



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

SLEDOVÁNÍ VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ S FÁZOVOU PŘEMĚNOU (PCMS) V ČASE

MONITORING THE PROPERTIES OF PHASE CHANGE MATERIALS (PCMS) OVER TIME

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eva Šikutová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1873/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Eva Šikutová**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Sledování vlastností materiálů s fázovou přeměnou (PCMs) v čase

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracování literární rešerše na téma PCMs, jejich vlastností a vhodných analytických metod pro sledování jejich vlastností.
2. Analýza vybraných PCMs metodou DSC.
3. Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Eva Šikutová
studentka

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
vedoucí práce

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá sledováním vlastností materiálů s fázovou přeměnou (PCMs, Phase Change Materials) v čase. Teoretický blok je rozdělen do dvou částí. První část se zaměřuje na popis vlastností těchto materiálů, jejich přípravu a využití v různých průmyslových odvětvích. Druhá část představuje metody pro měření vlastností PCMs vzorků. V experimentální části této práce byly PCMs po známé definované historii analyzovány metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a získané výsledky byly následně zpracovány a vyhodnoceny.

KLÍČOVÁ SLOVA

Materiály s fázovou přeměnou, PCMs, fázová přeměna, latentní teplo, diferenciální skenovací kalorimetrie, DSC

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with monitoring the properties of phase change materials (PCMs, Phase Change Materials) over time. The theoretical block is divided into two parts. The first part focuses on the characteristics of these materials, their preparation and use in various industries. The second part presents methods for measuring the properties of PCMs samples. In the experimental part of this work, PCMs with a known defined history were analyzed by the method of differential scanning calorimetry (DSC) and the obtained results were then processed and evaluated.

KEYWORDS

Phase Change Materials, PCMs, Phase Change, Latent Heat, Differential Scanning Calorimetry, DSC

ŠIKUTOVÁ, Eva. *Sledování vlastností materiálů s fázovou přeměnou (PCMs) v čase*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/146550>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Veronika Řezáčová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala své vedoucí Ing. Veronice Řezáčové, PhD. za odborné vedení mé bakalářské práce, cenné rady a užitečné připomínky. Dále jí děkuji za pohotové odpovědi, trpělivost, a především celkový zájem o kvalitu mé práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	MATERIÁLY S FÁZOVOU PŘEMĚNOU	8
2.1.1	Látková přeměna a latentní teplo	8
2.1.2	Vlastnosti materiálů s fázovou přeměnou	9
2.1.2.1	Termodynamické vlastnosti	9
2.1.2.2	Kinetické vlastnosti	9
2.1.2.3	Chemické vlastnosti	10
2.1.2.4	Ekonomické vlastnosti	10
2.1.3	Dělení materiálů s fázovou přeměnou	10
2.1.3.1	Organické látky	10
2.1.3.2	Anorganické látky	11
2.1.3.3	Eutektické látky	12
2.1.4	Příprava materiálů s fázovou přeměnou	13
2.1.4.1	Mikroenkapsulace	14
2.1.4.2	Makroenkapsulace	15
2.1.4.3	Nanoenkapsulace	16
2.1.5	Využití materiálů s fázovou přeměnou	16
2.1.5.1	Lékařský průmysl	16
2.1.5.2	Textilní průmysl	17
2.1.5.3	Automobilový průmysl	17
2.1.5.4	Potravinářský průmysl	17
2.1.5.5	Stavební průmysl	17
2.2	METODY PRO MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ S FÁZOVOU PŘEMĚNOU	18
2.2.1	Termogravimetrie	18
2.2.2	Diferenční termická analýza	18
2.2.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1	STUDOVANÉ MATERIÁLY	20
3.1.1	Parafol 16-97	21
3.1.2	Parafol 17-97	21
3.1.3	Parafol 18-97	21
3.1.4	RT24	21
3.1.5	SP24E	21
3.1.6	Crodatherm 24-LQ-(GD)	22
3.1.7	Kokosový olej	22
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	23
3.3	POPIS EXPERIMENTU	24
3.3.1	Příprava vzorku	24
3.3.2	DSC metoda	24
3.3.3	Vyhodnocení výsledků	25
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5	ZÁVĚR	37
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	38
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	41
8	SEZNAM PŘÍLOH	42
9	PŘÍLOHY	43

1 ÚVOD

Materiály s fázovou přeměnou (PCMs) jsou takové látky, které mají schopnost během procesu tání ukládat tepelnou energii a během procesu tuhnutí ji naopak uvolňovat, aniž by výrazně změnily svou teplotu. Díky této vlastnosti mají PCMs velký potenciál pro širokou škálu aplikací v různých odvětvích. Například se využívají ve stavebním, textilním, potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu a v mnoha dalších. Kromě aplikací v průmyslové výrobě nabízejí PCMs přínosy i pro životní prostředí.

PCMs mohou zlepšit energetickou účinnost a snížit emise skleníkových plynů. Jsou schopny snížit spotřebu energie systémů na vytápění a chlazení budov, které tvoří významnou část celosvětové spotřeby energie a emisí skleníkových plynů. Začlenění PCMs do automobilového průmyslu zase napomáhá snížit emise ze spalovacích motorů při startu za studena. To může pomoci ke snížení využívání fosilních paliv, což vede nejen ke zmírnění vlivů na klimatické změny, ale i k ekonomickým přínosům.

Studium materiálů s fázovou přeměnou může rovněž vést k vývoji nových a inovativních technologií. PCMs již byly začleněny do různých produktů, ale o jejich vlastnostech, chování a využití je především v České republice stále minimum informací. S rostoucí poptávkou po udržitelných a energeticky účinných řešeních lze očekávat, že využití PCMs v budoucnu poroste.

Předmětem této práce je podat přehled o vlastnostech materiálů s fázovou přeměnou, poukázat na možnosti jejich přípravy, zpracování a využití v jednotlivých oborech. Pro sledování časových závislostí tepelných vlastností jsou pro experimentální účely vybrány konkrétní materiály, a to komerční výrobky od firmy Sasol Germany GmbH pod názvem Parafol 16-97, Parafol 17-97 a Parafol 18-97, dále RT24 a SP24E od firmy Rubitherm GmbH, materiál Crodatherm 24-LQ-(GD) od firmy Croda, s.r.o. a kokosový olej Purity Vision. K měření je využita metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), pomocí které jsou zjišťovány možné změny tepelných vlastností v čase.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Materiály s fázovou přeměnou

Materiály s fázovou přeměnou, rovněž značené jako PCMs (Phase Change Materials), jsou látky, které dokážou uvolnit a přijmout velké množství energie při změně fáze (tuhnutí, tání), aniž by změnily svou teplotu. Charakteristickým rysem PCMs je prakticky stálá teplota tání a tuhnutí. Až ve chvíli, kdy se změní fáze, dojde k poklesu nebo nárůstu teploty. Za využití velkého latentního tepla je možno docílit efektu, kdy uvolněním tepla při tuhnutí PCMs dochází k ohřevu okolí, a naopak absorpcí tepla během tání PCMs k ohřevu okolí nedochází. Při správném použití PCMs je tedy možno například snížit spotřebu energií na vytápění a chlazení budov [1].

První zmínky o aplikaci technologií využívajících materiály s fázovou přeměnou sahají do 1. poloviny 20. století. Například v roce 1932 bylo patentováno zařízení pro ohřev teplé vody za pomoci akumulátoru s obsahem PCMs. Pro stavební průmysl byl, co se týče aplikace PCMs, průlomový rok 1946. V Bostonu (USA) byla toho roku vystavěna nízkoenergetická budova, tzv. Dover House. Stavba obsahovala stěny, které působily jako radiátory do sousedních místností. V těchto prostorech byly umístěny sudy s cca 21 tunami Glauberovy soli ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), které byly ohřívány systémem využívajícím sluneční energii. V roce 1965 vznikl patent na ohřívací vložky s obsahem PCMs, konkrétně hydridu lithia, pro horolezce, kosmonauty a letce. Aplikaci PCMs mezi prvními začal využívat i Národní úřad pro letectví a vesmír v USA (NASA) do svých vesmírných lodí. Rovněž v potravinářském průmyslu jsou technologie založené na principu fázové přeměny hojně využívány již mnoho desítek let [2].

Aplikace PCMs v České republice zatím není tolik rozšířená, na rozdíl od států Západní Evropy (především Švýcarsko, Francie nebo Německo), USA a Japonska, a proto se v české odborné literatuře setkáváme pouze s minimem informací o těchto materiálech [2].

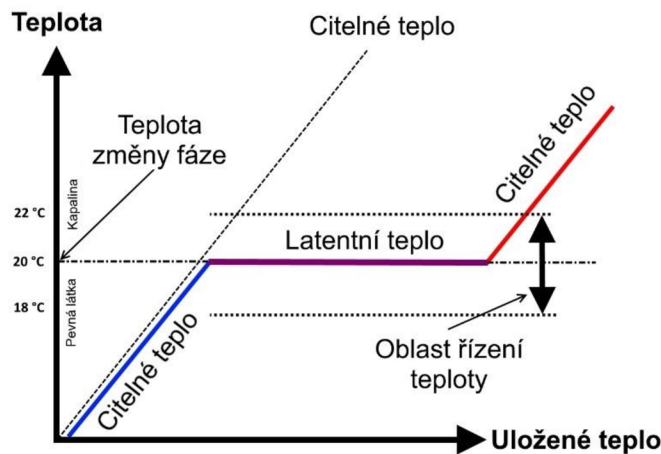
2.1.1 Látková přeměna a latentní teplo

O látkové přeměně hovoříme ve chvíli, kdy dochází ke změně skupenství. Při přeměně kapalného stavu do pevného skupenství mluvíme o krystalizaci nebo tuhnutí. V opačném případě, kdy se pevné skupenství mění na kapalné, označujeme proces jako tání. Dalším příkladem takové přeměny může být například změna skupenství plyn – kapalina (kondenzace) nebo pevné skupenství – plyn (sublimace), avšak tyto typy fázových přeměn PCMs nevyužívají, protože pro uchování energie je zapotřebí mnohem větší objem plynu ve srovnání s procesem tuhnutí či tání. Systém je pak příliš objemný a nepraktický [2,3].

Latentní teplo je velké množství energie, které je nutno při změně fáze látky přijmout nebo uvolnit. Způsobuje změnu skupenství, aniž by se měnila teplota dané látky. Právě toto teplo odlišuje PCMs od ostatních materiálů, které využívají pouze citelného tepla. Tedy tepla, které způsobuje změnu teploty objektu [4].

Například při tání ledu dojde k absorpci přibližně 335 kJ latentního tepla na 1 kg látky. Pokud vodu dále zahřejeme o 1 °C, absorbují se pouze 4 kJ/kg měrného skupenského tepla, tedy tepla potřebného k fázové přeměně jednoho kilogramu látky. Z toho vyplývá, že je mnohem více energie ukládáno při fázové přeměně PCMs latentním teplem, v porovnání s energií skladovanou měrným skupenským teplem [5,6].

Obrázek 1 představuje princip akumulace tepla ve formě latentního a citelného tepla v PCMs [7].



Obrázek 1: Citelné a latentní teplo a řízení teploty během změny fáze, převzato z [7]

2.1.2 Vlastnosti materiálů s fázovou přeměnou

Mezi obecné požadavky na využitelné PCMs se řadí:

- nehořlavý, netoxický a chemicky stabilní materiál;
- vysoká tepelná kapacita a měrné skupenské teplo fázového přechodu;
- recyklovatelnost;
- odolnost proti přechlazení (supercooling – proces ochlazení kapaliny pod bod tání, aniž by ztuhla [8]);
- přijatelná cena [2].

Další požadavky, které musí PCMs splňovat, jsou uvedeny v [2] a shrnuty níže.

2.1.2.1 Termodynamické vlastnosti

- vysoké latentní teplo na jednotku hmotnosti, aby se zmenšila hmotnostní/objemová spotřeba materiálů pro ukládání daného množství energie;
- vysoká měrná tepelná kapacita pro zvýšení akumulace citelného tepla;
- vysoká tepelná vodivost v obou skupenstvích;
- malé objemové změny;
- nízký tlak tvořících se par [2].

2.1.2.2 Kinetické vlastnosti

- přítomnost nukleačních činitelů zabraňujících přechlazení (jádra potřebná k vytvoření krystalizačních zárodků);
- vysoká rychlost růstu krystalů [2].

