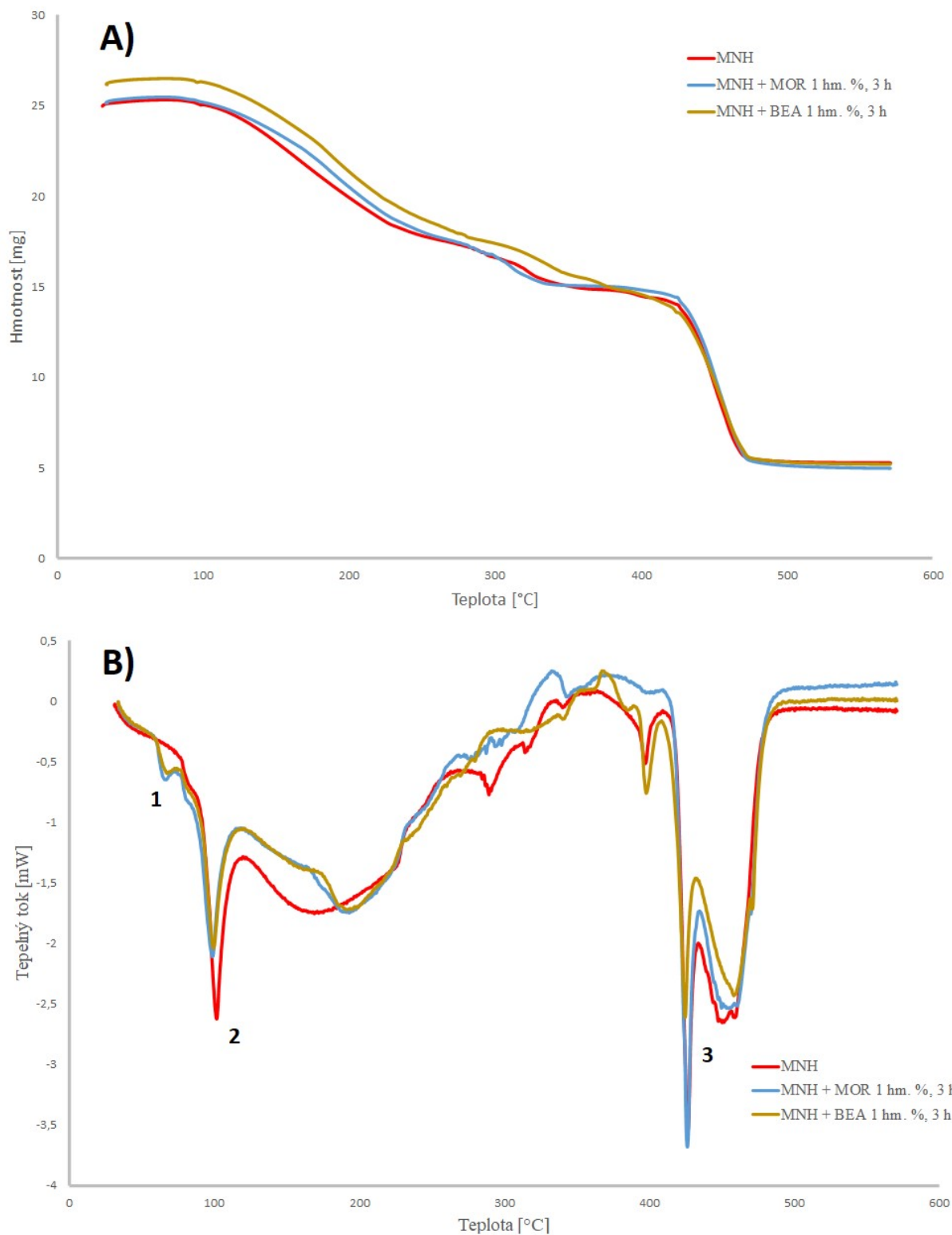
3.2.2 Termogravimetrie

Pomocí termogravimetrie byly měřeny vzorky MNH + BEA 1 hm. %, 3 h a tentýž s MOR, dále vzorky MNH + AK1 3 hm. %, 3 h a obdobný s AK2. Tyto vzorky byly vybrány, jelikož vykazovalo dobré výsledky v rámci měření pomocí hustoty. Nejprve bylo provedeno měření čistých vzorků MNH, BEA, MOR, AK1 a AK2.



Obr. 38 Záznam termogravimetrického měření BEA, MOR, AK1, AK2

Na Obr. 38 je znázorněno měření BEA, MOR, AK1 a AK2. V bodě 1 dochází k hmotnostnímu úbytku pro BEA 0,709 mg (5,93 hm. %) a pro MOR 0,587 mg (4,41 hm. %) v rozsahu teplot od 50 do 200 °C. Jedná se o desorpci vody zachycenou v pórech zeolitu. V případě aktivního uhlí tento úbytek nebyl pozorován.



Obr. 39 Záznam TG (A) a DSC (B) měření pro MNH, MNH + MOR 1 hm. %, 3 h a MNH + BEA 1 hm. %, 3 h

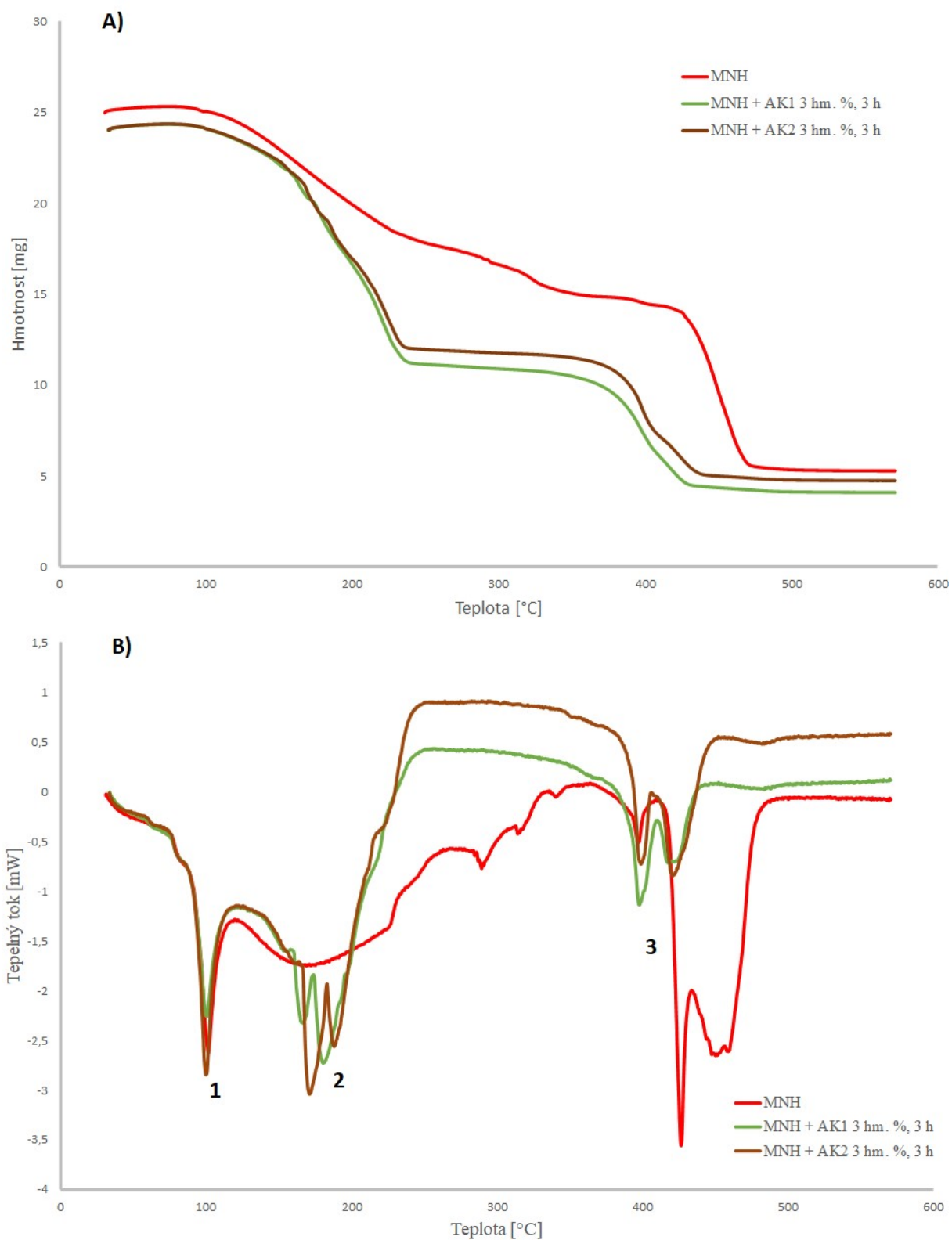
Na Obr. 39 jsou záznamy z TG (A) a DSC (B) měření pro MNH a vzorky se zeolitem. Z TG záznamu je patrné, že v případě vzorku MNH + BEA 1 hm. %, 3 h, dochází

k výraznému opoždění při hmotnostním úbytku než v případě MNH, toto opoždění by mělo znamenat, že opravdu došlo k obsazení MNH do matrice BEA. V Tabulce 16 je tento rozdíl znázorněn v odlišnosti procentuálního úbytku u vzorku s BEA, MNH má v prvním kroku procentuální úbytek 30,5 hm. %, zatímco vzorek s BEA 33 hm. %. V rámci vzorku MNH + MOR 1 hm. %, 3 h, lze pozorovat opoždění hmotnostního úbytku oproti MNH, avšak tento děj není tak výrazný jako v případě vzorku s BEA. Zeolit MOR má větší kanály (je mezoporézní) než zeolit BEA. Tato změna velikosti póru, pokud došlo k jejich zaplnění, je důležitá ve změně rychlosti, při hmotnostním úbytku. Z větších póru dochází k uvolnění vzorku mnohem rychleji než z póru menších. Tim pádem vzorek se zeolitem BEA je mnohem více opožděn než vzorek se zeolitem MOR. Pokud hodnotíme hmotnostní úbytek v posledním stupni při teplotě okolo 400 °C, kdy dochází ke kompletnímu tepelnému rozkladu až na oxid hořečnatý, jsou TG křivky téměř v překryvu, jelikož v tuto chvíli již není žádný MNH obsažen v pórech zeolitu.

DSC záznam (Obr. 39, B)) byl rozdělen do jednotlivých částí 1 až 3 pro snadnější popis. Pík 1 popisuje desorpci vzdušné vlhkosti z matrice zeolitu, v případě čistého vzorku MNH se tento pík nevyskytuje, tudíž bylo předpokládáno, že čistý MNH téměř neabsorbuje vzdušnou vlhkost. Pík 2 pro vzorky se zeolity je výrazněji menší nežli v případě čistého MNH, tato změna může být způsobena právě obsazením pórů. Oblast mezi píkem 2 a 3 je také rozdílná pro vzorky se zeolitem. Tato změna je nejspíše způsobena odlišným rozkladem nežli čistý MNH. Rozklad čistého MNH, včetně TG a DSC křivek je uveden v kapitole 1.4.4. Pík 3 popisuje rozklad na MgO, kdy se vzorky kompozitů téměř neliší od MNH. Hodnoty entalpií jednotlivých kroků vzorků se zeolity se výrazně neliší od MNH.

Tabulka 16 Hodnoty z vyhodnocených TG/DSC záznamu pro čistý MNH a vzorků se zeolity: teplotní interval efektu (T), hmotnostní úbytek, procentuální úbytek a změna entalpie rozkladu.