2.1.2.3 Chemické vlastnosti

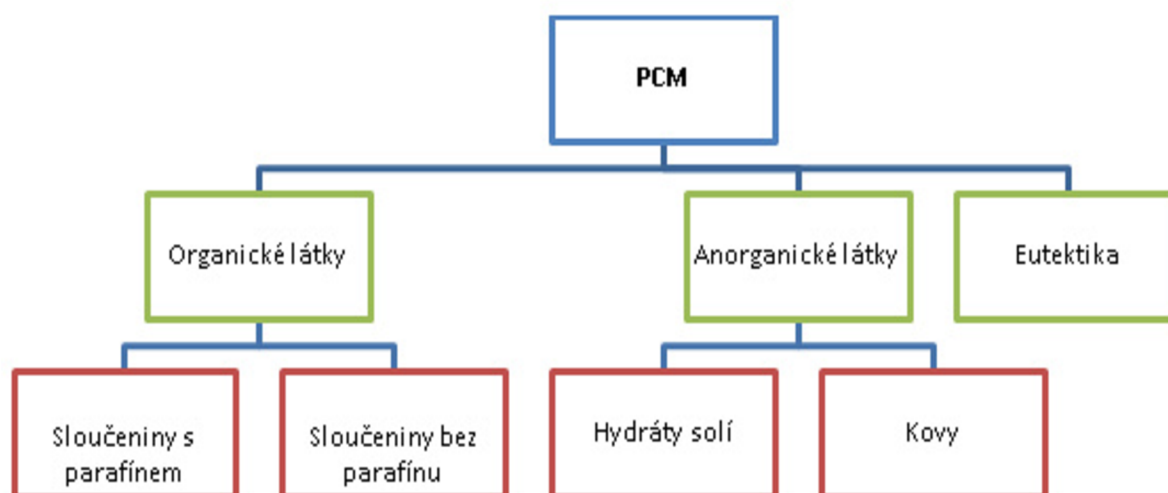
- zcela vratný cyklus krystalizace a tání;
- stálost vlastností i s rostoucím počtem cyklů;
- nekorozivní ve vztahu k ostatním materiálům;
- netoxický, nezápalný a nevýbušný [2].

2.1.2.4 Ekonomické vlastnosti

- dostupný;
- levný [2].

2.1.3 Dělení materiálů s fázovou přeměnou

Obecně lze PCMs klasifikovat na základě změny skupenství během změny fáze (pevné a kapalné). Pevné a kapalné PCMs lze dále rozdělit do tří hlavních skupin: organické látky (sloučeniny s parafínem a bez parafínu), anorganické látky (hydráty solí a kovy) a eutektika (viz *Obrázek 2*) [2].



Obrázek 2: Klasifikace PCMs, převzato z [2]

2.1.3.1 Organické látky

U organických materiálů (viz *Tabulka 1*) se rozlišují sloučeniny s parafínem (směs vyšších nasycených alifatických uhlovodíků) a sloučeniny bez parafínu (mastné kyseliny). Mezi hlavní výhody těchto PCMs se řadí tepelná a chemická stabilita a vysoké latentní teplo tání. Dalším plusem je, že se jedná o materiály, které nekorodují kovy a mají schopnost recyklace. Avšak nevýhodou je hořlavost těchto materiálů, nižší entalpie fázových změn a nízká tepelná vodivost [9].

Sloučeniny s parafínem

Sloučeniny s parafínem se díky svým vlastnostem často využívají pro skladování energie. Mají vysoké teplo tání, různé teploty fázové změny (42–65 °C), vysokou entalpii fázových změn (15–270 J/g), nízký tlak par, jsou odolné proti přechlazení a chemicky inertní, bez koroze a toxicity, s konstantní vodivostí [9].

Nevýhodami použití tohoto typu PCM v praxi jsou nízká tepelná vodivost (asi 0,2–0,4 W/mK) a velká objemová roztažnost během fázového přechodu [9].

Mastné kyseliny

Mastné kyseliny (neboli sloučeniny bez parafinu) jsou druhem organického materiálu produkovaným rostlinami a zvířaty. Mastné kyseliny mají vynikající tepelné a fyzikální vlastnosti jako je ještě vyšší latentní teplo tání ve srovnání s parafíny a reprodukovatelné chování při tání a tuhnutí s malým nebo žádným přechlazováním [9].

Avšak mastné kyseliny mají také jisté nevýhody. Jsou hořlavé, tudíž je nelze použít při vyšších teplotách a při kontaktu s oxidačními činidly. Jsou mírně žíravé a mají nepříjemný zápach. Nevýhodné jsou i z ekonomického hlediska. Jejich cena je dvou až tří násobně vyšší než u technických sloučenin s parafinem [9].

Tab. 1: Příklady organických PCMs [2]

Kategorie P/NP/MK	Název	Teplota tání (°C)	Latentní teplo tání (kJ/kg)
P	Tetradekan	5,5	228
P	Hexadekan	16,7	237,1
P	Ikosan	36,7	246
NP	D-kyselina mléčná	26	184
MK	Kyselina palmitová	55	163
MK	Kyselina myristová	58	199

pozn. P-sloučeniny s parafíny, NP-sloučeniny bez parafinů, MK-mastné kyseliny

2.1.3.2 Anorganické látky

Obecně mají anorganické materiály s fázovou přeměnou vyšší tepelnou vodivost, nižší entalpii fázové přeměny (34–56 J/g) a nižší pořizovací náklady v porovnání s materiály organickými. Na druhou stranu mají tyto PCMs korozivní vlastnosti při styku s kovy, což vede ke krátké životnosti systému a vyšším nákladům. Dále mohou podléhat přechlazení, což negativně ovlivňuje kapacitu skladování energie [9].

Kovy

Jednou z forem anorganických PCMs jsou kovové pěny. Vyznačují se dobrou stabilitou a nízkou hustotou. Mezi nevýhody patří jejich vysoká teplota tání, která omezuje jejich použití při skladování tepelné energie, a především velká objemová hmotnost [10].

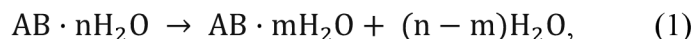
Konkrétní příklady kovů s potenciálním využitím jako PCMs jsou uvedeny v *Tabulce 2*.

Tab. 2: Kovy s potenciálním využitím jako PCMs [11]

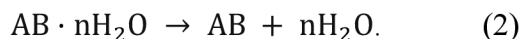
Materiál	Teplota tání (°C)	Latentní teplo tání (kJ/kg)
Pb	328	23
Al	660	397
Cu	1083	193,4

Hydráty solí

Hydráty solí (viz *Tabulka 3*), které lze zapsat obecným vzorcem $AB \cdot nH_2O$, jsou anorganické soli obsahující ve své struktuře komplexně nebo hydratačně vázané molekuly vody. Během fázové transformace dochází k dehydrataci soli, přičemž vzniká buď hydrát soli, který obsahuje méně molekul vody, rovnice (1):



nebo bezvodá forma soli, dle rovnice (2) [2]:



Tab. 3: Příklad hydrátů solí využitelných jako PCMs [11]

Materiál	Teplota tání (°C)	Latentní teplo tání (kJ/kg)
$Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$	70	184
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	266
$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	95	269
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	117	169
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89,3	150

2.1.3.3 Eutektické látky

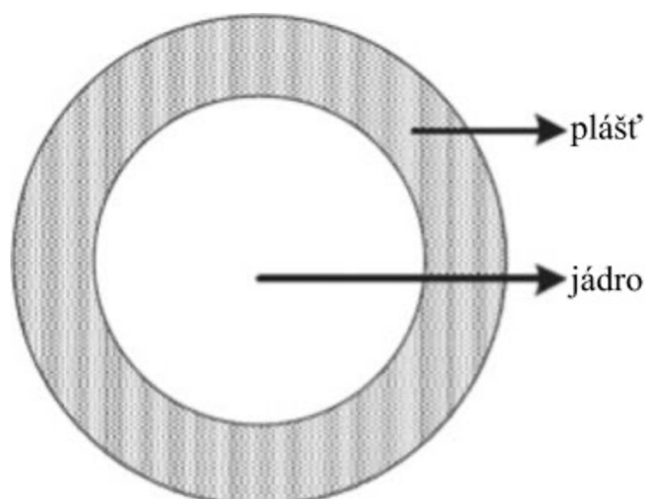
Eutektikum je tuhá homogenní směs dvou nebo více typů sloučenin, jejichž krystaly se tvoří při tuhnutí společně. Poměr složek při vzniku eutektického PCM je takový, aby teplota tuhnutí směsi byla co nejnižší a zároveň bylo získáno co nejvyšší latentní teplo. Eutektické PCMs se dělí dle složení na organické/organické, anorganické/organické a anorganické/anorganické (viz *Tabulka 4*). Hlavní výhodou eutektik je chemická stabilita. Naopak nevýhodou jsou především korozivní vlastnosti [2,10].

Tab. 4: Příklad anorganických/anorganických eutektických látek využitelných jako PCMs [2]

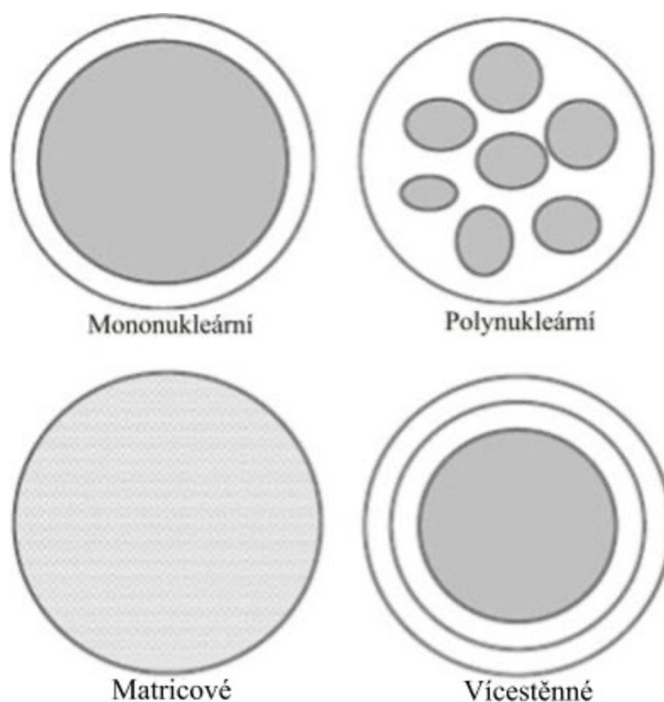
Materiál	Kompozice [%]	Teplota tání (°C)	Latentní teplo tání (kJ/kg)
$Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + NH_4NO_3$	40-60	30	200,5
$Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O$	61,5-38,5	52	125,5
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + MgBr_2 \cdot 6H_2O$	59-41	66	168

2.1.4 Příprava materiálů s fázovou přeměnou

Pro praktické použití se PCMs připravují nejčastěji ve formě kapslí. Tato technologie zapouzdření (enkapsulace) umožňuje zvýšit tepelnou vodivost, vyřešit problémy s korozí a zabránit úniku materiálu během procesu tavení. Zapouzdřené PCMs v kapsli jsou označovány jako EPCMs. Jedná se o malé schránky, které se skládají ze dvou částí: jádro a plášť. Jádro je tvořeno PCMs a anorganická látka či polymer tvoří plášť (viz *Obrázek 3*). EPCMs mohou být vyrobeny v libovolném tvaru – nepravidelném nebo pravidelném (například trubkový, sférický či oválný tvar) a mohou obsahovat buď jedno nebo několik jader uvnitř kapsle. Kapsle může být obalena jednou nebo více stěnami (plášti) (viz *Obrázek 4*) [12].

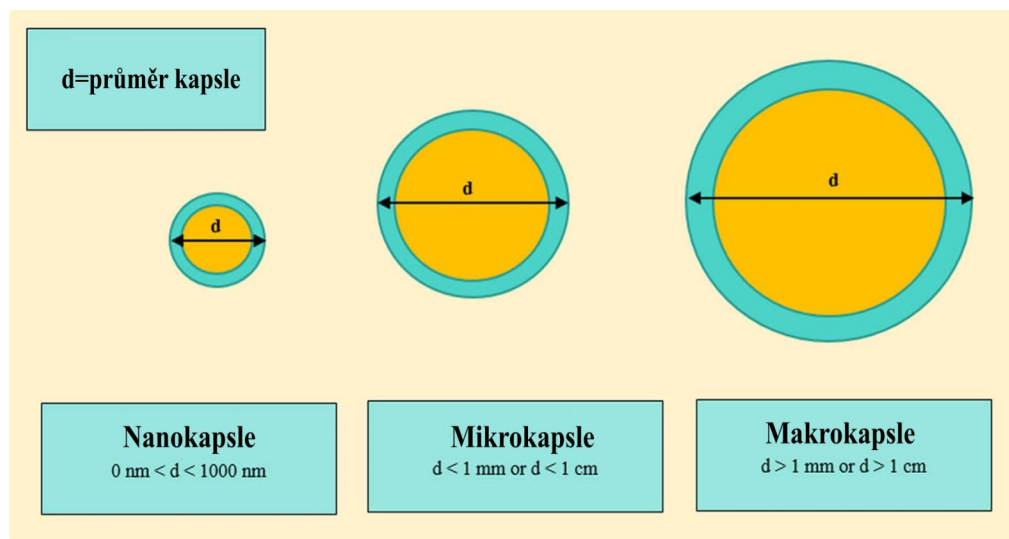


Obrázek 3: Popis EPCM, převzato z [12] a upraveno



Obrázek 4: Morfologie EPCM, převzato z [12] a upraveno

Na základě velikosti částic lze EPCMs rozdělit do tří typů: nanokapsulované materiály s fázovou změnou – NanoPCMs (velikost částic se pohybuje v rozmezí 1 až 1000 nm), mikrokapsulované materiály s fázovou změnou – MicroPCMs (velikost částic se pohybuje v rozmezí 1 a 1000 μm) a makrokapsulované materiály s fázovou změnou – MacroPCMs (velikost částic přesahuje 1 mm), viz *Obrázek 5*. Nejvyužívanější je příprava MicroPCMs metodou zvanou mikroenkapsulace [12].



Obrázek 5: Klasifikace EPCMs podle jejich velikosti, převzato z [13] a upraveno

2.1.4.1 Mikroenkapsulace

Mikrozapouzdření neboli mikroenkapsulace umožňuje manipulovat s PCMs nezávisle na tom, zda jsou v pevném nebo kapalném skupenství. Tepelná vodivost se zvyšuje díky malému průměru částic, kdy poměr plochy povrchu k objemu je velmi vysoký. Pokud jsou mikrokapsle dispergovány v tekutině (nejčastěji vodě), tvoří hmotu, kterou lze použít jako médium pro přenos tepelné energie a její akumulaci [14].

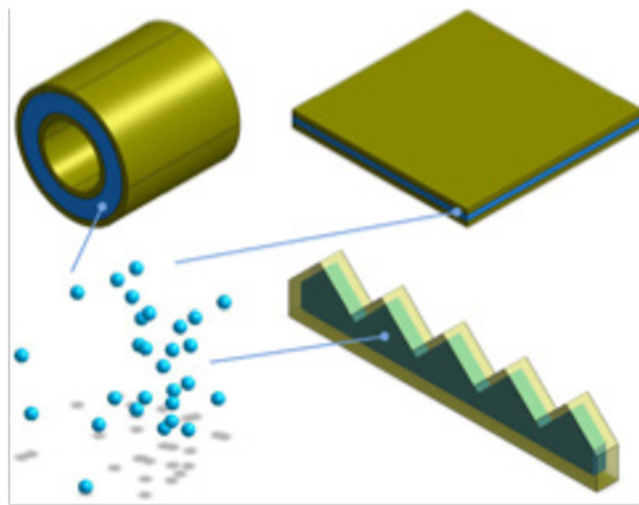
Metodu mikroenkapsulace lze rozdělit na dva typy – fyzikální a chemickou. Běžně používanými fyzikálními metodami jsou pánvové nanášení (hojně využívané například ve farmaceutickém průmyslu), nanášení ve vzduchové suspenzi, sušení rozprašováním, odstředivá extruze a vibrační tryska. Běžně používané chemické metody jsou mezifázová polymerace, polymerizace in-situ, suspenzní polymerace a emulzní polymerace [13].

Typ mikroenkapsulační techniky vybíráme podle různých faktorů, jako jsou například vlastnosti použitého materiálu obalu (např. chemické složení materiálu) nebo povaha materiálu jádra, které má být zapouzdřeno (např. hydrofobní nebo hydrofilní). Celkově tedy závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech použitých materiálů. Proto je třeba vzít v úvahu faktory, jako je fyzikální a chemická stabilita, koncentrace nebo požadovaná velikost částic, protože určují konečný výkon syntetizovaných kapslí [13].

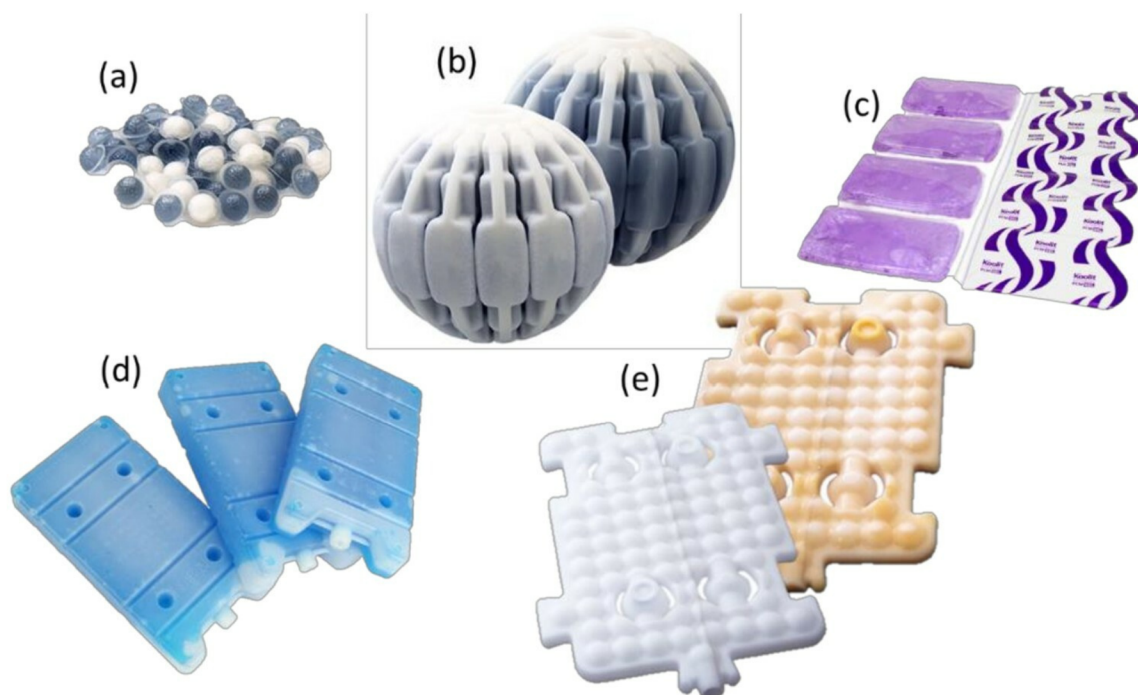
Každá mikrokapsle musí rovněž splňovat zvláštní požadavky týkající se jejich vlastností, tj. velikosti částic/distribuce velikosti částic, tloušťky obalu a mechanických vlastností. Fyzikální metodou nelze vyrobit mikrokapsle o středním průměru menším než 100 μm . Pro syntézu nanokapslí jsou používány spíše chemické metody [13].

2.1.4.2 Makroenkapsulace

Dalším způsobem zapouzdření je makrozapouzdření neboli makroenkapsulace. Jedná se o techniku, při které je PCM uzavřeno do určité formy obalu (nádoby), viz *Obrázek 6*. Makronádoby mohou mít libovolný tvar v závislosti na aplikaci. Používají se čtyři hlavní formy: kvadratické hranoly (pravoúhlé a čtvercové), válcový, kulový a soustředný trubkový prstěnek. Tyto nádoby mohou sloužit přímo jako akumulátory tepelné energie nebo mohou být zabudovány do stavebních materiálů. Materiál makronádoby je nejčastěji z plastu nebo kovu. Hojněji se využívají plastové materiály, jelikož jsou ekonomicky výhodnější. Další výhodou je nízká hmotnost materiálu a dlouhá životnost. Plast se také vyznačuje snadnou tvarovatelností [14]. *Obrázek 7* ukazuje různé komerční PCM nádoby vyrobené z plastu.



Obrázek 6: Schéma makroenkapsulace PCMs, převzato z [15]



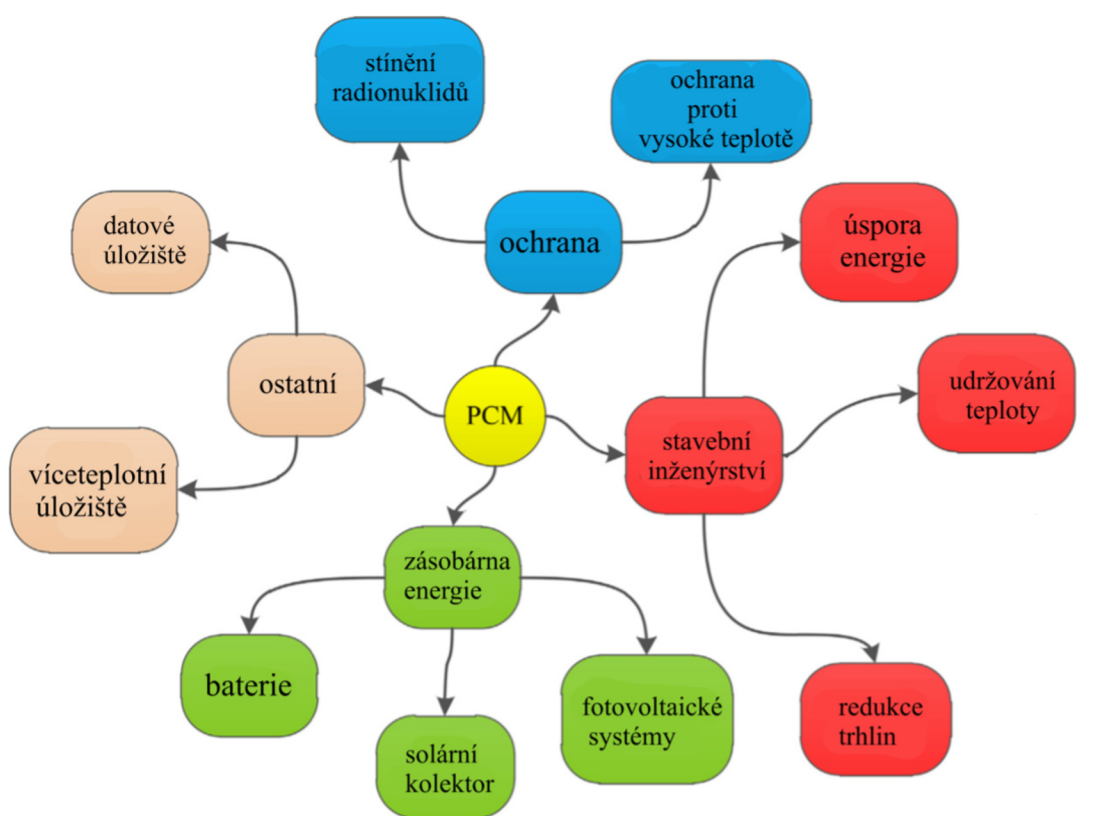
Obrázek 7: Různé typy plastových zapouzdření na trhu, převzato z [16] (a) mikronádoba, (b) makronádoba, (c) balení PCMs, (d) balení ledu, (e) bloková nádoba

2.1.4.3 Nanoenkapsulace

Nejnovější technologií zapouzdření je enkapsulace v nanoměřítku, tzv. nanozapouzdření neboli nanoenkapsulace. Nanokapsle jsou strukturálně stabilnější než mikrokapsle. Při použití stejně velké síly lze pozorovat výrazně menší deformaci u kapslí o velikosti 10 nm ve srovnání s kapslemi o velikosti 10 μm . Rovněž byla zjištěna vyšší viskozita kapaliny v porovnání s mikrokapslemi. Nanoenkapsulace také dramaticky snižuje problém podchlazení PCMs [1].