Vzorek	Navážka	T	Úbytek	Procen. Úbytek	ΔH
	[mg]	[°C]	[mg]	[hm. %]	
MNH	24,51	31-265	7,466	30,5	1721
		265-371	3,152	12,9	
		408-516	9,084	37,1	782
MNH + MOR 1 hm. %, 3 h	25,23	34-265	7,49	29,7	1706
		265-363	2,605	10,3	
		363-523	10,001	39,6	785
MNH + BEA 1 hm. %, 3 h	26,35	35-291	8,693	33,0	1750
		290-389	2,77	10,5	
		389-532	9,56	36,3	762



Obr. 40 Záznam TG (A) a DSC (B) měření pro MNH, MNH + AK1 3 hm. %, 3 h a MNH + AK2 3 hm. %, 3 h

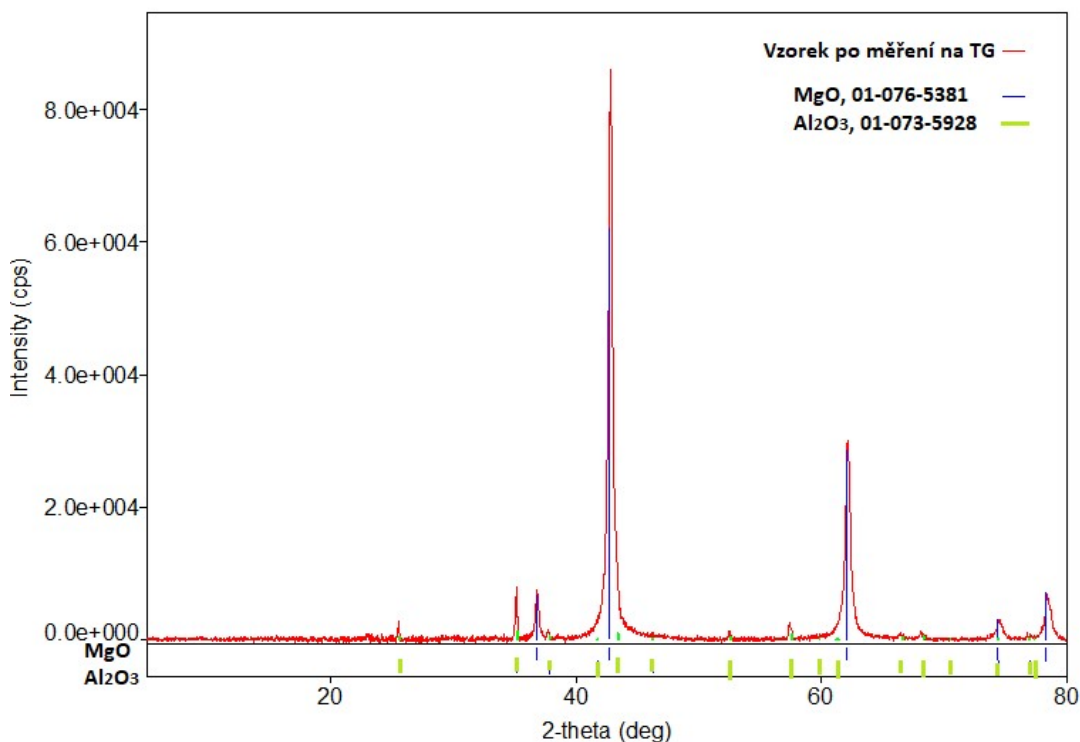
Na Obr. 40 jsou záznamy TG (A) a DSC (B) pro MNH, MNH + AK1 3 hm. %, 3 h a MNH + AK2 3 hm. %, 3 h. Z TG záznamu je patrné, že vzorek se chová výrazně jinak než čistý MNH. Z měření nelze identifikovat, zda došlo k uvolnění MNH z póru aktivního uhlí, protože nejspíše dochází k chemické reakci (oxidaci) mezi MNH a aktivním uhlím. Oxidace byla nejspíše zapříčiněna interakcí dusičnanu s aktivním uhlím, jelikož měření probíhalo v inertní atmosféře (Ar). Reakce tedy neprobíhá dle literatury, jak je uvedeno v kapitole 1.4.4. Hmotnostní úbytek při teplotě okolo 400 °C, kdy by měl probíhat rozklad na MgO je v případě vzorků s aktivním uhlím výrazně menší, pro MNH je úbytek 37,1 hm. % a pro vzorek MNH + AK1 3 hm. %, 3 h je úbytek 28,4 hm. % a pro obdobný vzorek s AK2 je 29,1 hm. %, jak je znázorněno v Tabulce 17. Tento rozdíl nabádá k tvrzení, že MgO vznikalo již při teplotě okolo 200 °C, jak lze doložit z DSC záznamu výraznými píky okolo této teploty (Obr. 40 B) bod 2). Přesný průběh reakce, nebylo možno zjistit, jelikož TG/DSC zařízení nebylo připojeno k zařízení na detekci produktů reakce. Studie vzniklého stabilního produktu mezi bodem 2 a 3 nebyla náplní této diplomové práce.

Na DSC záznamu měření jsou zvýrazněny body 1 až 3 pro jednodušší popis. V bodě 1 se nachází pík, ze kterého je patrné, že v této oblasti probíhala reakce dle teorie. V bodě 2 nejspíše docházelo k oxidaci mezi MNH a aktivním uhlím. V bodě 3 dochází k výskytu výrazně menších píky pro vzorky s aktivním uhlím. Entalpie tohoto tepelného rozkladu je razantně nižší oproti čistému MNH, kde čistý MNH 782 J/g a pro vzorek MNH + AK1 3 hm. %, 3 h je ΔH 254 J/g a pro obdobný vzorek s AK2 je ΔH 348 J/g.

Tabulka 17 Hodnoty z vyhodnocených TG/DSC záznamu pro čistý MNH a vzorků s aktivním uhlím. Vyjádřené teplotní intervaly (T), hmotnostní úbytek, procentuální úbytek a entalpií rozkladu

Vzorek	Navážka	T	Úbytek	Procen. Úbytek	ΔH
	[mg]	[°C]	[mg]	[%]	[J/g]
MNH	24,51	31-265	7,466	30,5	1721
		265-371	3,152	12,9	
		408-516	9,084	37,1	782
MNH + AK1 3 hm. %, 3 h	24,6	34-259	12,892	52,4	1503
		259-522	6,991	28,4	253
MNH + AK2 3 hm. %, 3 h	24,16	36-257	12,231	50,6	1730
		257-508	7,168	29,1	348

Jelikož se změny entalpií a TG/DSC záznamy vzorků s aktivním uhlím výrazně lišili, byla provedena XRD analýza, zda opravdu na konci měření došlo k přeměně veškerého vzorku na MgO a zda nevznikly i produkty jiné. Výsledné produkty tepelného rozkladu pro vzorky MNH, MNH + AK1 3 hm. %, 3 h a MNH + AK2 3 hm. %, 3 h byly smíchány, jelikož jejich měření bylo téměř totožné a na XRD analýzu byla potřeba mnohem vyšší navážka, aby na rentgenovém záznamu byly znatelné píky.



Obr. 41 XRD Analýza výsledných produktu TG/DSC měření vzorků s aktivním uhlím

Na Obr. 41 je záznam XRD měření pro směs výsledných produktů TG/DSC měření, pro vzorky s aktivním uhlím. Jak je patrné z měření, tak nejvýraznější píky patří látce MgO, jak odpovídají předpokladu. Dále se na XRD záznamu vyskytují další píky, které odpovídají korundu (Al_2O_3). Obsah korundu je zapříčiněn mechanickým převáděním vzorků z korundových TG/DSC kelímků do sklíčka na měření XRD.

3.2.3 Rentgenová analýza

XRD analýza byla provedena pro všechny vzorky, aby bylo potvrzeno, zda při hydrotermální syntéze nedošlo ke změně chemického složení, ale pouze k implementaci MNH do matrice zeolitu nebo aktivního uhlí. Jelikož je vzorků mnoho byly komentáře a výsledky shrnuty do Tabulky 18.

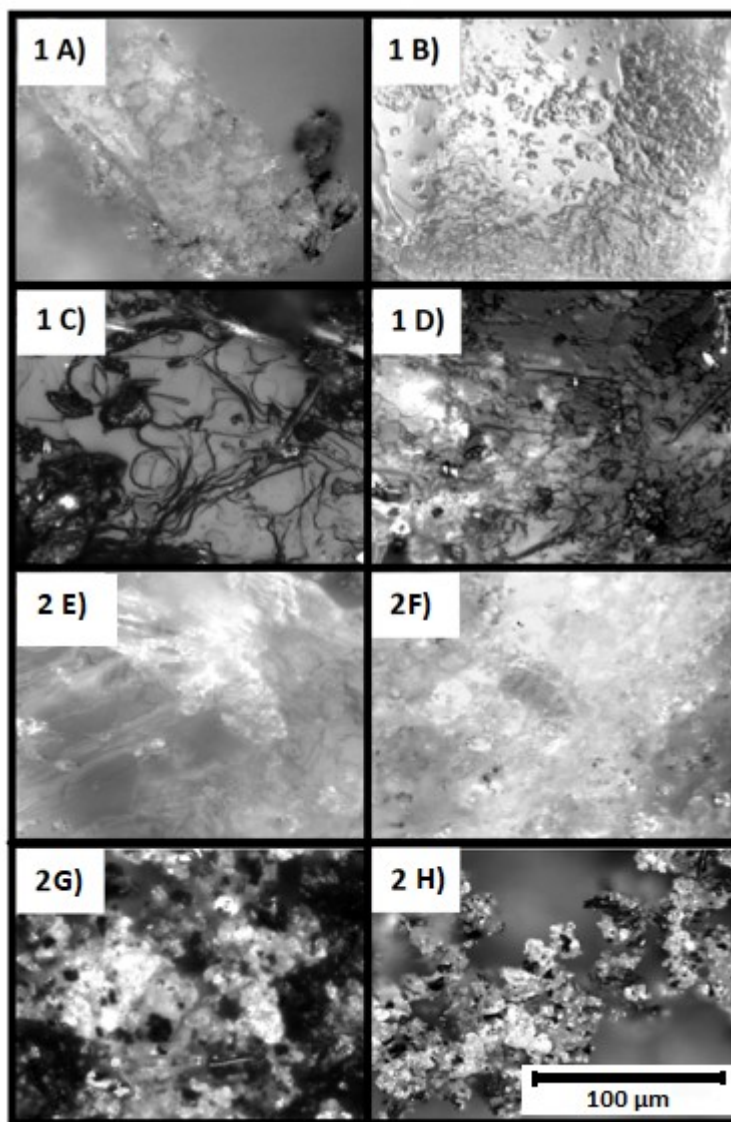
Tabulka 18 Výsledky XRD analýzy vzorků po hydrotermální syntéze

Vzorek	Vyhodnoceni
MNH + BEA, 10 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, výrazný pík zeolitu. Pokles intenzity píku pro MNH. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 10 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, výrazný pík zeolitu. Pokles intenzity píku pro MNH. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 5 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, patrnější píky od zeolitu. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 5 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, patrnější píky od zeolitu. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 3 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, vyšší obsah zeolitu druhý pík je mnohem vyšší a začíná se objevovat i pík první. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 3 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, vyšší obsah zeolitu, druhý pík je mnohem vyšší a začíná se objevovat i pík první. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + BEA, 1 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, nízký obsah zeolitu, nejsou patrné píky typické pro zeolit, pouze malá intenzita.
MNH + BEA, 1 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný, nízký obsah zeolitu, nejsou patrné píky typické pro zeolit, pouze malá intenzita.
MNH + MOR, 10 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný. Výrazné píky popisující výskyt zeolitu. Od 40° píky mírně posunuty, databáze předbílá, nejspíše odlišná krystalinita.
MNH + MOR, 10 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, počet vod stejný. Výrazné píky popisující výskyt zeolitu. Od 40° píky mírně posunuty, databáze předbílá, nejspíše odlišná krystalinita.
MNH + MOR, 5 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn, výskyt píku, které popisují dihydrát nejsou. Vyšší obsah zeolitu, výskyt píku popisující právě tento zeolit. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + MOR, 5 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn, výskyt píku, které popisují dihydrát nejsou. Vyšší obsah zeolitu, výskyt píku popisující právě tento zeolit. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + MOR, 3 hm. %, 3 h	Obsah MNH se nezměnil, počet vod stejný. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + MOR, 3 hm. %, 1 h	Obsah MNH vysoký, výskyt také píku popisující obsah dihydrátu, nejspíše došlo ke ztrátě vázané vody a dehydrataci z hexahydrátu na dihydrát. Zeolity již lze pozorovat.

MNH + MOR, 1 hm. %, 3 h	Obsah MNH vysoký, výskyt také píky, popisující obsah dihydrátu, nejspíše došlo ke ztrátě vázané vody a dehydrataci z hexahydrátu na dihydrát. Obsah zeolitu nepatrný.
MNH + MOR, 1 hm. %, 1 h	Obsah MNH vysoký, výskyt také píky, popisující obsah dihydrátu, nejspíše došlo ke ztrátě vázané vody a dehydrataci z hexahydrátu na dihydrát. Obsah zeolitu nepatrný.
MNH + AK1, 5 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK1, 5 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK1, 3 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK1, 3 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK2, 5 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn. Počet vod stejný, Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Píky jsou mírně posunuty, což bylo nejspíše způsobeno špatným pomletím v achátové misce.
MNH + AK2, 5 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK2, 3 hm. %, 3 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MNH + AK2, 3 hm. %, 1 h	Obsah MNH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MCH + BEAM, 10 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Znatelný obsah zeolitu.
MCH + BEAM, 5 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Mírně posunuté píky. Dobře viditelné píky zeolitu.
MCH + MORM, 10 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Znatelný obsah zeolitu. Od 60° mírně posunuté píky, nejspíše odlišná krystalinita.
MCH + MORM, 5 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Mírně posunuté píky. Dobře viditelné píky zeolitu.
MCH + AK1, 5 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Píky jsou mírně posunuty doprava, což bylo nejspíše způsobeno špatným pomletím v achátové misce.
MCH + AK1, 3 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.
MCH + AK2, 5 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody. Píky jsou mírně posunuty doprava, což bylo nejspíše způsobeno špatným pomletím v achátové misce.
MCH + AK2, 3 hm. %, 5 h	Obsah MCH nezměněn. Nedošlo ke ztrátě vázané vody.