2.1.5 Využití materiálů s fázovou přeměnou

Materiály s fázovou přeměnou jsou velmi nadějným a užitečným nástrojem v mnoha oblastech průmyslu, viz *Obrázek 8*. PCMs mohou sloužit například jako materiály pro akumulaci tepla (akumulace a skladování solární energie), médium pro přenos tepla (chlazení, vytápění budov) nebo tepelná ochrana v elektronických zařízeních. Využití mohou nalézt i v lékařském, textilním, potravinářském, automobilovém či chemickém průmyslu. Použití těchto materiálů může vést k úspoře energie, ekonomickému přínosu a rovněž i k minimalizaci skleníkového efektu [17].



Obrázek 8: Ukázky aplikace PCMs v různých oblastech, převzato z [15] a upraveno

2.1.5.1 Lékařský průmysl

PCMs se dají aplikovat pro skladování a přepravu biomedicínských produktů, do obvazů nebo při terapiích za tepla/chlazení. PCMs lze dále použít k tepelné ochraně zdravých tkání během kryochirurgie. Využit se také dají ke snížení maximální polymerační teploty akrylového kostního cementu z 67 °C na 45 °C bez zhoršení mechanických vlastností cementu, díky čemuž je použití kostního cementu pro pacienta bezpečnější [17].

2.1.5.2 Textilní průmysl

Vývojáři z textilního průmyslu přidávají materiály s fázovou přeměnou do textilních vláken, aby zlepšili termoregulační vlastnosti oděvů. Textilie se zabudovanými PCMs byly například použity ve skafandrech, které zkoumal Národní úřad pro letectví a vesmír v USA (NASA). PCMs zapouzdřené v textiliích byly přidány ke snížení dopadu enormních teplotních změn, kterými jsou astronauti ohroženi během vesmírných procházek [17].

2.1.5.3 Automobilový průmysl

V automobilovém průmyslu se PCMs používají ke snížení emisí ze spalovacích motorů při startu za studena. V důsledku přehřívání spalovacích motorů při studeném startu je možno snížit obsah oxidu uhelnatého o 64 % a uhlovodíků o 15 %. Zařízení pro akumulaci tepelné energie pracuje na vlivu absorpce a odvodu tepla při změně fáze pevná látka – kapalina tepelně akumulacího PCM materiálu. Mezi další příklady využití PCMs v automobilovém průmyslu patří například chlazení motoru a udržení konstantní komfortní teploty uvnitř vozidla [17].

2.1.5.4 Potravinářský průmysl

Existuje mnoho studií o použití PCMs v potravinářském průmyslu. Obecně je zkoumána tepelná ochrana potravin, např. ochrana před příliš rychlým zvýšením teploty při rozmrazování [14].

Rovněž byl vyvinut povlak na kartonové obaly, který zajišťuje tepelnou stabilitu během přepravy a dočasného skladování potravin, které se snadno kazí. Obaly dokážou udržet teplotu potravin na 10 °C po dobu 5 h po zvýšení venkovní teploty na 23 °C [17].

2.1.5.5 Stavební průmysl

Jedním ze způsobů, jak zlepšit účinnost vytápění a chlazení v budovách, je začlenění zapouzdřených PCMs materiálů, které zajišťují stabilitu vůči kolísání teploty. Mikroenkapsulované PCMs se dají zabudovat do podlah, betonu, stropů, sádkartonových desek, izolačních panelů nebo například nástěnných desek (viz *Obrázek 9*) [18].



Obrázek 9: Příklady zabudování PCMs v budovách, převzato z [15] a upraveno

Skladování tepelné energie pomocí PCMs je také užitečným nástrojem pro zvýšení úspor energie. Například v Koreji se systémy podlahového vytápění s obsahem PCMs tradičně používají v obytných budovách. Takový typ budov spotřebuje na vytápění přibližně 55 % celkové spotřeby energie klasického bytového domu [19].

2.2 Metody pro měření vlastností materiálů s fázovou přeměnou

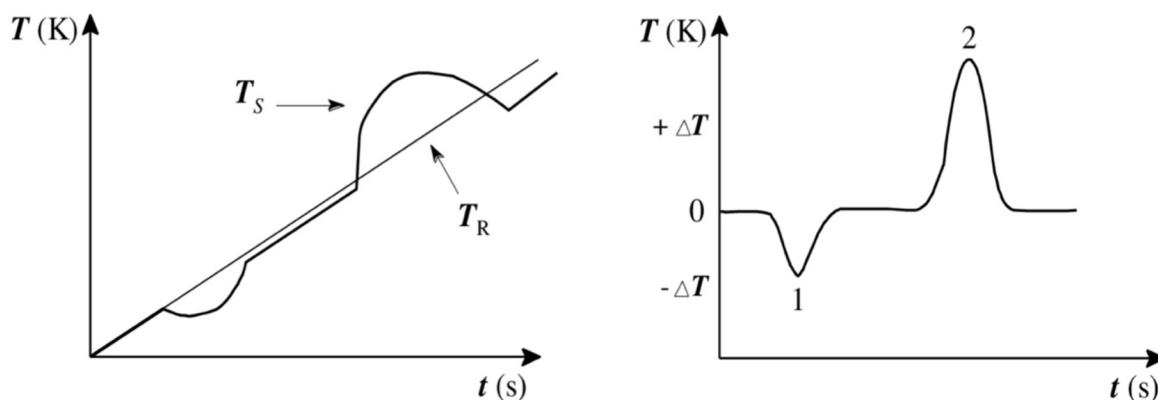
Analytické metody sledující teplotní chování materiálů se souhrnně nazývají metody termické analýzy (TA). Pomocí těchto metod se zjišťují fyzikální a chemické vlastnosti látek jako funkce času nebo teploty. Zkoumaný vzorek je při TA vystaven předem nadefinovanému programu, který může být dynamický, kdy dochází k ohřevu a chlazení, nebo statický, tj. při konstantní teplotě v závislosti na čase. Přitom se graficky zaznamenávají časové anebo teplotní změny sledovaného parametru. Pomocí těchto závislostí, které jsou charakteristické pro chování každého materiálu, lze vyhodnotit například strukturní změny, tepelné a mechanické vlastnosti nebo chemické reakce. Nejjednodušší metoda termické analýzy je termometrie, která funguje na principu pouhého měření teploty. Mezi moderní, častěji používané metody se řadí termogravimetrie, diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie [20].

2.2.1 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TG) patří mezi základní metody termické analýzy a mezi dynamické analytické metody. Sledovanou veličinou je změna hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazení v závislosti na teplotě nebo čase. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka [20].

2.2.2 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA), která stejně jako termogravimetrie patří mezi základní a dynamické metody termické analýzy, porovnává změny teplot zkoumaného vzorku a srovnávacího (referenčního) vzorku, který je v měřeném intervalu inertní. Tyto změny se projevují při uvolnění nebo spotřebě tepelné energie, tj. při exotermických nebo endotermických reakcích nebo přechodech, ke kterým dochází při plynulém ohřevu nebo ochlazení analyzovaného (T_S) a srovnávacího neboli referenčního vzorku (T_R). Záznam teplot zobrazuje tzv. křivka přímého ohřevu, teplotní rozdíl se zaznamenává graficky jako tzv. DTA křivka (viz *Obrázek 10*) [20].



Obrázek 10: Vlevo křivka přímého ohřevu, vpravo křivka DTA; 1 – endotermní děj, 2 – exotermní děj, převzato z [20]

2.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) se používá převážně pro stanovení teploty skelných přechodů, tání a tuhnutí nejrůznějších materiálů. Standardní teplotní rozsah kalorimetrů je -100 až 600 °C [21].

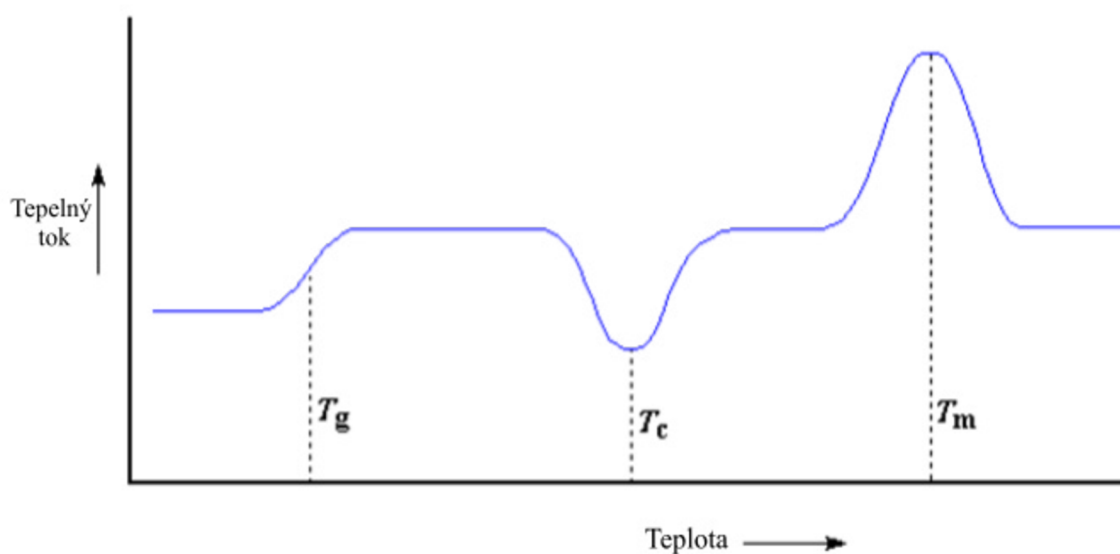
Princip měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (chlazení) dvou nádob, tzv. pánviček. Řídící jednotka konstantně ohřívá obě pánvičky nastavitelnou rychlostí, obvykle 10 °C/min. Jedna pánvička je prázdná (referenční) a druhá obsahuje vzorek. Z důvodu složení a fázových změn probíhajících ve vzorku se liší tepelné toky, jejichž rozdíl se měří. Tento údaj je vynášen do grafu proti teplotě (viz *Obrázek 11*) [21].

Na *Obrázku 11* jsou patrné základní teplotní charakteristiky látek. Konkrétně jde o teplotu skelného přechodu T_g , teplotu krystalizace T_c a teplotu tání T_m .

Při skelném přechodu, charakterizovaném T_g , se mění mechanické vlastnosti materiálů. Pod teplotou skelného přechodu je materiál tvrdý a křehký, nad touto teplotou se stává pružným. Kromě mechanických vlastností se rovněž mění i tepelná kapacita, čehož se využívá pro měření. Jako teplotu skelného přechodu označujeme bod uprostřed tohoto přechodu (inflexní bod křivky) [21].

Dále je na *Obrázku 11* zobrazena teplota krystalizace T_c . Krystalizace je fázová přeměna spojená s uvolňováním tepla. V systému dochází k exotermickému procesu, následkem čehož se sníží dodávka tepla ve srovnání s referencí, což se projeví záporným píkem na křivce. Teplota krystalizace se vyznačuje v lokálním minimu píku [21].

Poslední vyznačenou teplotou na *Obrázku 11* je teplota tání T_m . Při tomto jevu dochází k absorpci tepla vzorkem a následně k využití této energie v procesu tání. Jedná se o proces endotermický, což se projeví píkem v opačném směru jako krystalizace [21].



Obrázek 11: Výsledné schéma DSC, převzato z [21] a upraveno

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Studované materiály

Předmětem experimentální části této práce je studium tepelných vlastností látek, které využívají akumulaci tepelné energie na bázi fázové přeměny. Zkoumané PCMs byly poskytnuty prof. Ing. Milanem Ostrým, Ph.D. z Fakulty stavební VUT v Brně na základě dřívější spolupráce v rámci projektu GA19-20943S Compatibility of plastics and metals with latent heat storage media for integration in buildings.

Byly sledovány komerční výrobky od firmy Sasol Germany GmbH pod názvem Parafol 16-97, Parafol 17-97 a Parafol 18-97. Dále byly jako studované materiály použity komerční výrobky od firmy Rubitherm GmbH pod názvem RT24 a SP24E a výrobky od firmy Croda, s.r.o. pod názvem Crodatherm 24-LQ-(GD). Poslední studovanou látkou byl kokosový olej značky Purity Vision dodávaný na trh firmou Natures Care CZ s.r.o. Celkově bylo tedy sledováno 7 různých materiálů (viz *Obrázek 12*).