3.2.4 Optický mikroskop

Vzhled a tvar vzniklého kompozitu byl sledován pomocí optického mikroskopu. Měření bylo prováděno pouze pro nejvyšší koncentrace zeolitů a aktivního uhlí, pro hydráty MNH a MCH. Nejvyšší koncentrace byly vybrány, aby byla co nejvyšší pravděpodobnost výskytu vzniklého kompozitu na fotce měření. Jednotlivé měření jsou znázorněny na Obr. 42.



Obr. 42 Fotografie z měření pomocí optického mikroskopu, kde vzorek 1 je MNH a 2 je MCH, složení poté A) BEA, 10 hm. %, 3 h; B) MOR, 10 hm. %, 3 h; C) AK1 5 hm. %, 3 h; D) AK2 5 hm. %, 3 h; E) BEAM 10 hm. %, 5 h, F) MORM 10 hm. %, 5 h; G) AK1 5 hm. %, 5 h, H) AK2 5 hm. %, 5 h

Z Obr. 42 je patrné, že vzorky obsahující MNH měly větší tendenci interagovat s částicemi zeolitu a aktivního uhlí, než vzorky obsahující MCH. Na fotografiích lze vidět, jak MNH obklopuje částice zeolitu a aktivního uhlí, zatímco u MCH jsou tyto částice spíše na

povrchu. Separace těchto fází a vzniklý kompozit, kde MCH je obklopeno částicemi, mohlo vést ke snížení hustoty, neboť částice měly různý tvar a mohly mezi nimi vznikat mezery, které by mohly být zaplněny vzduchem. Proto nejspíše docházelo při měření hustoty k tak rozdílným výsledkům nežli při měření s MNH a zároveň podle měření pomocí XRD vzorky s MCH nevykazoval po hydrotermální syntéze změny ve složení. Lze tedy vyvést závěr, že měření hustoty se k určení výskytu MCH v pórech matrice zeolitu nebo aktivního uhlí nehodí.

3.3 Charakterizace vybraných hydrátů

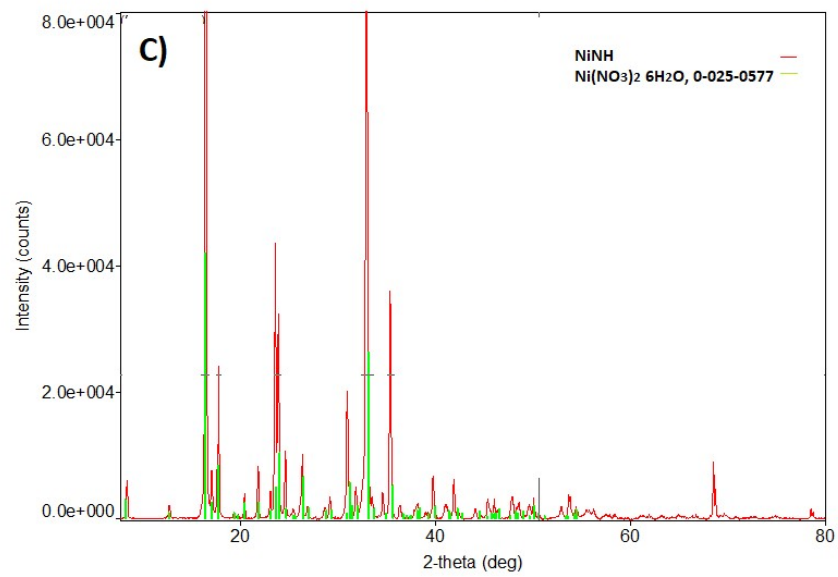
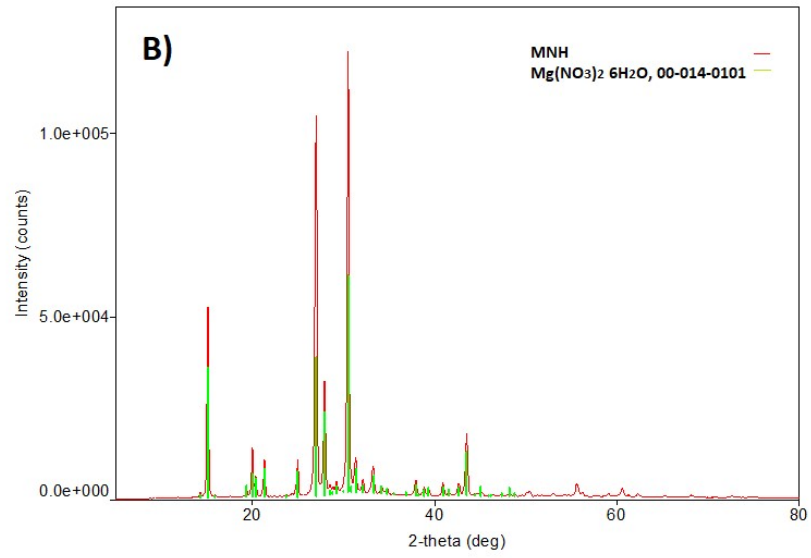
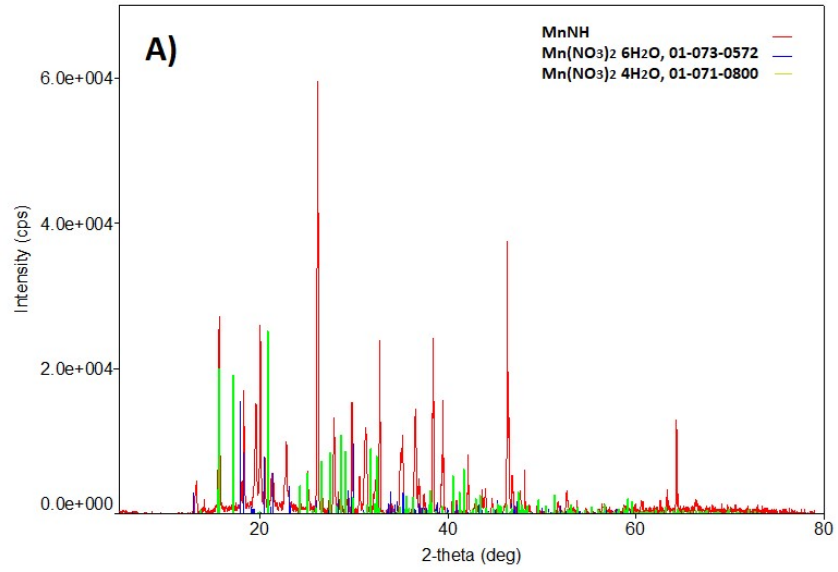
Diplomová práce se zabývala měřením vlastností vybraných hydrátů dusičnanů, a to výhradně MnNH a AlNH. Složení těchto látek bylo testováno pomocí XRD. Vlastnosti vybraných hydrátů byly primárně testovány pomocí tepelné vodivosti a DSC. Pro DSC měření byly hydráty míchány s nukleačními činidly a byly pozorovány změny chování jako teploty krystalizace, tání, podchlazení a entalpie tání/krystalizace.

Mimo MnNH a AlNH byly v diplomové práci testovány připravené směsi s upraveným EG. Upravený EG byl míchán s těmito hydráty, ale i s MNH a NiNH. MNH a NiNH byly vybrány pro měření pouze s upraveným EG, jelikož s vybranými nukleačními činidly již byly měřeny v literatuře. [38]

3.3.1 Rentgenová difrakční analýza

XRD analýza byla prováděna pro hydráty MnNH, AlNH, MNH a NiNH. U všech těchto vzorků byly analyzovány látky z každé zásobní láhve, které byly následně využívány při příslušných analýzách. V případě MNH byly celkově využity 4 zásobní láhve, všechny od stejného výrobce s rozdílným datem výroby. Veškeré měřené vzorky MNH vykazovaly stejné výsledky.

Difrakční spektrum AlNH je znázorněno na Obr. 32 (kapitola 2.4.1), kde červené čáry charakterizují vzorek a modré čáry charakterizují AlNH z databáze. Při porovnání difrakčních linií bylo zjištěno, že používaná látka odpovídala databázi, tudíž byl AlNH stanoven jako čistý a odpovídal složení na zásobní láhvi.



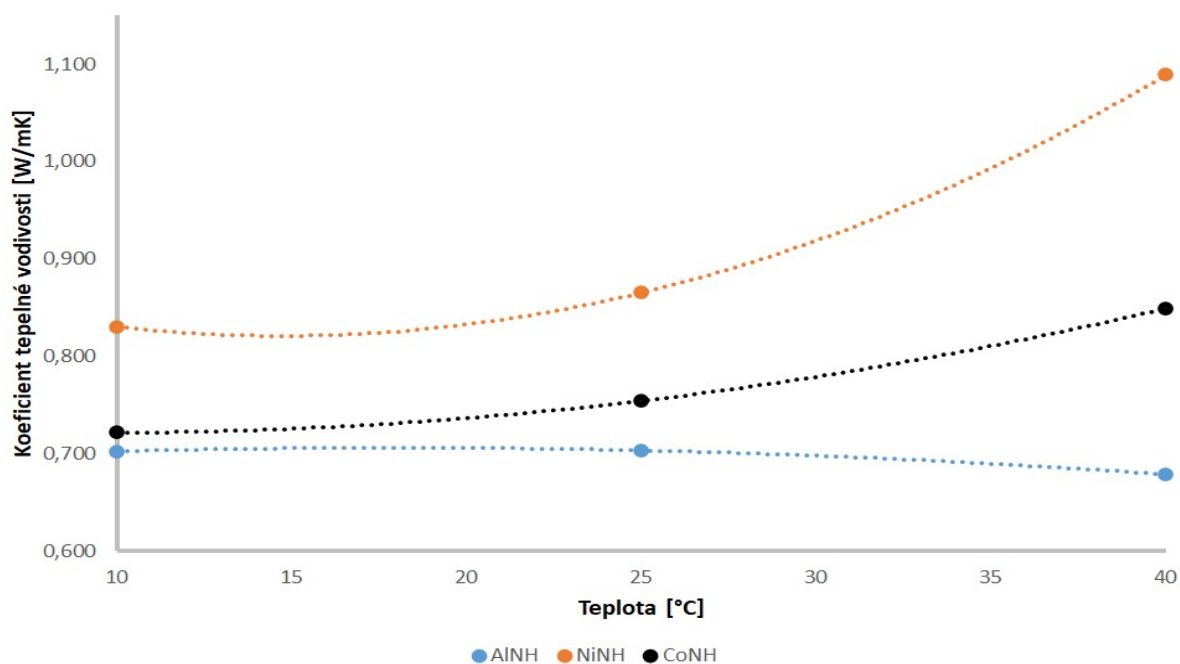
Obr. 43 XRD analýza A) MnNH, B) MNH, C) NiNH

Na Obr. 43, jsou znázorněny difrakční spektra pro A) MnNH, B) MNH a C) NiNH. V případě látky MnNH se dle výrobce má jednat o hexahydrát, avšak hexahydrát má teplotu tání okolo 20 °C, a téměř okamžitě po vytažení z lednice dochází k uvolnění vázané vody a vzniku tetrahydrátu. Při vkládání do přístroje měřícího XRD byl vzorek sypký a relativně suchý, avšak po vyjmutí z přístroje docházelo k výskytu vody s rozpuštěným MnNH a části nerozpuštěné látky. Na difrakčním spektru je patrná část hexahydrátu, ale převážně se jedná o tetrahydrát.

Dále je patrné z difrakčního spektra MNH, že jednotlivé píky téměř přesně odpovídají databázi a lze látku považovat za čistou, tudíž složení odpovídá složení uváděno výrobcem na zásobní láhvi. Obdobně se chovala i látka NiNH a lze tuto látku považovat za čistou.

3.3.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost byla měřena pro hydráty AlNH, NiNH a hexahydrát dusičnanu kobaltnatého (CoNH) a vzorků ve formě tablety lisované při tlaku 10 bar. Koeficient tepelné vodivosti, který byl měřen, je závislý na teplotě. Z hlediska výběru teplotního programu, hydrát MnNH nebyl měřen, jelikož jeho teplota tání je 26 °C a maximální teplota teplotního programu dosahovala 40 °C, tudíž by docházelo k tání připravené tablety (nejspíš už při přípravě tablety za pokojové teploty). Hustoty daných tablet byly vždy stanoveny před vlastním měřením, pomocí znalosti objemu tablety a její navážky. Hustoty daných hydrátů, včetně tepelných kapacit důležitých pro měření jsou uvedeny v Tabulce 19.