Obrázek 12: Studované PCMs materiály

3.1.1 Parafol 16-97

Parafol 16-97 je vysoce čistý hydrogenovaný parafin, vyroben z vysoce čisté směsi nasycených alkanů v rozmezí C14-C16 uhlíků. Jedná se o čirou, vodově bílou olejovitou kapalinu se slabým zápachem. Teplota tání je 17 °C, teplota varu 287 °C a teplota vzplanutí 135 °C. Tlak par při 20 °C je <5 Pa. Hustota při 40 °C je 0,759 g/cm³ a viskozita při 40 °C je 3 mm²/s [22].

3.1.2 Parafol 17-97

Parafol 17-97 je vysoce čistý hydrogenovaný parafin. Jedná se o čirou, bezbarvou kapalinu bez zápachem. Teplota vzplanutí je 149 °C, teplota varu 302 °C, teplota tání 20-22 °C. Tlak par při 25 °C je <0,1 hPa. Hustota při 15 °C je 0,778 g/cm³ a viskozita při 20 °C je 4-5 mm²/s [23].

3.1.3 Parafol 18-97

Parafol 18-97 je vysoce čistý hydrogenovaný parafin, který je za standardních podmínek v pevném skupenství. Je bezbarvý a má charakteristický zápach. Teplota tání je 28 °C, teplota vzplanutí 152-160 °C. Tlak par při 20 °C je <5 Pa. Hustota při 40 °C je 0,768 g/cm³ a viskozita při 40 °C je 4,1 mm²/s [24].

3.1.4 RT24

RT24 je čistý, chemicky inertní materiál, který se vyznačuje vysokou kapacitou tepelné energie. Rovněž se jedná o produkt s dlouhou životností, se stabilním výkonem díky cyklům změny fáze (k dispozici je rozsah teplot -9 °C a 100 °C). RT24 nepodléhá podchlazení a akumulace a uvolňování tepla probíhá při relativně stálých teplotách [25].

Tabulka 5 zobrazuje fyzikální vlastnosti této látky.

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti RT24 [25]

Fyzikální vlastnosti	
Teplota tání [°C]	24
Hustota kapaliny při 40 °C [kg/l]	0,77
Hustota pevné látky při 15 °C [kg/l]	0,88
Teplota vzplanutí [°C]	143
Tepelná vodivost [W/mK]	0,2

3.1.5 SP24E

SP24E se běžně používá jako makroenkapsulovaný materiál ve stavebním průmyslu. Jedná se o netoxický materiál s nízkou hořlavostí a stabilním výkonem během cyklů změny fáze. Má omezené přechlazení (2-3 K v závislosti na objemu a rychlosti chlazení) a vysokou tepelnou akumulační kapacitu na objem [26].

Tabulka 6 zobrazuje fyzikální vlastnosti tohoto materiálu.

Tab. 6: Fyzikální vlastnosti SP24E [26]

Fyzikální vlastnosti	
Teplota tání [°C]	24
Hustota kapaliny při 35 °C [kg/l]	1,5
Hustota pevné látky při 15 °C [kg/l]	1,6
Tepelná vodivost [W/mK]	0,5

3.1.6 Crodatherm 24-LQ-(GD)

Crodatherm 24-LQ-(GD) je materiál s fázovou přeměnou, který se hojně využívá ve farmaceutickém a stavebním průmyslu. Vykazuje vysokou teplotu tání a tuhnutí, vysoké latentní teplo a dlouhodobou stabilitu. Další výhodou je snadná biologická odbouratelnost [27].

3.1.7 Kokosový olej

Bio kokosový olej od firmy Purity Vision je 100% čistý, vysoce stabilní (až do 200 °C) kokosový olej (*Cocos nucifera*), který se získává z kokosových ořechů z tropických ostrovů Filipín [28]. Tento vzorek je příkladem PCM přírodního původu, na který je v současnosti zaměřen výzkum v důsledku potřeby získání informací v nedostatečně probádané oblasti využití obnovitelných materiálů pro akumulaci tepla při změnách skupenství.

3.2 Použité přístroje

Pro sledování termických vlastností vybraných PCMs byl použit diferenciální kompenzační kalorimetr DSC 2500 od firmy TA Instruments (viz *Obrázek 14*). Pro jeho ovládání a vyhodnocení výsledků byl použit program Trios. Dále byly použity mikrováhy typu MYA 5.4Y od firmy Radwag Váhy s.r.o. (viz *Obrázek 15*), měřicí hliníkové pánvičky Tzero pan (TA Instruments) a hliníková víčka Tzero hermetic (TA Instruments), které byly se vzorkem hermeticky uzavřeny pomocí lisu TZERO PRESS (TA Instruments).



Obrázek 14: Kalorimetr DSC 2500



Obrázek 15: Mikrováhy MYA 5.4Y

3.3 Popis experimentu

3.3.1 Příprava vzorku

Experimentální práce má svůj počátek již v roce 2020. V této době byly připraveny sady vzorků vybraných PCMs pro definované teplotní cyklování, tj. opakované ohřívání a ochlazování. Navážky pro studium fázového chování se pohybovaly v řádu jednotek mg. Použití mikrovah umožnilo zaznamenávat hmotnost s přesností na tisíce mg.

Některé materiály, které byly při laboratorní teplotě 20 °C pevné, byly před navážením nahřáty v teplé vodě. Vzorky byly navažovány do hermeticky uzavíratelných hliníkových pánviček odolných proti sublimaci či odpařování vzorku. Pánvičky byly uzavřeny pomocí lisu.

Při přípravě vzorků byla konkrétně v prvním kroku zvážena samotná pánvička s víčkem, do ní byl následně umístěn vzorek a v třetím kroku byla zvážena zalisovaná pánvička.

Pro každý materiál byly připraveny vždy 4 paralelní vzorky (pánvičky) na jednu sadu měření. Měření probíhalo po 0, 100, 500, 1000 a 2000 cyklech. Délka 1 cyklu je 4 hodiny a zahrnuje následující hodinové kroky:

1. konstantní teplota 10 °C
2. nárůst teploty z 10 °C na 40 °C
3. konstantní teplota 40 °C
4. pokles teploty ze 40 °C na 10 °C.

3.3.2 DSC metoda

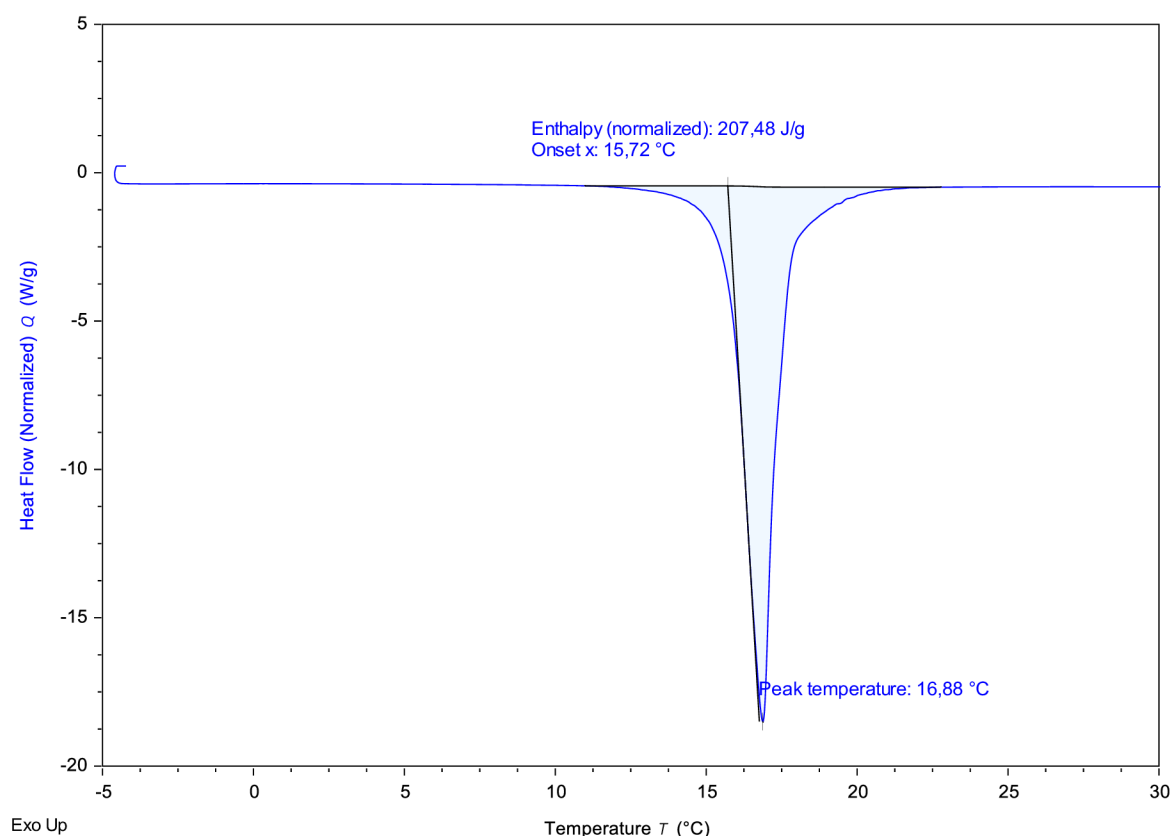
Před DSC analýzou byly vzorky kontrolně zváženy. Pokud byla hmotnost výrazně odlišná od původní, nebo pokud bylo vidět poškození pánvičky (koroze, vypouklé víčko), nebyla DSC analýza provedena. Tato situace se vyskytla v minimálním počtu případů.

Tab. 7: Segmenty DSC metody

1	Rychlost zahřívání 10 °C/min do 45 °C
2	Konec cyklu
3	Rychlost chlazení 5 °C/min do 0 °C
4	Konec cyklu
5	Rychlost zahřívání 10 °C/min do 45 °C
6	Konec cyklu
7	Rychlost chlazení 5 °C/min do 0 °C
8	Konec cyklu
9	Rychlost zahřívání 10 °C/min do 45 °C

3.3.3 Vyhodnocení výsledků

Výsledky měření byly vyhodnoceny v programu Trios. Pro každý vzorek byl zanalyzován příslušný DSC záznam – závislost tepelného toku na teplotě, tj. termogram. Pro každý ohřev byly vyhodnoceny hodnoty entalpie procesu z plochy píku, teplota počátku procesu (Onset) a teplota minima píku (Peak temperature) jako teplota tání. U DSC 2500 od firmy TA Instruments je možnost různého grafického nastavení záznamu. Jak je vidět vlevo dole na *Obrázku 16*, bylo během měření nastaveno "Exo Up". Toto nastavení zaznamenává exotermní procesy s píkem nad základní linií. *Obrázek 16* pak tedy přísluší endotermnímu procesu tání při ohřevu materiálu. Právě proces tání PCMs byl sledován a vyhodnocen u všech vzorků.



Obrázek 16: Termogram pro Parafol 16-97

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

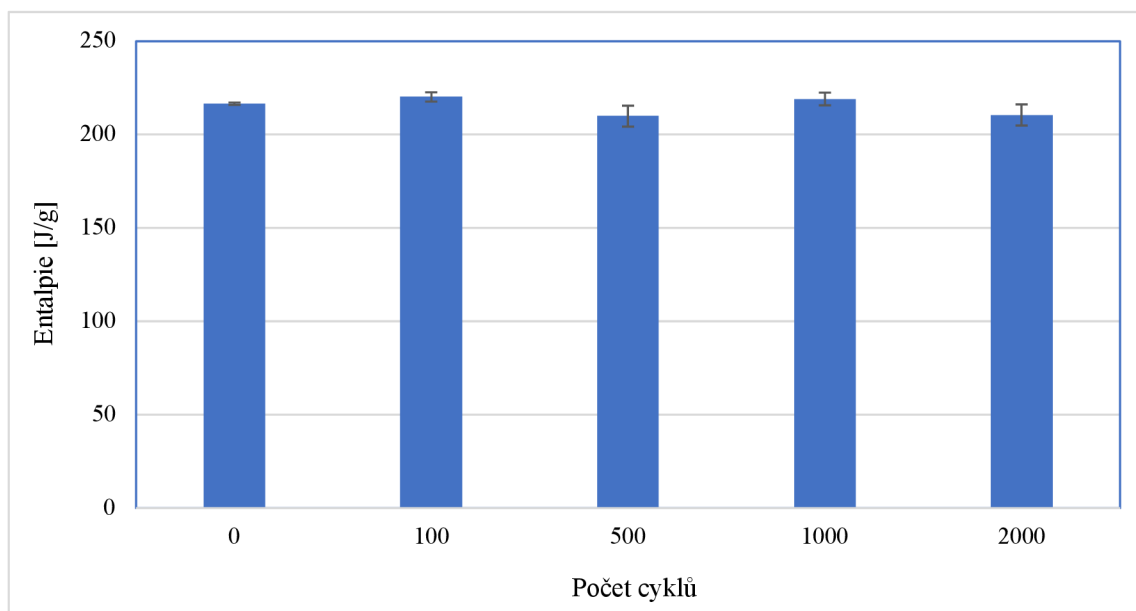
Výsledky získané metodou DSC a analýzou příslušných záznamů jsou rozděleny podle jednotlivých PCMs. Konkrétně byly vyhodnoceny hodnoty entalpie tání, teplota počátku procesu a teplota tání. Ze čtyř paralelních měření byl pro každý vzorek a každou jeho sérii (počet cyklů) vypočten aritmetický průměr a příslušná směrodatná odchylka.