Obr. 44 Závislost koeficientu tepelné vodivosti na teplotě pro AlNH, NiNH a CoNH

Z Obr. 44 je patrné, že se koeficient tepelné vodivosti pro dané hydráty v závislosti na teplotě choval rozdílně. V případě AlNH docházelo s narůstající teplotou ke snížení této měřené veličiny, přičemž by tato hodnota měla narůstat. Měření proto bylo 3krát opakováno, avšak všechna měření měla stejný průběh. Nejvyšší hodnotu teplotního koeficientu 0,702 W/mK dosahoval hydrát, při teplotě 10 °C. Dá se předpokládat, že snížení hodnoty k pro vyšší teplotu může být způsobeno malým únikem hydrátové vody. Všechny naměřené hodnoty, včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v Tabulce 19.

NiNH vykazoval největší změnu koeficientu tepelné vodivosti s teplotou. Z počáteční teploty 10 °C, kdy $k = 0,830$ W/mK vzrostl až na 1,089 W/mK, při 40 °C. Tento vysoký nárůst v porovnání s dalšími dvěma měřenými hydráty, mohl být způsoben nejvyšší hustotou připravené tablety nebo vlastností daného hydrátu jako takového. Závislost měla oproti CoNH rozdílnou regresi.

V případě CoNH docházelo také k nárůstu koeficientu tepelné vodivosti s teplotou. Tato závislost však nebyla tak intenzivní jako při NiNH, průběh této závislosti byl spíše lineární. Nejvyšší hodnotu koeficientu tepelné vodivosti 0,849 W/mK dosahoval hydrát při teplotě 40 °C.

Tabulka 19 Údaje pro měření tepelné vodivosti (navážka, hustota, tepelná kapacita) a hodnoty koeficientu tepelné vodivosti pro uvedenou teplotu pro AlNH, NiNH a CoNH

Látka	Navážka	Hustota	C _p		Teplota	k
	[g]	[kg/m ³]	[J/gK]	Zdroj	[°C]	[W/mK]
AlNH	5,04	1580	1,389	[4]	10	0,702 ± 0,002
					25	0,703 ± 0,006
					40	0,679 ± 0,005
NiNH	5,11	1970	1,771	[39]	10	0,830 ± 0,003
					25	0,865 ± 0,004
					40	1,089 ± 0,005
CoNH	4,98	1782	1,478	[39]	10	0,721 ± 0,003
					25	0,754 ± 0,004
					40	0,849 ± 0,007

3.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Měření pomocí DSC bylo rozděleno do několika částí podle jednotlivých hydrátů. V první části byly měřeny známé, běžně využívané hydráty pro komerční účely nebo hydráty jejichž vlastnosti byli v literatuře dobře popsány. Mezi tyto hydráty patří MNH a NiNH. V části druhé byly testovány hydráty, které se v literatuře běžně nevyskytují a kde směsi s vybranými nukleačními činidly nebyly měřeny. Mezi tyto hydráty patří AlNH a MnNH. Důležité vlastnosti, které byly měřeny pomocí DSC byla entalpie tání ΔH_t , entalpie krystalizace ΔH_k a podchlazení ΔT a to vždy při použití pěti cyklů ohřevu-chlazení. Vzorků, pro které bylo prováděno DSC měření bylo velké množství, tudíž byly výsledky shrnuty do sloupcových grafů a tabulek se směrodatnými odchylkami, které byly stanoveny z cyklů 2 až 5. První cyklus se ve výsledcích nepoužíval, jelikož směsi byly mechanicky míchány a při prvním ohřevu a chlazení docházelo kromě sledované reakce také k vytvoření kompaktní směsi, která má od následujících cyklů trochu odlišné chování. V následujících kapitolách jsou podrobně popsány výsledky pro jednotlivé hydráty s tím, že pro MNH byl použit přídavek nukleačního činidla (NČ) 3 hm % (aby se výsledky daly porovnat s literaturou), kdežto pro ostatní hydráty bylo použito pouze 1 hm % NČ.

3.3.3.1 Hexahydrát dusičnanu hořečnatého

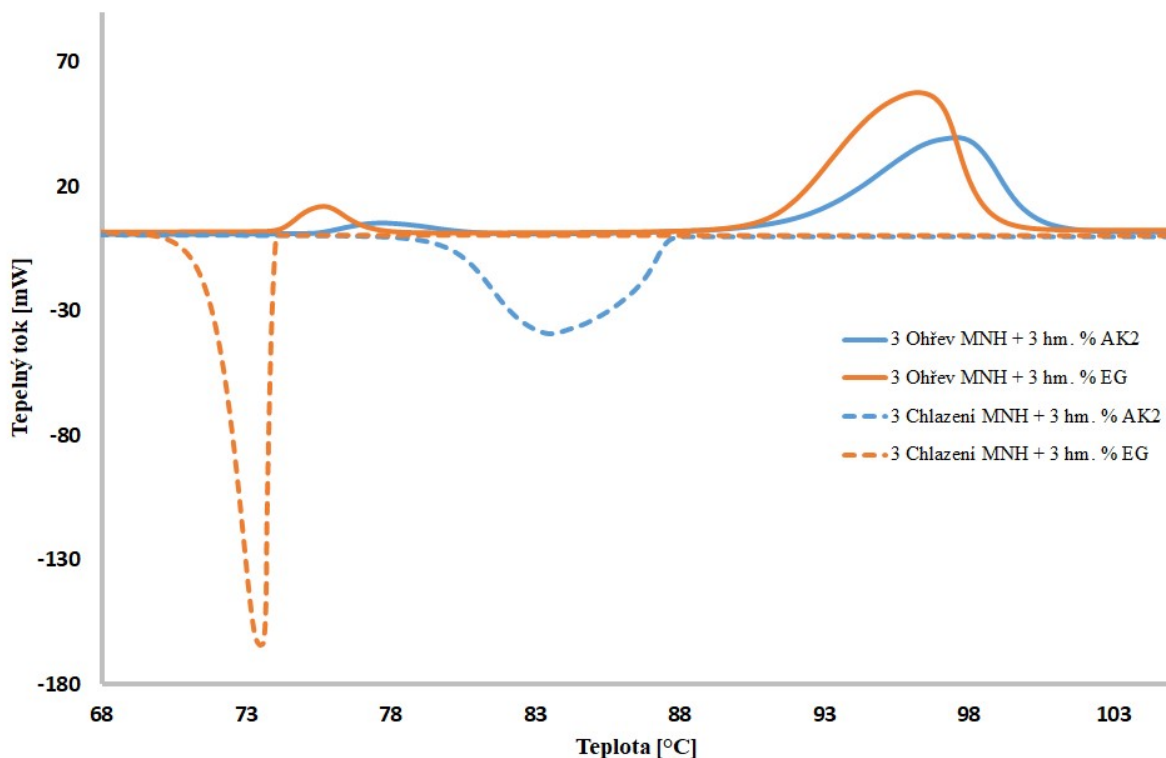
MNH patří mezi PCMs, které se běžně používají pro komerční využití a jeho vlastnosti jsou důkladně proměřeny, proto byl vybrán pro DSC měření s mnou upraveným EG a také se zeolity a aktivním uhlím využívaným při hydrotermální syntéze. MNH bylo mícháno

s 3 hm. % NČ a to mechanicky v achátové misce. Všechny připravené směsi byly při míchání suché a sypké.

Tabulka 20 Vyhodnocení DSC měření: T_t , T_k , ΔH_t , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek, pro MNH

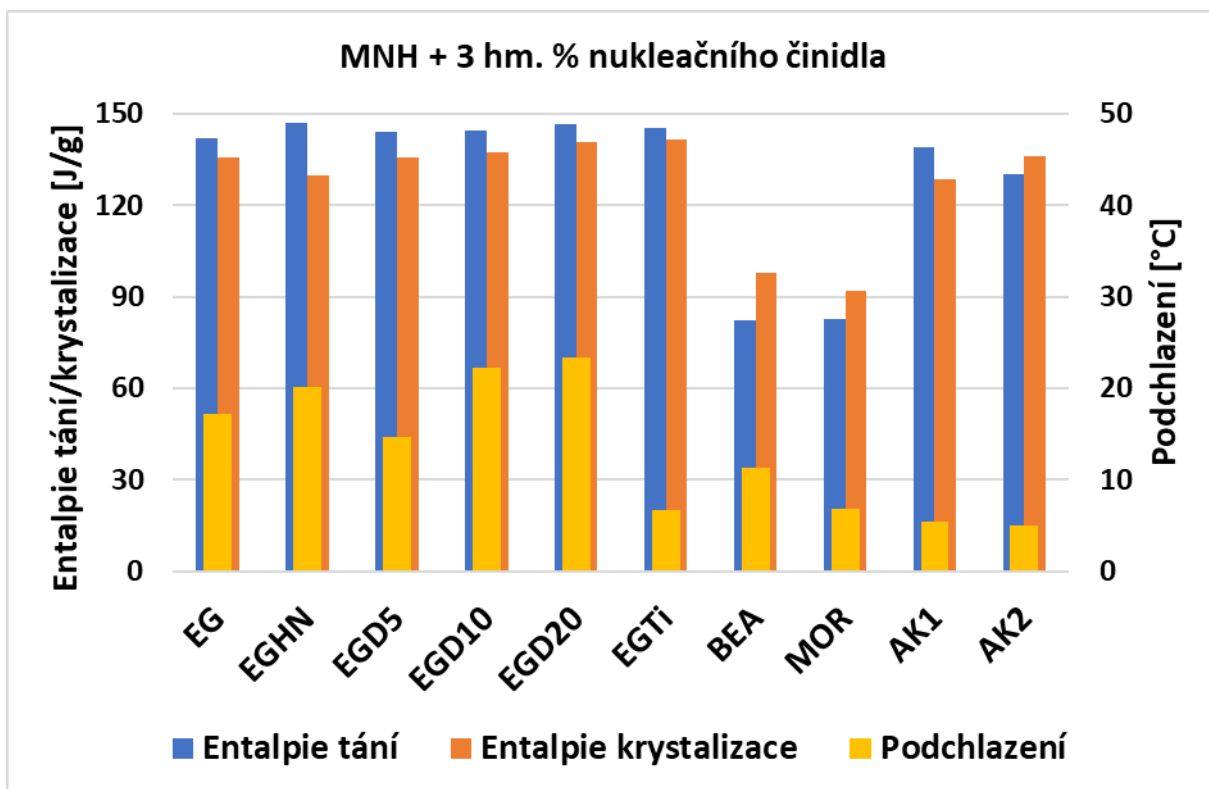
NČ	T_t	T_k	ΔH_t	ΔH_k	ΔT
	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[°C]
EG	91,2 ± 0,01	74,1 ± 0,25	142,0 ± 4,8	135,7 ± 0,9	17,1 ± 0,3
EGHN	91,3 ± 0,01	71,1 ± 0,67	147,0 ± 0,7	129,6 ± 1,9	20,2 ± 0,7
EGD5	89,1 ± 4,33	74,4 ± 1,62	144,1 ± 0,9	135,7 ± 0,7	14,7 ± 4,0
EGD10	91,5 ± 0,02	69,2 ± 0,89	144,5 ± 1,5	137,5 ± 1,7	22,3 ± 0,9
EGD20	91,5 ± 0,02	68,1 ± 1,15	146,7 ± 1,6	140,9 ± 7,8	23,3 ± 1,2
EGTi	91,1 ± 0,09	84,5 ± 1,76	145,47 ± 2,6	141,6 ± 1,2	6,7 ± 1,8
BEA	89,0 ± 0,07	77,7 ± 2,23	82,2 ± 2,3	97,9 ± 2,3	11,3 ± 2,2
MOR	89,1 ± 0,11	82,2 ± 1,58	82,5 ± 3,7	91,8 ± 3,7	6,9 ± 1,5
AK1	93,2 ± 0,73	87,8 ± 1,40	138,9 ± 0,9	128,8 ± 0,9	5,4 ± 1,8
AK2	92,1 ± 0,83	87,1 ± 2,67	130,1 ± 5,0	136,1 ± 5,0	5,0 ± 2,9

V Tabulce 20 jsou uvedeny veškeré NČ se kterými byl MNH testován. Čistý MNH má hodnotu podchlazení $28,5 \pm 3,9$ °C, entalpii tání 159 ± 2 J/g [40]. Největší snížení hodnoty podchlazení na $5,0 \pm 2,9$ °C bylo v případě použití nukleačního činidla AK2. Avšak snížení hodnoty podchlazení doprovázelo také snížení entalpie tání a krystalizace. Na druhou stranu nejvyšší hodnotu entalpie tání a krystalizace vykazovala směs s NČ EGD20, kdy ΔH_t vykazoval hodnoty $146,7 \pm 1,6$ J/g a $140,9 \pm 7,8$ J/g pro ΔH_k . Ovšem vysoké hodnoty entalpie tání a krystalizace jsou doprovázeny stále ještě vysokou hodnotou podchlazení (nejvyšší hodnota ze všech měřených vzorků). Podchlazení pro MNH s NČ EGD20 bylo $23,3 \pm 1,2$ °C.