Parafol 16-97

Výsledky měření Parafolu 16-97 (viz *Tabulka 8*) ukazují malé rozdíly v hodnotách entalpie, viz *Obrázek 17*, teplot v píku i počátečních teplot. Výrobce pro tento materiál udává teplotu tání 17 °C [22]. Dle mého zjištění odpovídá 17 °C teplotě počátku procesu. Teplota tání, tj. teplota minima píku je přibližně o 2 °C vyšší.

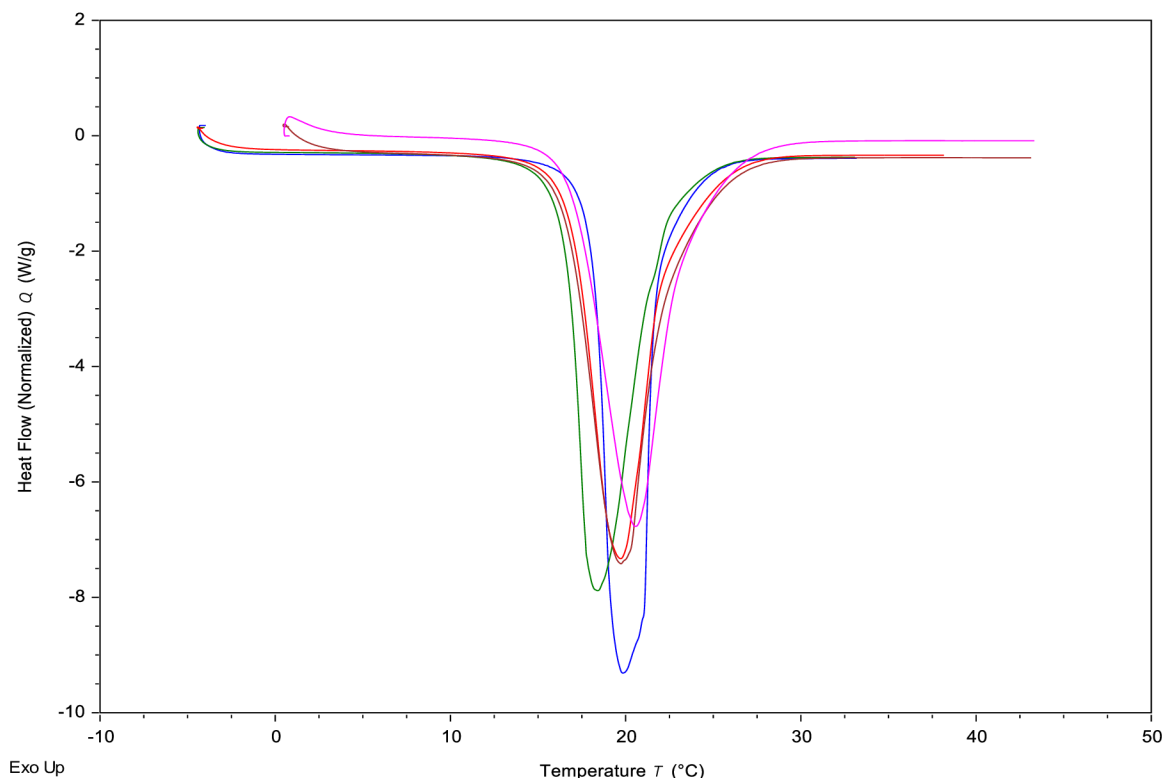
Tab. 8: Výsledky měření pro Parafol 16-97

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	216,6	220,2	210,0	219,1	210,6
smODCH	0,6	2,5	5,6	3,4	5,7
Onset x [°C]	18,2	16,6	16,8	16,6	17,0
smODCH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Peak [°C]	19,8	18,4	19,6	19,6	20,8
smODCH	0,0	0,3	0,2	0,2	0,2



Obrázek 17: Hodnoty entalpie pro Parafol 16-97

Materiál je z hlediska stálosti vlastností s rostoucím počtem cyklů možno považovat za stálý. Toto je potvrzeno i na *Obrázku 18*, kde jsou souhrnně prezentovány termogramy pro tento vzorek (modrá značí 0 cyklů, zelená – 100 cyklů, červená – 500 cyklů, vínová/hnědá – 1000 cyklů a růžová – 2000 cyklů).



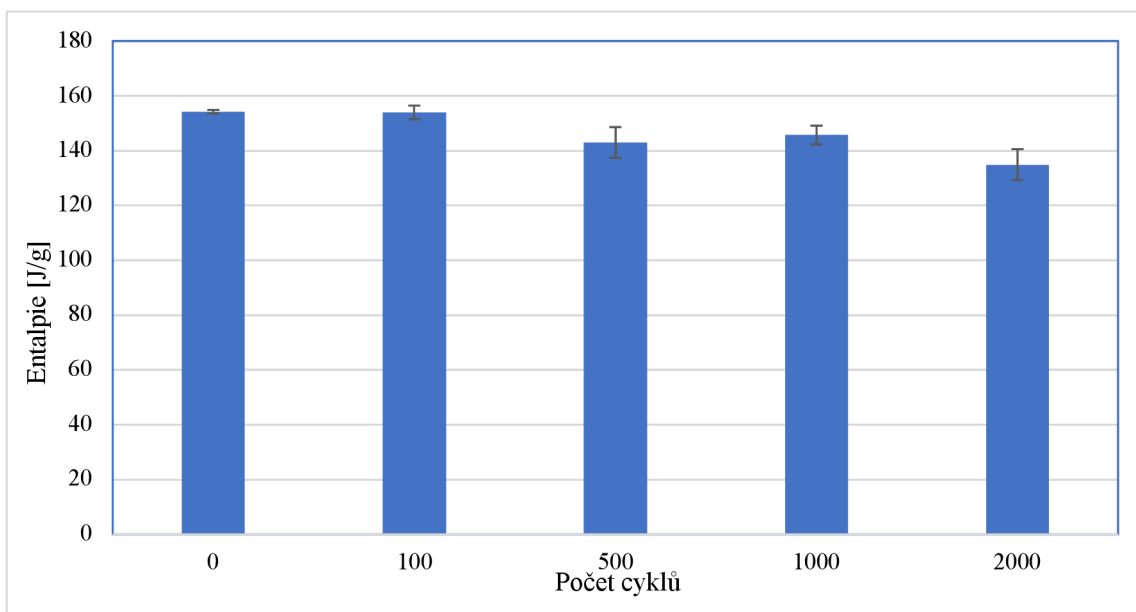
Obrázek 18: Termogramy pro Parafol 16-97

Parafol 17-97

Zprůměrované výsledky jednotlivých měření pro Parafol 17-97 zobrazuje *Tabulka 9*. Hodnoty entalpie, viz *Obrázek 19*, teplot v píku i počátečních teplot tohoto materiálu jsou pro všechna měření srovnatelná. Materiál lze považovat za stabilní a splňuje tak jeden ze základních požadavků na PCMs.

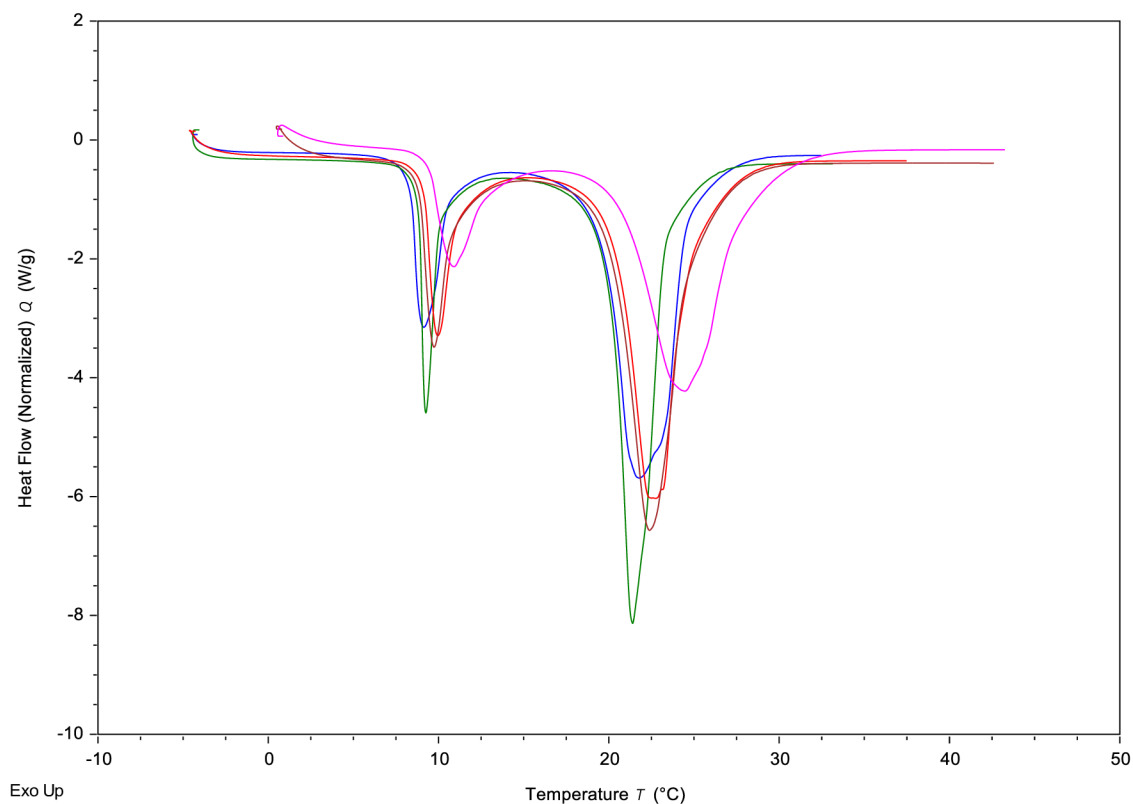
Tab. 9: Výsledky měření pro Parafol 17-97

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	154,2	154,0	143,0	145,7	134,9
smODCH	1,5	2,3	1,2	2,3	1,2
Onset x [°C]	19,6	20,1	20,3	20,2	20,6
smODCH	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Peak [°C]	21,6	21,4	22,4	22,3	24,0
smODCH	0,3	0,1	0,2	0,8	0,4



Obrázek 19: Hodnoty entalpie pro Parafol 17-97

Obrázek 20 zobrazuje termogramy tohoto materiálu, kde modrá značí 0 cyklů, zelená – 100 cyklů, červená – 500 cyklů, vínová/hnědá – 1000 cyklů a růžová – 2000 cyklů. Jak je ze záznamu se dvěma píky patrné, součástí tohoto materiálu jsou dvě složky. Jedna taje při teplotě přibližně 10 °C. Bezpečnostní list uvádí tání tohoto materiálu v teplotním intervalu 20-22 °C, což potvrdilo i měření [23].



Obrázek 20: Termogramy pro Parafol 17-97

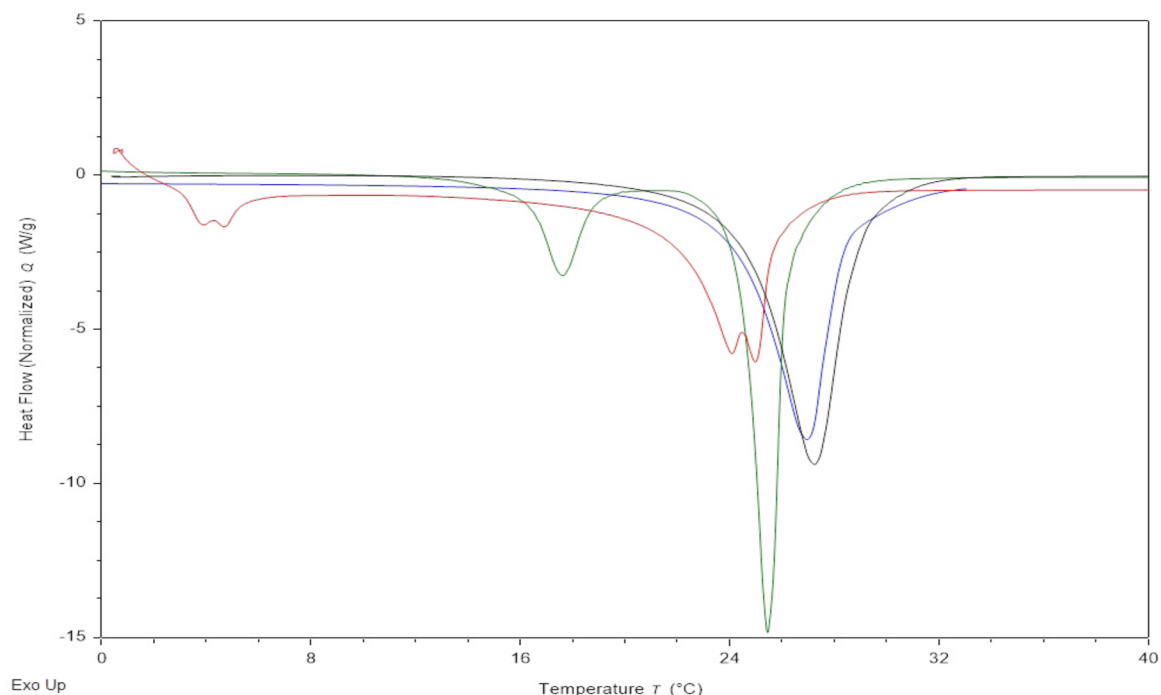
Parafol 18-97

Výsledky získané analýzou DCS záznamu měření Parafolu 18-97 jsou zprůměrovány a uvedeny v *Tabulce 10*.

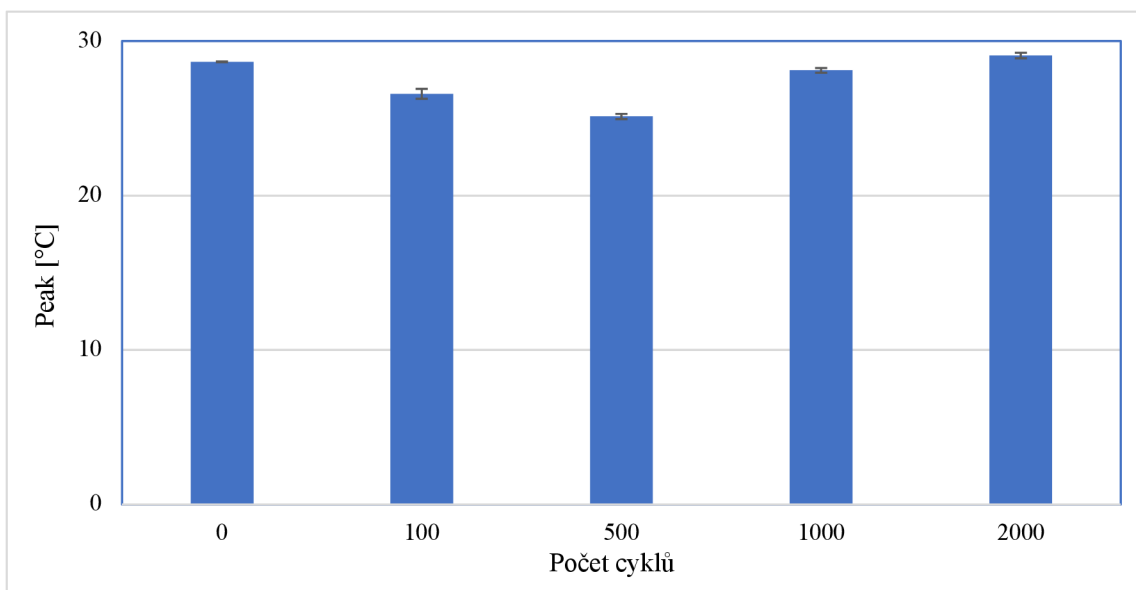
Tab. 10: Výsledky měření pro Parafol 18-97

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	229,7	197,0	128,7	207,2	218,6
smODCH	4,7	7,0	7,1	7,6	34,8
Onset x [°C]	25,4	23,6	23,4	24,8	24,9
smODCH	0,2	1,0	0,8	0,3	0,6
Peak [°C]	28,7	26,6	25,1	28,1	29,1
smODCH	0,3	0,8	0,3	0,5	1,4

U tohoto materiálu byly pozorovány značné rozdíly v průběhu DSC záznamů pro jednotlivé série. Z průběhu termogramů je patrný posun píků, viz *Obrázek 21* (černá značí 0 cyklů, modrá – 100 cyklů, zelená – 500 cyklů a červená – 1000 cyklů). U Parafolu 18-97 pravděpodobně dochází ke štěpení řetězce C18. Teplota v píku, viz *Obrázek 22* byla naměřena pro 0 cyklů 28,6 °C, pro 100 cyklů 26,5 °C, pro 500 cyklů 25,1 °C a 17,5 °C a pro 1000 cyklů 28 °C a 4,5 °C. Z dostupných tabulkových hodnot teplot tání uhlovodíku je např. teplota tání tetradekanu 5,5 °C nebo hexadekanu 18,1 °C [29, 30]. Právě tyto uhlovodíky by mohly být produktem degradace Parafolu 18-97.



Obrázek 21: Termogramy pro Parafol 18-97



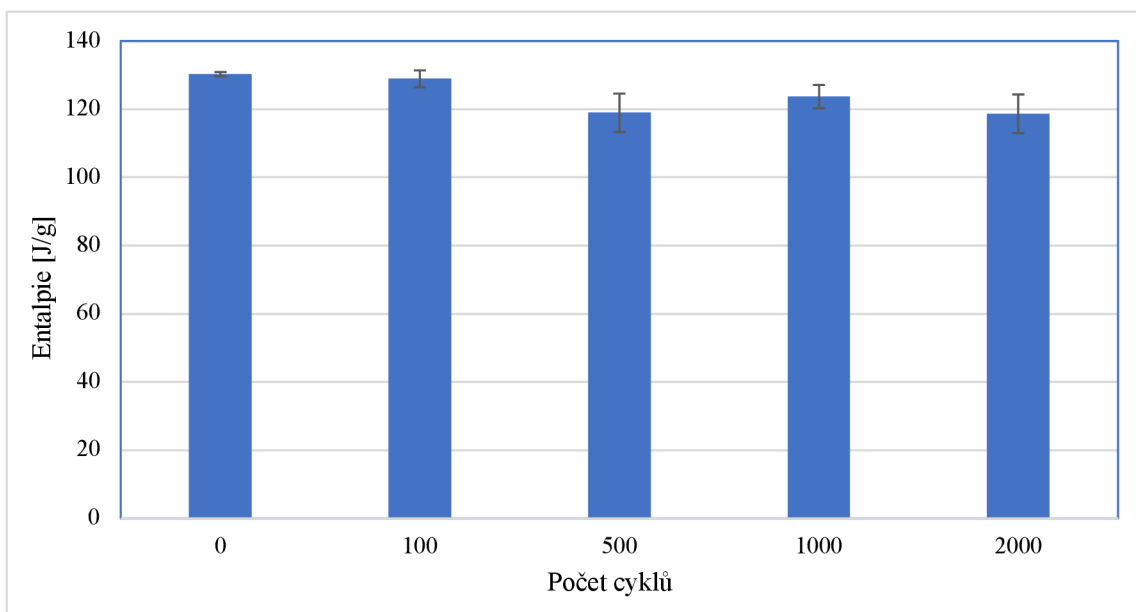
Obrázek 22: Hodnoty teplot v píku pro Parafol 18-97

RT24

Hodnoty entalpie, teplot v píku i počátečních teplot pro RT24 jsou uvedeny v *Tabulce 11* jako průměry z měření jednotlivých sérií. Na *Obrázku 23* jsou graficky zpracovány průměrné hodnoty entalpie tání, které jsou srovnatelné.

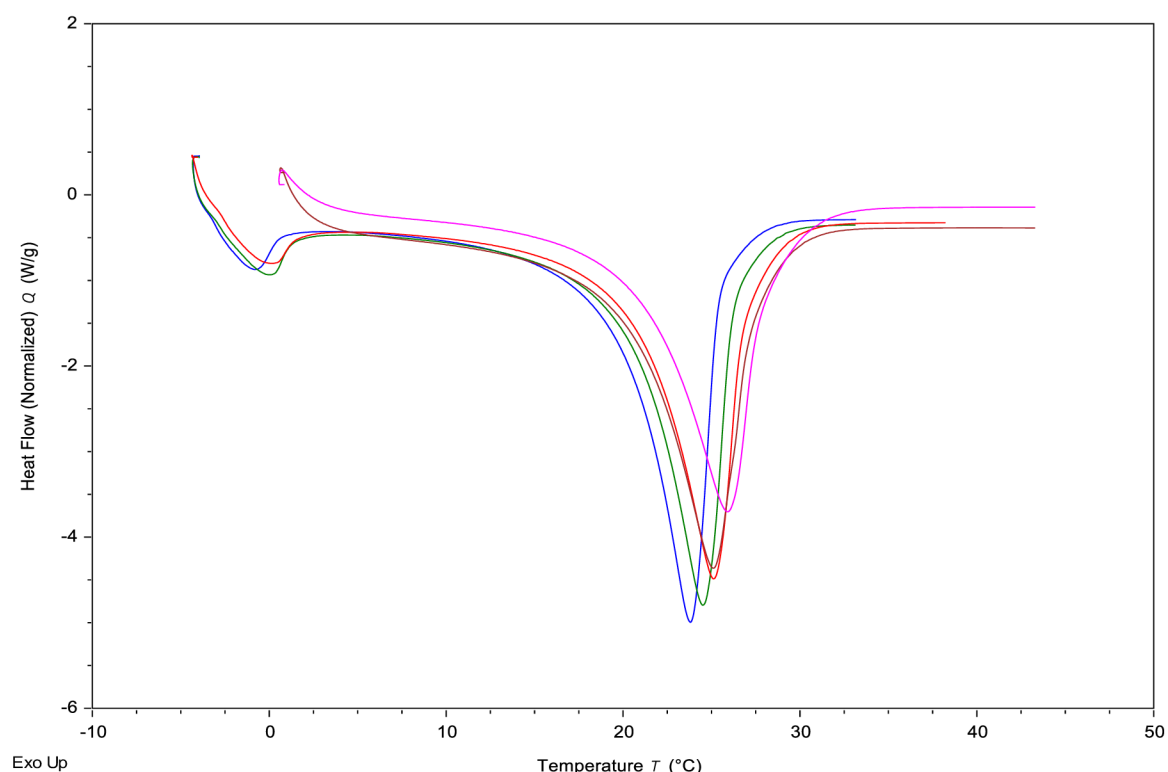
Tab. 11: Výsledky měření pro RT24

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	130,3	128,9	119,0	123,7	118,7
smODCH	5,6	3,6	2,9	2,7	2,8
Onset x [°C]	19,8	20,5	20,9	20,4	20,8
smODCH	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Peak [°C]	24,1	24,4	25,0	25,0	25,9
smODCH	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1



Obrázek 23: Hodnoty entalpie pro RT24

Obrázek 24 zobrazuje termogramy tohoto materiálu, kde modrá značí 0 cyklů, zelená – 100 cyklů, červená – 500 cyklů, vínová/hnědá – 1000 cyklů a růžová – 2000 cyklů. Píky jednotlivých měření jsou velmi blízké. Vzhledem k časovému intervalu cca 2 let, v nichž k měření docházelo a k různému počtu provedených cyklů u vzorků lze konstatovat, že také tento materiál splňuje podmínku stability.