Obr. 45 Porovnání 3. cyklu ohřevu a chlazení pro MNH + 3 hm. % AK2 a MNH + 3 hm. % EG

Na Obr. 45 je znázorněno porovnání chování MNH s EG a MNH s AK2 pozorované pomocí DSC. Pro porovnání byl vybrán třetí cyklus ohřevu a chlazení, jelikož vycházel nejlépe a byl vybrán jako reprezentativní vzorek pro ukázkou průběhu cyklu. Jak je patrné, tak začátky procesu krystalizace a tání pro MNH + 3 hm. % AK2 jsou téměř totožné, zatímco vzorek MNH + 3 hm. % EG má tyto začátky velice vzdálené, tato skutečnost je patrná z rozdílné hodnoty podchlazení. Plocha a tvar píků je pro jednotlivé vzorky rozdílný. Pík definující proces tání má pro obě směsi začátek při podobných teplotách, ale pro MNH s AK2 je zřetelně širší. Pík definující proces krystalizace je výrazně jiný. Pro vzorek MNH s EG je pík ostrý, zatímco pro MNH s AK2 je obdobný jako v případě ohřevu. Rozdílný tvar píku je způsoben rozdílným chováním směsi při ohřevu. V případě MNH s EG dochází ke změně fáze v kratším čase nežli v případě AK2, ale zato při výrazně nižší teplotě. Tedy pro MNH s EG je látka velmi podchlazená a jakmile konečně vznikne zárodek, tak velmi rychle krystalizuje. Kdežto směs MNH s AK2 není při začátku krystalizace tolik podchlazena a nemá na počátku krystalizace dostatečně velký počet zárodků k rychlé krystalizaci. Ovšem přídavek AK2 výrazně zvýšil teplotu krystalizace oproti EG, což může být způsobeno i výrazně vyšším počtem částic AK2 oproti EG díky rozdílné velikosti částic a hustotě (hustota AK2 je $2,0089 \text{ g/m}^3$ (Tabulka 14) a hustota EG $2,25 \text{ g/m}^3$ [41])



Obr. 46 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro MNH

Graficky jsou vybrané hodnoty uvedené v Tabulce 20 zobrazeny na Obr. 46. Jak je z obrázku patrné, vzorky s EG a upraveným EG se chovaly obdobně, až na vzorek s EGTi. Podobné vlastnosti jako v případě použití čistého EG byly nejspíše způsobeny téměř nezměněnými vlastnosti EG z hlediska měření pomocí DSC. EGTi se výrazně lišil, nejspíše tím, že při neúspěšné kalcinaci výrazně změnil svou hustotu a do hliníkového kelímku, ve kterém probíhalo měření se dávkovalo (objemově) mnohem více částic než v případě čistého nebo upraveného EG jinými způsoby. Toto vyšší množství částic nejspíše způsobilo více míst, kde by mohlo docházet k nukleaci a tím se výrazně snížila hodnota podchlazení. Toto tvrzení lze podložit výrazně vyšší hodnotou teploty krystalizace u vzorku s EGTi, $84,5 \pm 1,8$ °C, kdežto a v případě MNH s EG je teplota krystalizace $74,1 \pm 0,3$ °C.

Pokud získané výsledky porovnáme s literaturou, tak žádný z upravených EG nebyl při přidavku do MNH lepší než stejný přídavek grafitu, grafenu či dalších speciálně syntetizovaných uhlíků (se strukturou zeolitu). [42]

3.3.3.2 Hexahydrát dusičnanu nikelnatého

NiNH nepatří k běžně využívaným PCMs, jako v případě MNH, ale jeho vlastnosti jsou ve velké míře uváděny v literatuře a má potenciál k aplikaci jako PCMs. NiNH byl měřen pouze s EG a upraveným EG, měření s vybranými NČ lze nalézt v literatuře [39].

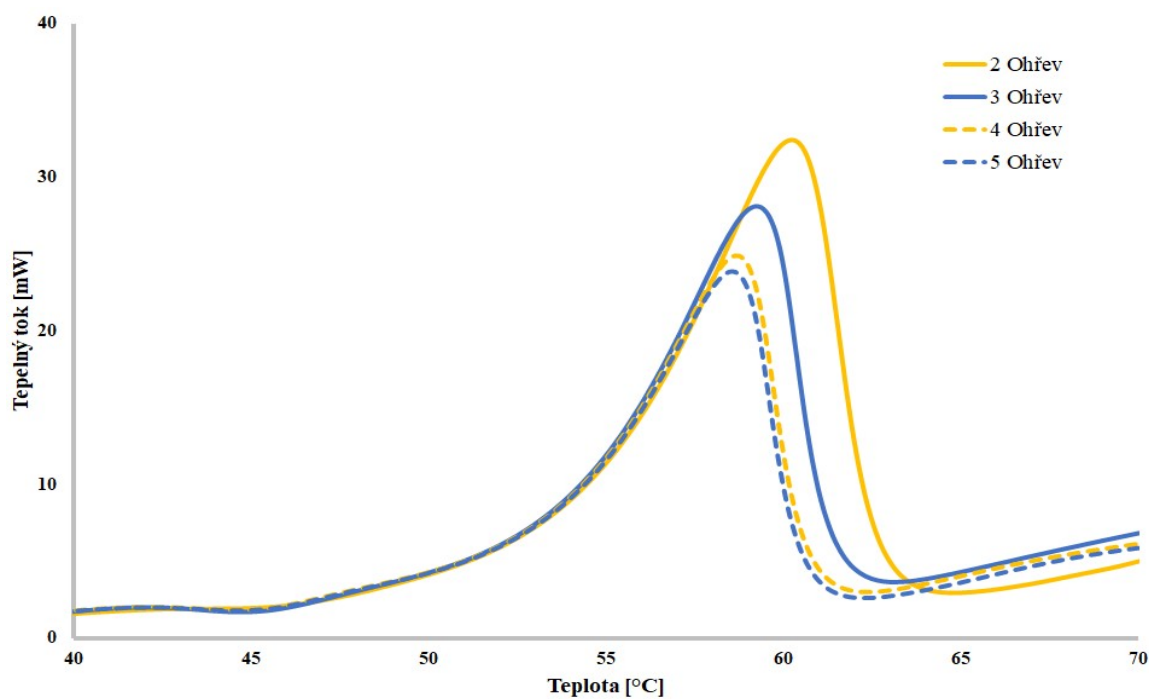
Směsi s MOR, BEA, AK1 a AK2 byly připraveny pouze v případě MNH, aby sloužili jako doplnění dat k hydrotermální syntéze. V případě NiNH tyto směsi připravovány nebyly. Všechny připravené směsi byly při míchání suché a sypké.

Tabulka 21 Vyhodnocení DSC měření: T_t , T_k , ΔH_t , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro NiNH

NČ	T_t	T_k	ΔH_t	ΔH_k	ΔT
	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[°C]
EG	54,9 ± 0,03	32,3 ± 2,81	138,0 ± 2,4	112,4 ± 0,5	22,6 ± 2,8
EGHN	54,4 ± 0,05	29,5 ± 3,69	136,3 ± 3,7	112,3 ± 1,8	24,8 ± 3,7
EGD3	54,8 ± 0,06	30,6 ± 2,94	130,1 ± 1,6	107,3 ± 2,0	24,3 ± 3,0
EGD5	54,9 ± 0,04	30,6 ± 2,87	142,2 ± 2,9	111,9 ± 2,5	24,3 ± 2,9
EGD10	55,5 ± 0,05	28,4 ± 3,35	137,0 ± 2,5	108,6 ± 1,9	27,1 ± 3,4
EGD20	55,3 ± 0,06	28,8 ± 6,03	142,0 ± 4,0	111,3 ± 2,7	26,5 ± 6,1
EG5H	53,3 ± 0,31	33,3 ± 0,19	85,3 ± 20,6	73,2 ± 7,4	19,9 ± 0,2
EG2H	55,1 ± 1,75	39,4 ± 1,90	124,9 ± 6,2	110,7 ± 0,3	15,7 ± 2,8

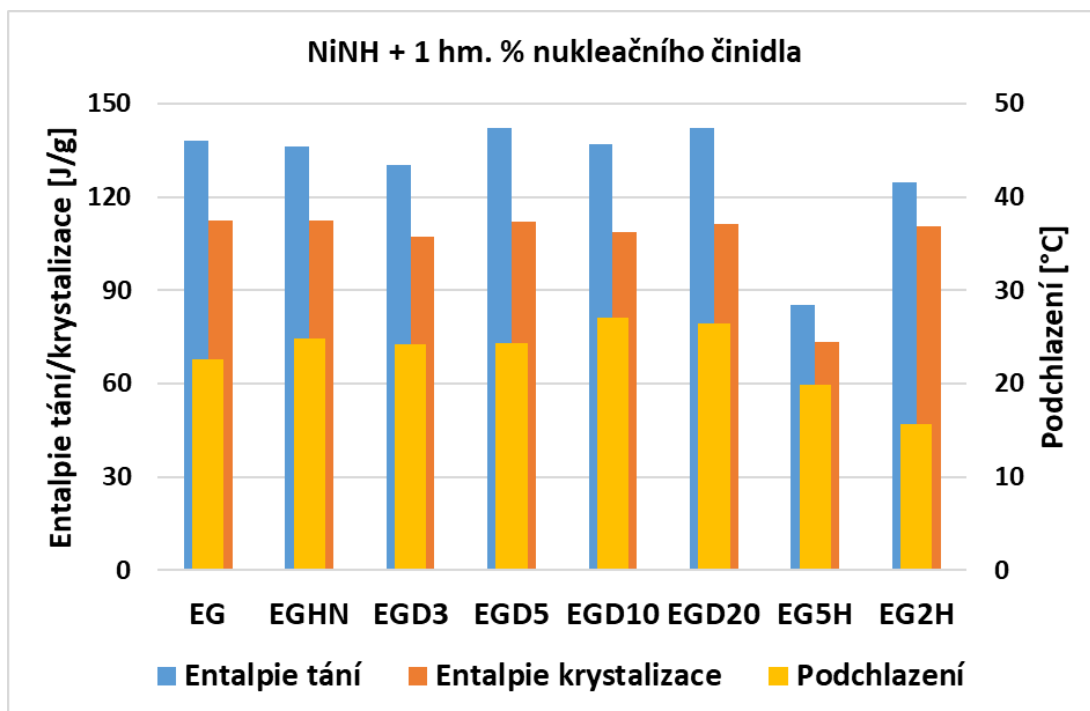
V Tabulce 21 jsou uvedeny veškeré NČ se kterými byl NiNH testován. Na rozdíl od MNH byly směsi připravovány s 1 hm. % obsahem NČ. Čistý NiNH nebyl měřen a jeho vlastnosti, které byly stanovovány pomocí DSC, byly převzaty z literatury: teplota podchlazení je $21 \pm 2,2$ °C, entalpie tání $137,5 \pm 0,9$ J/g a entalpie krystalizace $120,6 \pm 3$ J/g [39]. Nejvyšší snížení hodnoty podchlazení bylo pozorováno při měření vzorku NiNH + 1 hm. % EG2H a to na hodnotu $15,7 \pm 2,8$ °C, oproti čistému NiNH šlo o snížení hodnoty podchlazení jen o 5,3 °C. Opět docházelo k ději, kdy při snížení hodnoty podchlazení docházelo i ke snížení hodnoty entalpie tání a entalpie krystalizace. Takto razantní změna hodnoty podchlazení byla nejspíše způsobena charakterem částic EG2H (obdobný případ jako EGTi při měření s MNH). V opačném případě, nejhorších výsledků dosahoval vzorek s EG5H, ačkoliv došlo ke snížení hodnoty podchlazení na $19,9 \pm 0,2$ °C, byla tato změna doprovázena snížením entalpie tání na $85,3 \pm 20,6$ J/g a entalpie krystalizace na $73,2 \pm 7,4$ J/g. Zejména entalpie tání je doprovázena vysokou hodnotou směrodatné odchylky, takto vysoká hodnota byla způsobena postupným snižováním entalpie tání (snížením velikosti píku)

s narůstajícím počtem cyklů. Postupné snižování entalpie tání bylo způsobeno nedostatečným vznikem krystalů při chlazení. Nedostatečný vznik krystalů mohl být způsoben nedostatečným časem při jejich tvorbě, ale také nedostatečnou aktivitou EG5H jako nukleačního činidla. Dílčí ohřevy jsou znázorněny na Obr. 47.



Obr. 47 Grafické znázornění ohřevu 2. až 5. cyklu pro vzorek NiNH + 1 hm. % EG5H

. Na Obr. 48 jsou graficky zobrazeny hodnoty z Tabulky 21. Jak je patrné, tak směsi připraveny s upraveným a čistým EG vycházely téměř obdobně, vyjma vzorku NiNH + 1 hm. % EG5H, kde se výrazně snížily hodnoty entalpie tání i krystalizace.



Obr. 48 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro NiNH

Jelikož bylo měření NiNH prováděno v období, kdy byly měřeny i T – cykly a došlo k protržení skleněných nádob (Obr. 35), byl připraven upravený EG pomocí DDBS pouze o koncentraci 3 g/100 g H₂O (postup přípravy je uveden v kapitole 2.2.2). Takto připravený EG byl označen EGD3. Vzorek NiNH s EGD3 byl testován pomocí DSC a jelikož docházelo pouze k přiblížení k výchozímu EG, nebyl takto upravený EG použit k přípravě směsí s dalšími hydráty.

3.3.3.3 Nonahydrát dusičnanu hlinitého

Měření AlNH bylo komplikovanější než pro jiné hydráty. AlNH obsahuje devět hydrátových vod a při procesu tání, kde měření probíhá do teploty 100 °C, dochází k tvorbě výrazného množství vodní páry. Při standardní navážce okolo 10 mg, která byla využívána pro ostatní hydráty, docházelo často k protržení hliníkového kelímku důsledkem vysoké tenze par vodní páry. Proto byla navážka AlNH snížena pod polovinu a pohybovala se okolo 4 mg. AlNH bylo mícháno se všemi nukleačními činidly (použity vybrané NČ z literatury), včetně vybraných vzorků upraveného EG. Všechny připravené směsi byly při míchání suché a sypké, mechanické smíchání v achátové misce bylo snadné a bez komplikací.

Tabulka 22 Vyhodnocení DSC měření: T_t , T_k , ΔH_t , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro AlNH.

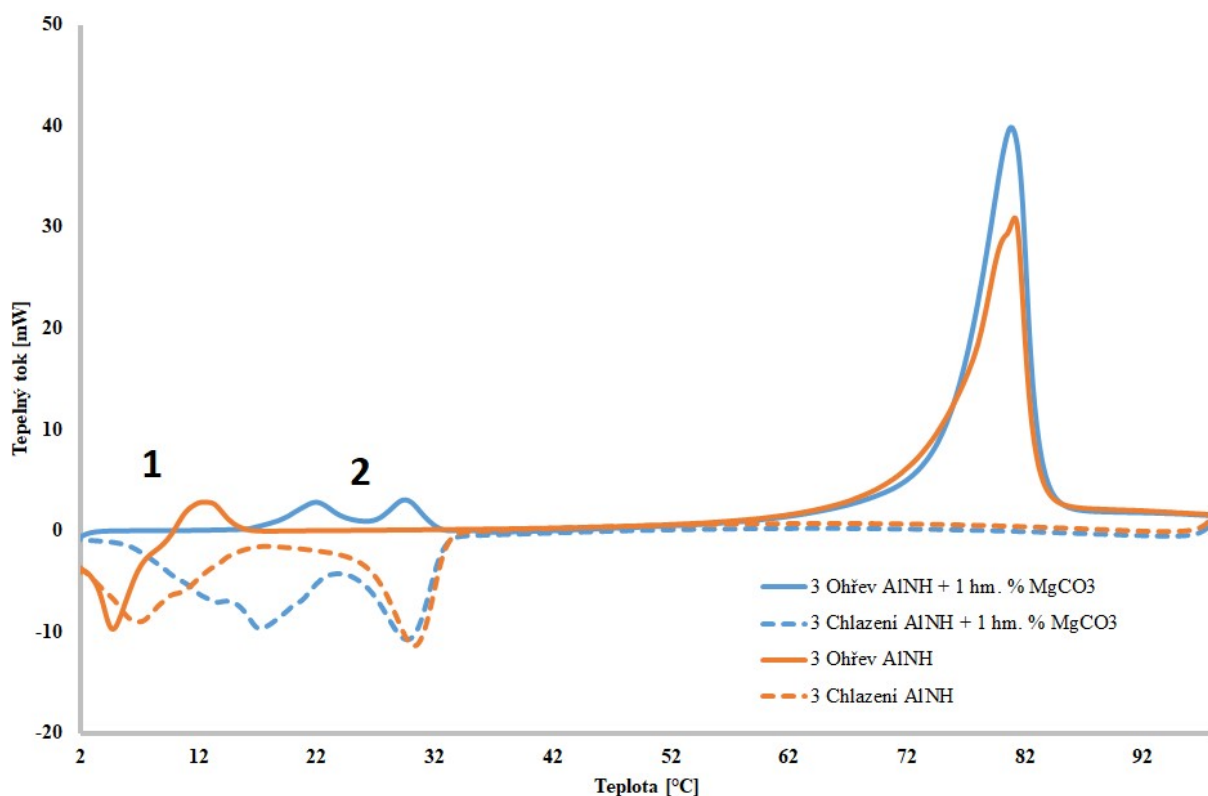
NČ	T_t	T_k	ΔH_t	ΔH_k	ΔT
	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[°C]
x	74,72 ± 0,52	31,88 ± 1,76	101,1 ± 15,9	43,8 ± 18,8	42,8 ± 1,3
CaO	55,34 ± 3,01	12,60 ± 1,53	70,8 ± 6,5	65,9 ± 7,8	42,7 ± 1,7
BaO	74,64 ± 1,00	27,44 ± 6,20	106,4 ± 5,6	69,5 ± 12,1	47,2 ± 5,3
TiO ₂	66,97 ± 7,36	13,98 ± 3,80	82,1 ± 11,3	48,6 ± 13,9	53,0 ± 11,0
AlOOH	75,25 ± 0,91	19,36 ± 7,41	92,7 ± 9,9	50,1 ± 12,7	55,9 ± 7,7
Ca(OH) ₂	51,73 ± 21,04	4,62 ± 11,57	47,5 ± 7,9	28,9 ± 8,2	47,1 ± 10,2
Ba(OH) ₂	75,53 ± 1,38	22,84 ± 7,74	110,1 ± 13,9	29,9 ± 44,3	46,3 ± 4,6
Sr(OH) ₂	74,40 ± 1,44	26,17 ± 5,07	99,1 ± 10,0	42,1 ± 18,2	46,3 ± 4,6
SrCO ₃	74,10 ± 0,96	27,28 ± 5,17	98,6 ± 4,0	64,5 ± 9,5	46,8 ± 5,5
MgCO ₃	73,93 ± 1,03	10,51 ± 2,70	101,7 ± 20,8	55,2 ± 9,1	63,4 ± 2,7
Grafen	69,26 ± 5,92	15,33 ± 3,13	82,4 ± 5,5	52,0 ± 16,3	53,9 ± 8,9
Grafit	60,47 ± 6,71	21,59 ± 3,20	67,1 ± 2,8	58,8 ± 8,6	38,9 ± 8,7
EG	74,90 ± 1,08	29,91 ± 2,57	114,9 ± 10,7	99,3 ± 11,2	45,0 ± 3,2
EGHN	74,97 ± 1,26	30,99 ± 2,36	96,7 ± 12,5	37,5 ± 16,6	44,0 ± 1,2
EGD10	41,52 ± 8,69	15,33 ± 3,68	50,2 ± 21,2	35,4 ± 13,4	26,2 ± 3,4
EGD20	74,26 ± 1,45	27,92 ± 3,73	113,4 ± 11,8	64,4 ± 9,8	46,3 ± 4,6
EG5H	74,54 ± 1,24	28,76 ± 2,85	104,2 ± 8,1	60,7 ± 8,7	45,8 ± 3,5

V Tabulce 22 jsou uvedeny veškerá NČ se kterými byl AlNH připravován, vyjma CaCO₃ a Mg(OH)₂ (které ale byly použity pro měření s MnNH popsané v další kapitole). Připravené směsi s CaCO₃ a Mg(OH)₂ jako NČ při DSC měření nevykazovaly cyklické chování. Tání bylo pozorováno pouze při prvním ohřevu a následná krystalizace byla minimální. Při dalším ohřevu došlo pouze k nepatrnému tání zbylých krystalů a při dalších cyklech už nebyl pozorován žádný děj. Po měření byly hliníkové kelímky převáženy a jelikož byla hmotnost stejná jako před měřením byl vyloučen únik části vzorku. Proces krystalizace a tání těchto směsí byl tedy komplikovanější než v případě jiných směsí.

Nejvyšší hodnotu entalpie tání a krystalizace vykazoval vzorek AlNH + 1 hm. % EG. Entalpie tání byla 114,9 ± 10,7 J/g a entalpie krystalizace 99,3 ± 11,2 J/g, oproti AlNH se

změnila o 12,4 J/g (tání) a 55,5 J/g (krystalizace). Změna entalpie tání není až tak vysoká jako v případě změny entalpie krystalizace. Z hlediska opakovatelnosti je směs s EG mnohem lepší, jelikož se hodnoty entalpií téměř rovnají.

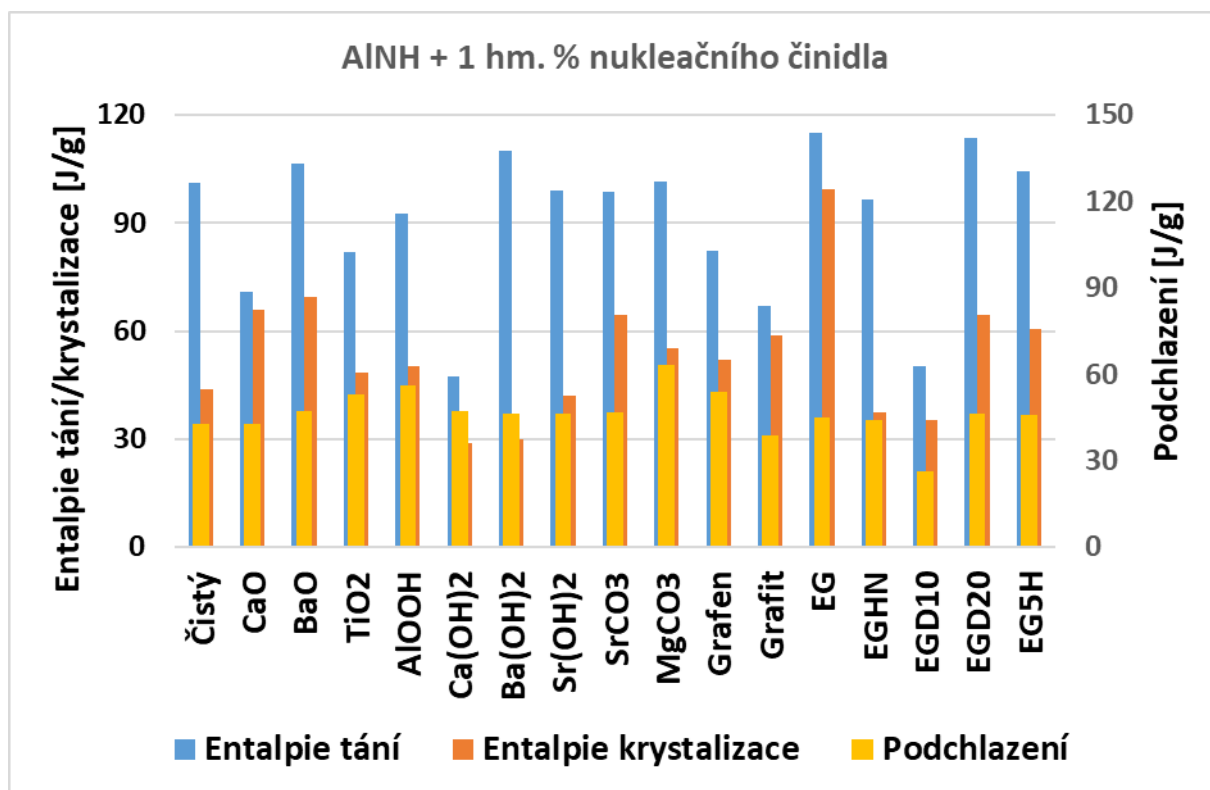
Z hlediska hodnoty podchlazení docházelo k největšímu snížení v případě směsi AlNH + 1 hm. % EGD10 na hodnotu $22,3 \pm 3,4$ °C, oproti čistému AlNH $42,8 \pm 1,3$ °C. Podchlazení bylo sníženo o 16,7 °C. Jak bylo pozorováno i u předešlých hydrátů, opět docházelo k výraznému snížení entalpie tání a krystalizace za cenu snížení hodnoty podchlazení. Na druhou stranu největší hodnotu podchlazení vykazovala směs AlNH + 1 hm. % MgCO₃ a to $63,4 \pm 2,7$ °C, rozdíl od čistého AlNH představoval zvýšení o 20,6 °C. V tomto případě připravená směs s NČ, která měla podchlazení potlačit, jeho hodnotu výrazně zvýšila, i když z literatury je pro jiné hydráty (CoNH, NiNH a MNH) pozorováno snížení podchlazení [39,40]. Porovnání DSC křivky pro toto složení a pro čistý AlNH je znázorněno na Obr. 49.



Obr. 49 Záznam z měření DSC pro 3. ohřev: AlNH a AlNH + 1 hm. % MgCO₃

Ze záznamu DSC měření třetího cyklu pro vzorky AlNH a AlNH + 1 hm. % MgCO₃ (Obr. 49), lze pozorovat problémy s krystalizací obou vzorků. Tento problém se vyskytoval téměř u většiny směsí. Také můžeme pozorovat krystalizaci až v průběhu následného ohřevu

v případě AlNH, což bylo způsobeno rychlým průběhem měření, a tedy krystalizace AlNH vyžaduje mnohem delší čas. V bodě 2 se vyskytuje pík v rozsahu teplot 20 až 32 °C pro AlNH s MgCO₃ – tento pík nejspíše poukazuje na tání vody uvolněné z hydrátu.



Obr. 50 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro AlNH

Graficky jsou vybrané hodnoty uvedené v Tabulce 20 zobrazeny na Obr. 50. Jak je z obrázku patrné, tak v případě hodnoty podchlazení téměř u všech směsí nedošlo ke změně, vyjma NČ EGD10 a grafitu. Hodnoty entalpie tání a krystalizace se téměř nikde neshodovaly, vyjma NČ CaO, BaO a EG.

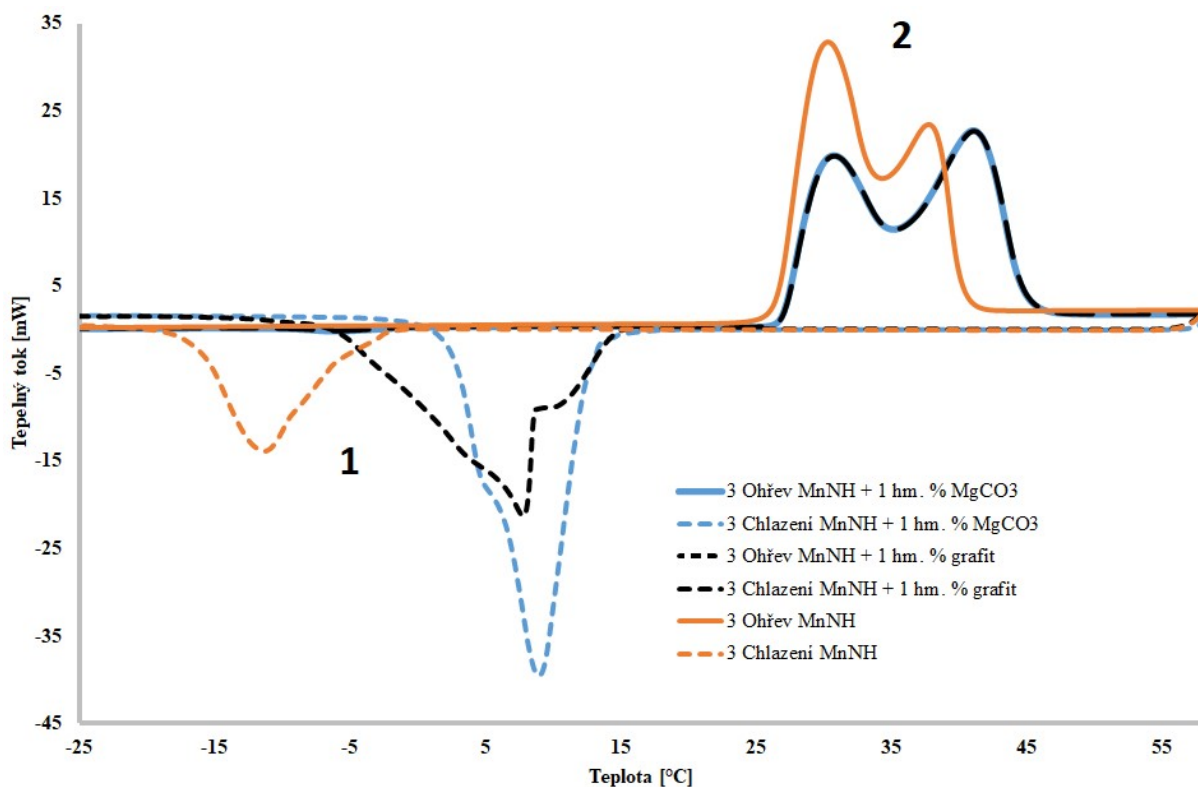
3.3.3.4 Tetrahydrát dusičnanu manganatého

Příprava směsí MnNH s NČ byla komplikovanější, než u jiných hydrátů. Jelikož je teplota tání MnNH okolo 26 °C, což se blíží naší laboratorní teplotě, byly směsi připravovány těsně před vlastním měřením. Důležité bylo dbát na rychlost přípravy a dávkování do hliníkových kelímků pro měření na DSC. Všechny připravené směsi byly při míchání vlhké.

Tabulka 23 Vyhodnocení DSC měření: T_t , T_k , ΔH_t , ΔH_k a ΔT včetně směrodatných odchylek pro MnNH.

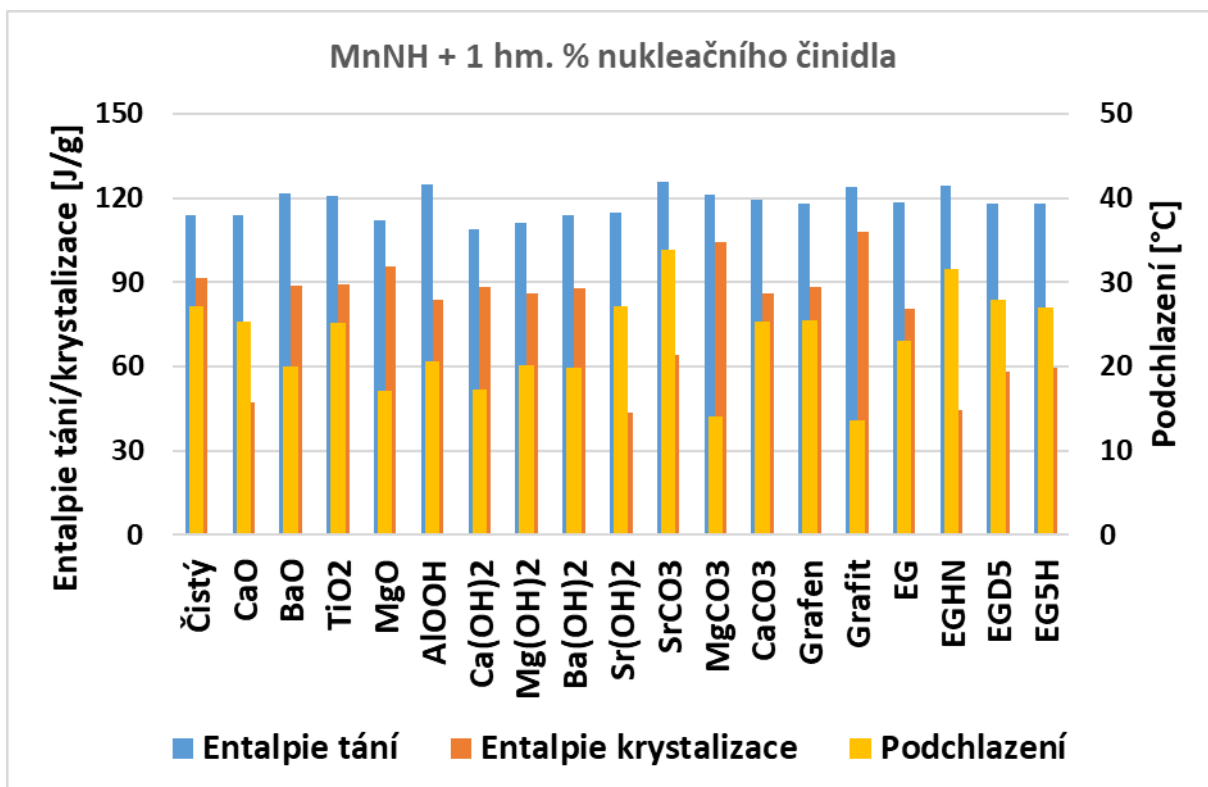
NČ	T_t	T_k	ΔH_t	ΔH_k	ΔT
	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[°C]
x	26,95 ± 0,03	-0,24 ± 9,68	113,9 ± 13,9	91,5 ± 8,3	27,2 ± 9,7
CaO	24,32 ± 2,66	-0,99 ± 1,93	114,1 ± 1,7	47,3 ± 3,3	25,3 ± 2,5
BaO	26,77 ± 0,03	6,74 ± 0,72	121,7 ± 1,7	88,9 ± 7,2	20,0 ± 0,7
TiO ₂	26,53 ± 0,02	1,38 ± 1,07	120,9 ± 1,1	89,3 ± 5,7	25,2 ± 1,1
MgO	28,57 ± 0,11	11,48 ± 0,38	112,0 ± 0,3	95,9 ± 0,6	17,1 ± 0,7
AlOOH	26,43 ± 0,04	5,77 ± 1,81	124,8 ± 2,5	83,8 ± 7,1	20,7 ± 1,9
Ca(OH) ₂	25,75 ± 0,09	8,54 ± 1,02	109,1 ± 2,4	88,6 ± 4,1	17,2 ± 1,1
Mg(OH) ₂	28,02 ± 0,16	7,78 ± 2,59	111,0 ± 0,8	86,0 ± 4,7	20,2 ± 2,7
Ba(OH) ₂	26,57 ± 0,03	6,70 ± 0,56	113,7 ± 4,0	87,7 ± 5,1	19,9 ± 0,6
Sr(OH) ₂	26,25 ± 0,05	-0,86 ± 1,35	115,0 ± 1,2	43,4 ± 0,7	27,1 ± 1,4
SrCO ₃	26,16 ± 0,01	-7,76 ± 2,42	125,8 ± 0,2	64,4 ± 0,4	33,9 ± 2,4
MgCO ₃	26,52 ± 0,11	12,48 ± 0,90	121,2 ± 0,4	104,5 ± 1,6	14,0 ± 1,0
CaCO ₃	25,15 ± 1,28	-0,22 ± 1,97	119,3 ± 2,6	86,0 ± 8,9	25,4 ± 3,0
Grafen	32,01 ± 0,08	6,54 ± 2,42	118,0 ± 0,9	88,6 ± 6,9	25,5 ± 2,4
Grafit	26,46 ± 0,03	12,78 ± 0,97	123,8 ± 2,0	108,0 ± 1,1	13,7 ± 1,0
EG	26,54 ± 0,03	3,54 ± 2,14	118,7 ± 0,8	80,7 ± 7,9	23,0 ± 2,2
EGHN	26,50 ± 0,04	-5,03 ± 1,63	124,4 ± 3,6	44,3 ± 1,4	31,5 ± 1,6
EGD5	26,55 ± 0,03	-1,43 ± 3,73	117,9 ± 1,5	58,2 ± 7,9	28,1 ± 3,7
EG5H	26,39 ± 0,02	-0,66 ± 1,41	117,9 ± 0,4	59,7 ± 4,5	27,1 ± 1,4

V Tabulce 23 jsou uvedena veškerá NČ se kterými byl MnNH připravován. Nejvýraznější snížení podchlazení vykazovaly směsi MnNH + 1 hm. % MgCO₃ a MnNH + 1 hm. % grafit. Hodnoty podchlazení byly pro směs s MgCO₃ 14,0 ± 1,0 °C a pro směs s grafitem 13,7 ± 1,0 °C. Rozdíl hodnoty podchlazení oproti čistému MnNH je pro směs MgCO₃ 13,1 °C a pro směs s grafitem 13,5 °C. Tyto dvě NČ vykazovaly i podobnou hodnotu entalpie tání a krystalizace.



Obr. 51 DSC záznam pro směsi MnNH + 1 hm. % MgCO₃, MnNH + 1 hm. % grafit a MnNH

Vzhledem k dobrým výsledkům, které tyto dvě směsi vykazovaly se podíváme na jejich DSC záznam podrobněji, jak je uvedeno na Obr. 51. V oblasti označené jako jedna jsou znázorněny píky charakteristické pro krystalizaci; jak je patrné, tak krystalizační píky vzorků s NČ jsou výrazně větší, zároveň v případě přídavku MgCO₃ je pík mnohem ostřejší, než u ostatních dvou vzorků. Tento ostrý pík by měl být způsoben urychlenou krystalizací díky dostatečně rozmístěným NČ v objemu vzorku. V oblasti 2 je zaznamenáno tání. Jak je z tvaru DSC píku patrné, tak tání probíhalo dvoukrokově. Píky od MgCO₃ a grafitu se plně překrývají, tento překryv znázorňuje i velice podobnou hodnotu teploty tání (Tabulka 23).



Obr. 52 Sloupcový graf porovnávající jednotlivé NČ pro MnNH

Na Obr. 52 jsou graficky znázorněny vybrané hodnoty uvedené v Tabulce 23. V grafu je patrné že hodnoty entalpie tání pro téměř veškeré směsi MnNH s NČ měli obdobnou hodnotu, nedocházelo tedy k jejímu výraznému poklesu, jak bylo pozorováno u předchozích hydrátů dusičnanů. Entalpie krystalizace se výrazně lišili, avšak nejednalo se o takový rozdíl jako v případě AlNH. Z nukleačních činidel, které byly připraveny úpravou EG, vykazovaly nejlepší výsledky směsi s EG. Bylo tedy stanoveno, že mnou upravený EG není vhodný jako nukleační činidlo pro vylepšení vlastností MnNH. Ovšem přídavek grafitu nebo MgCO₃ do MnNH vede k výraznému snížení podchlazení současně s mírným zvýšením entalpie tání i krystalizace.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo charakterizovat fyzikální vlastnosti nonahydrátu dusičnanu hlinitého a tetrahydrátu dusičnanu manganatého. U vybraných dusičnanů pak upravit hodnotu podchlazení a charakterizovat jejich termické chování. Čisté hydráty byly upraveny pomocí různých metod: hydrotermální syntéza a přidavek nukleačního činidla. Dalším cílem diplomové práce byla úprava smáčivosti uhlíkového materiálu (expandovaného grafitu) a jeho použití při opakovaných cyklech fázových změn pevná látka – kapalina.

Úprava smáčivosti expandovaného grafitu byla úspěšně provedena a částice upraveného EG byly dokonale smáčivé pro vzorek EG5H. Dále vzorky EGHN, EGD5, EGD10 a EGD20 vykazovaly výrazné zlepšení ve smáčivosti, avšak docházelo k výskytu většího množství částic, které byly stále nesmáčivé. Vzorky EGTi a EG2H nevykazovaly zlepšení smáčivosti, v případě těchto vzorků docházelo k výraznému zhoršení této vlastnosti a vzorky se staly mnohem více hydrofobní. Při měření připravených směsí upraveného EG a vybraných hydrátů na DSC bylo zjištěno, že k využití jako nukleační činidlo se nejvíce hodil EGD5 a EG5H. EGD5 vykazoval zlepšení hodnoty podchlazení téměř pro všechny testované hydráty. EG5H také vykazoval zlepšení hodnoty podchlazení, ale u všech hydrátů docházelo k výraznému snížení entalpie tání a krystalizace.

Pomocí hydrotermální syntézy byly připraveny kompozity s MNH nebo MCH a se zeolity BEA, MOR nebo aktivním uhlím. V případě tvorby těchto kompozitů bylo měřeno, zda došlo k obsazení póru matrice zeolitu nebo aktivního uhlí, hydrátem. Dle měření pomocí TG/DSC a měření hustoty bylo stanoveno, že u vzorků MNH + BEA 1 hm. %, 3 h a obdobný vzorek s MOR, docházelo k obsazení pórů. Dále bylo zjištěno, že v případě využití aktivního uhlí dochází k redox reakcím okolo 200 °C mezi aktivním uhlím a MNH. K této redox reakci docházelo i v inertní atmosféře Ar. Pomocí optického mikroskopu byl sledován vzhled připravených kompozitů. Pomocí této metody bylo zjištěno, že MCH a částice zeolitu nebo aktivního uhlí se po syntéze od sebe separují, tudíž bylo předpokládáno, že MCH se v pórech nejspíše nevyskytovalo nebo pouze malé množství.

DSC měření vybraných hydrátů AlNH a MnNH s vybranými nukleačními činidly prokázala, že v případě AlNH nedocházelo k výraznému zlepšení hodnoty podchlazení, pomocí vytvoření směsi s 1 hm. % NČ. V případě tohoto hydrátu došlo ke zlepšení pouze v případě přídavku EGD10. Došlo ke snížení hodnoty podchlazení, ale zároveň došlo i ke snížení entalpie tání a krystalizace. V případě měření MnNH s vybranými nukleačními činidly

bylo zjištěno, že největší snížení hodnoty podchlazení bylo měřeno pro směs s 1 hm. % MgCO_3 nebo 1 hm. % grafitu. Tyto dvě směsi výrazně snížili hodnotu podchlazení a zároveň docházelo k vyrovnání entalpií tání a krystalizace. Tato podobnost entalpií je důležitá pro opakovatelnost procesu tání a krystalizace.

Použitá literatura

- [1] DIXIT, Prakhar, et al. Salt hydrate phase change materials: current state of art and the road ahead. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104360.
- [2] ZAHIR, Md Hasan, et al. Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon. *Applied energy*, 2019, 240: 793-817.
- [3] *Advances in thermal energy storage systems: methods and applications*. Editor Luisa F. CABEZA. Amsterdam: Elsevier/Woodhead Publ., 2015. Woodhead publishing series in energy. ISBN 978-1-78242-088-0.
- [4] NAZIR, Hassan, et al. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 129: 491-523.
- [5] BECHNÍK, Bronislav. Akumulace tepelné energie – fyzikální principy. Tzbinfo [online]. 2003 [cit. 2021-7-8]. Dostupné z: <https://oze.tzbinfo.cz/akumulace-tepla/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>
- [6] BINDER, Lukáš. Akumulační schopnosti vybraných hydrátů anorganických solí. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [7] SARBU, Ioan; SEBARCHIEVICI, Calin. A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustainability*, 2018, 10.1: 191.
- [8] AYYAPPAN, S.; MAYILSAMY, K.; SREENARAYANAN, V. V. Performance improvement studies in a solar greenhouse drier using sensible heat storage materials. *Heat and Mass Transfer*, 2016, 52: 459-467.
- [9] PLACHTA, Jakub. *Vlastnosti vybraných hydrátů síranů*. Pardubice, 2021. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [10] WU, S. Heat energy storage and cooling in buildings. In: *Materials for energy efficiency and thermal comfort in buildings*. Woodhead Publishing, 2010. p. 101-126.
- [11] DEEPA, Ashwin Sankar; TEWARI, Abhishek. Phase transition behaviour of hydrated Glauber's salt based phase change materials and the effect of ionic salt additives: A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 2022, 203: 111112.

- [12] *Thermtest instruments* [online]. Hanwell, New Brunswick: Thermtest [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: <https://thermtest.com/phase-change-material-pcm>
- [13] PASUPATHY, A.; VELRAJ, R.; SEENIRAJ, R. V. Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12.1: 39-64.
- [14] MEHLING, Harald a Luisa F. CABEZA. *Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2008. ISBN 978-3-540-68556-2.
- [15] GÜNTHER, Eva, et al. Subcooling in PCM emulsions–Part 2: Interpretation in terms of nucleation theory. *Thermochimica Acta*, 2011, 522.1-2: 199-204.
- [16] GUMUSTAS, Mehmet, et al. Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. In: *Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics*. Elsevier, 2017. p. 67-108.
- [17] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [18] BĚLINA, Petr, Žaneta DOHNALOVÁ, Helena DROBNÁ, et al. *Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů* [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020 [cit. 2023-04-25]. ISBN 978 - 80 - 7560 - 331 - 9. Dostupné z: <https://eshop.upce.cz/epub/9006426/navody-pro-laboratore-syntezy-a-charakterizace-materialu>
- [19] KUMAR SINGH, M.; SINGH, A. Chapter 9 – Thermal characterization of materials using differential scanning calorimeter. The textile institute book series, characterization of polymers and fibres, 2022, 201-222.
- [20] ZHONG Yuan, WANG Min, YUAN Junsheng. Dehydration Process and Mechanism of Magnesium Nitrate Hexahydrate Using Thermal Analysis Technique. *Materials Reports*, 2020, 34(22): 22015-22019.
- [21] LOGANATHAN, Sravanthi, et al. Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. In: *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. Elsevier, 2017. p. 67-108.

- [22] RUDE, T. J.; STRAIT JR, L. H.; RUHALA, L. A. Measurement of fiber density by helium pycnometry. *Journal of composite materials*, 2000, 34.22: 1948-1958.
- [23] TEBALDI, Marli Luiza; BELARDI, Rose Marie; MONTORO, Sérgio Roberto. Polymers with nano-encapsulated functional polymers: encapsulated phase change materials. In: *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*. William Andrew Publishing, 2016. p. 155-169.
- [24] Bezpečnostní list dusičnan hlinitý nonahydrát, vytvořen 2.9.2019 (verze 3.0), dostupné z: [Dusičnan hlinitý nonahydrát \(pentachemicals.eu\)](http://Dusičnan_hlinitý_nonahydrát_(pentachemicals.eu))
- [25] Bezpečnostní list dusičnan manganatý tetrahydrát, vytvořen 5.9.2019 (verze 2.0), dostupné z: [Dusičnan manganatý tetrahydrát \(pentachemicals.eu\)](http://Dusičnan_manganatý_tetrahydrát_(pentachemicals.eu))
- [26] Bezpečnostní list dusičnan manganatý tetrahydrát, vytvořen 17.9.2016 (verze 6.0), dostupné z: [Dusičnan hořečnatý hexahydrát \(pentachemicals.eu\)](http://Dusičnan_hořečnatý_hexahydrát_(pentachemicals.eu))
- [27] MARCUS, Y.; MINEVICH, A.; BEN-DOR, L. Solid–liquid phase diagrams of binary salt hydrate mixtures involving magnesium nitrate and acetate, magnesium and aluminum nitrates, ammonium alum and sulfate, and ammonium alum and aluminum sulfate. *Thermochimica acta*, 2004, 412.1-2: 163-170.
- [28] KENISARIN, Murat; MAHKAMOV, Khamid. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 255-286.
- [29] RAJ, Rishi; MAROO, Shalabh C.; WANG, Evelyn N. Wettability of graphene. *Nano letters*, 2013, 13.4: 1509-1515.
- [30] FU, Xuli; LU, Weiming; CHUNG, D. D. L. Improving the tensile properties of carbon fiber reinforced cement by ozone treatment of the fiber. *Cement and concrete research*, 1996, 26.10: 1485-1488.
- [31] KUMAR, Sarath; JAYANARAYANAN, Karingamanna; BALACHANDRAN, Meera. High-performance thermoplastic polyaryletherketone/carbon fiber composites: Comparison of plasma, carbon nanotubes/graphene nano-anchoring, surface oxidation techniques for enhanced interface adhesion and properties. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 253: 110560.

- [32] GUPTA, Sachin D.; BHAGWAT, Sunil S. Adsorption of surfactants on carbon black-water interface. *Journal of dispersion science and technology*, 2005, 26.1: 111-120.
- [33] ZOU, Ting, et al. Hydrophilic modification of expanded graphite to develop form-stable composite phase change material based on modified $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Energy*, 2020, 190: 116473.
- [34] DATSYUK, Vitaliy, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *carbon*, 2008, 46.6: 833-840.
- [35] PILAR, Radim, et al. Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material. *Thermochimica acta*, 2012, 546: 81-86.
- [36] Engineering ToolBox, (2005) [online], Metals and Alloys - Melting Temperatures. [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/melting-temperature-metals-d_860.html
- [37] ZHANG, Meng-hui; CHEN, Xue; DONG, Hui. A study on multistep thermal decomposition behavior and kinetics of magnesium nitrate hydrate. *Thermochimica Acta*, 2021, 701: 178951.
- [38] SÁDOVSKÁ, Galina, et al. Calorimetric study of calcium nitrate tetrahydrate and magnesium nitrate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 539-546.
- [39] HONCOVÁ, Pavla, et al. Calorimetric examination of suitability of calcium, cobalt and nickel nitrate hydrates for thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 142: 275-287.
- [40] HONCOVA, Pavla, et al. Suppressing supercooling in magnesium nitrate hexahydrate and evaluating corrosion of aluminium alloy container for latent heat storage application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129: 1573-1581.
- [41] SEVER, Kutlay, et al. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 53: 226-233.
- [42] HONCOVA, Pavla, et al. Improvement of thermal energy accumulation by incorporation of carbon nanomaterial into magnesium chloride hexahydrate and magnesium nitrate hexahydrate. *Renewable Energy*, 2021, 168:1015-1026