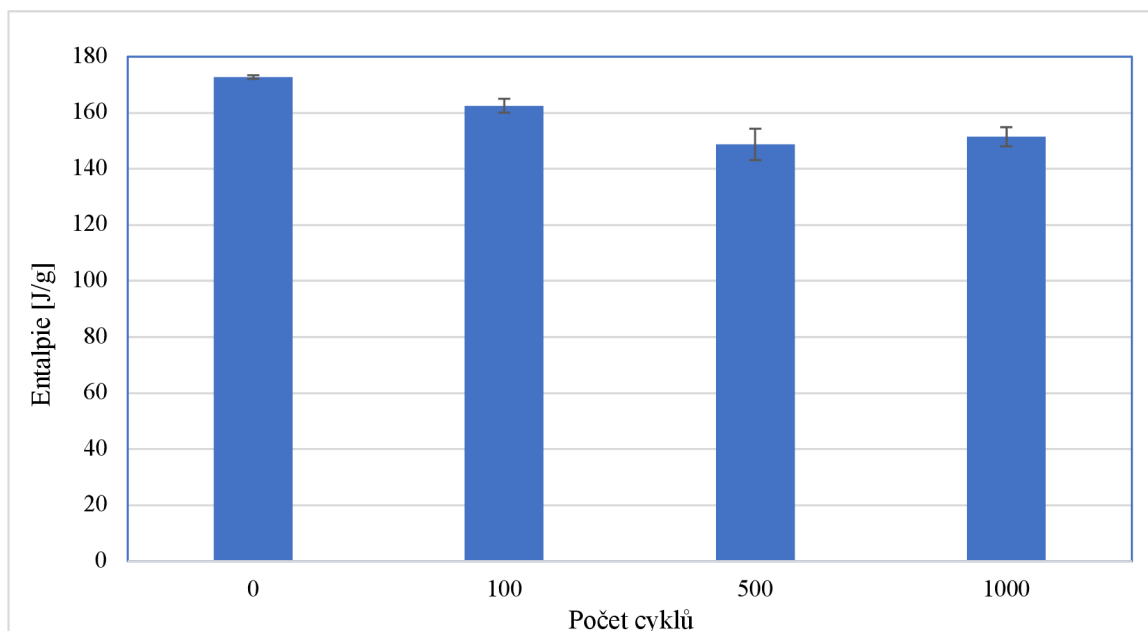
Obrázek 24: Termogramy pro RT24

SP24E

Tabulka 12 zobrazuje zprůměrované výsledky jednotlivých měření materiálu SP24E. Hodnoty entalpie, viz Obrázek 25, teplot v píku i počátečních teplot tohoto materiálu jsou pro všechna měření srovnatelná.

Tab. 12: Výsledky měření pro SP24E

	0	100	500	1000
Entalpie [J/g]	172,7	162,5	148,7	151,4
smODCH	1,0	0,1	5,3	3,0
Onset x [°C]	21,3	22,6	22,2	21,9
smODCH	0,1	0,0	0,3	0,1
Peak [°C]	23,8	24,7	26,6	27,3
smODCH	0,4	0,0	0,4	0,6



Obrázek 25: Hodnoty entalpie pro SP24E

Avšak již po krátké době (100 cyklech) se začaly vyskytovat náznaky koroze, viz Obrázek 26, které se s postupem času ukázaly jako limitující pro měření. DSC analýza byla provedena jen tehdy, byla-li pánvička se vzorkem bez známek koroze. Pro 2000 cyklů to například byl jen jeden ze čtyř paralelních měření, změřený jako obvykle 2x. V důsledku korozivních vlastností nelze tento materiál doporučit pro dlouhodobé aplikace.



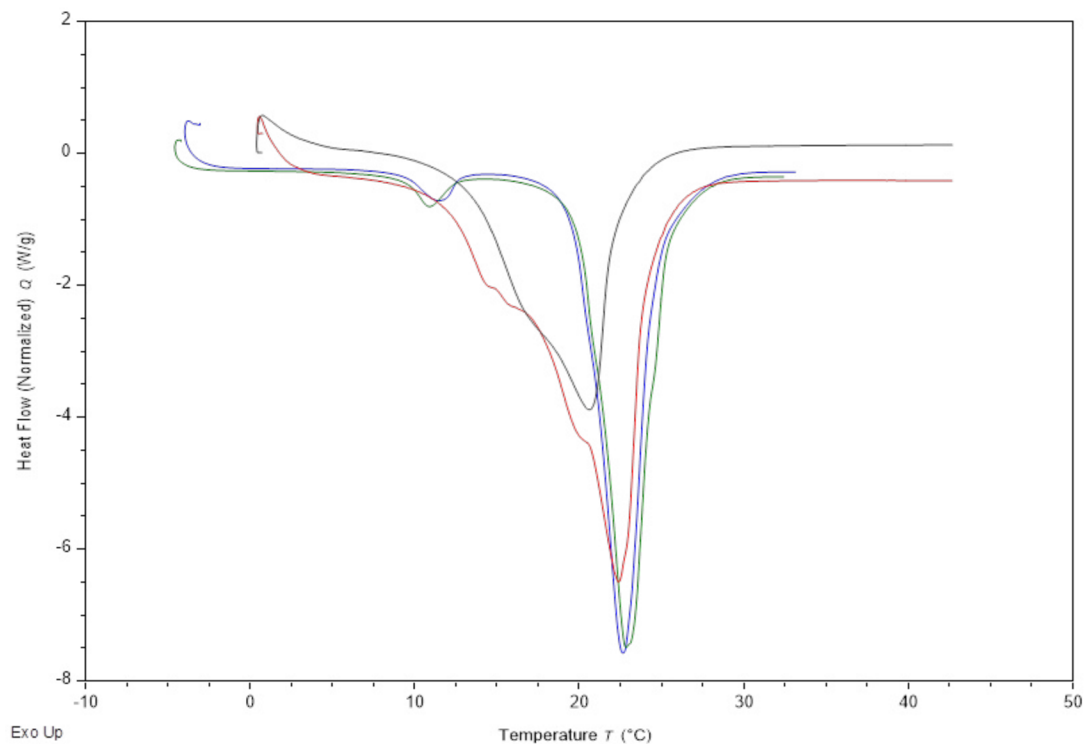
Obrázek 26: Pánvičky SP24E, které podlely korozi

Crodatherm 24-LQ-(GD)

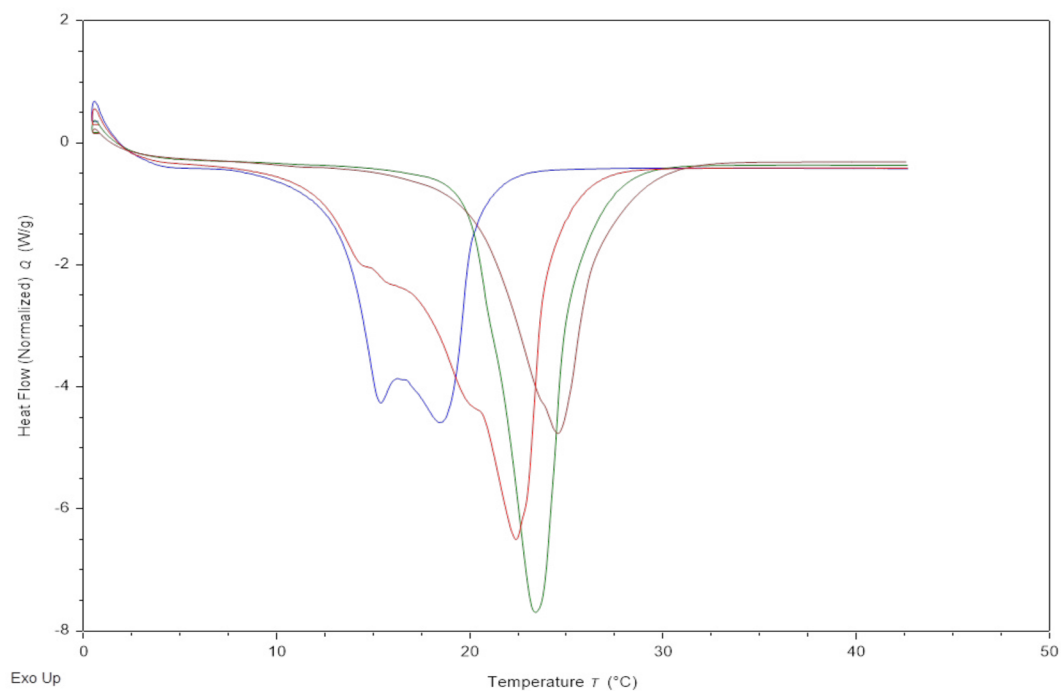
Tabulka 13 zobrazuje zprůměrované výsledky jednotlivých měření pro materiál Crodatherm 24-LQ-(GD). Obrázek 27 zobrazuje termogramy tohoto materiálu, kde modrá značí 0 cyklů, zelená – 100 cyklů, červená – 1000 cyklů a černá – 2000 cyklů. Pík při 2000 cyklech je výrazně menší, časem lze předpokládat rozklad původního vzorku. Na Obrázku 28 jsou ukázány rozdíly v termogramech jednotlivých paralelních stanovení po 1000 cyklech. Také z těchto záznamů je potvrzena různá změna tepelných vlastností v čase a možná degradace materiálu.

Tab. 13: Výsledky měření pro Crodatherm 24-LQ-(GD)

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	182,5	157,4	154,1	154,2	156,9
smODCH	0,4	5,0	1,7	17,1	20,7
Onset x [°C]	20,2	20,5	20,8	20,3	20,8
smODCH	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2
Peak [°C]	22,6	23,3	24,0	23,9	25,0
smODCH	0,0	0,5	0,2	0,7	0,2



Obrázek 27: Termogramy pro Crodatherm 24-LQ-(GD)



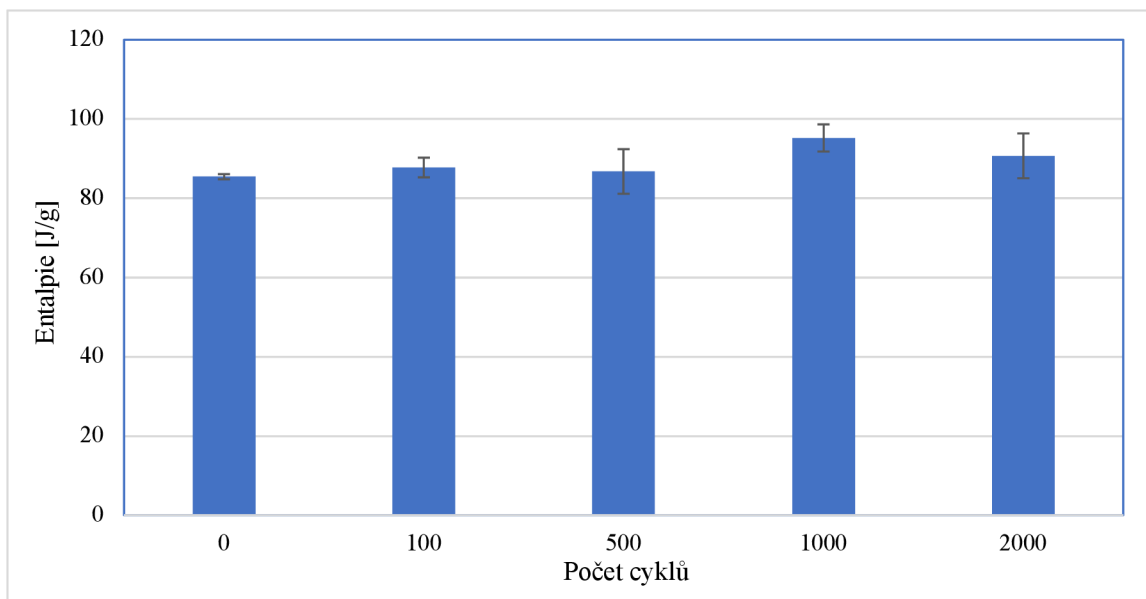
Obrázek 28: Termogram pro Crodatherm 24-LQ-(GD) po 1000 cyklech

Kokosový olej

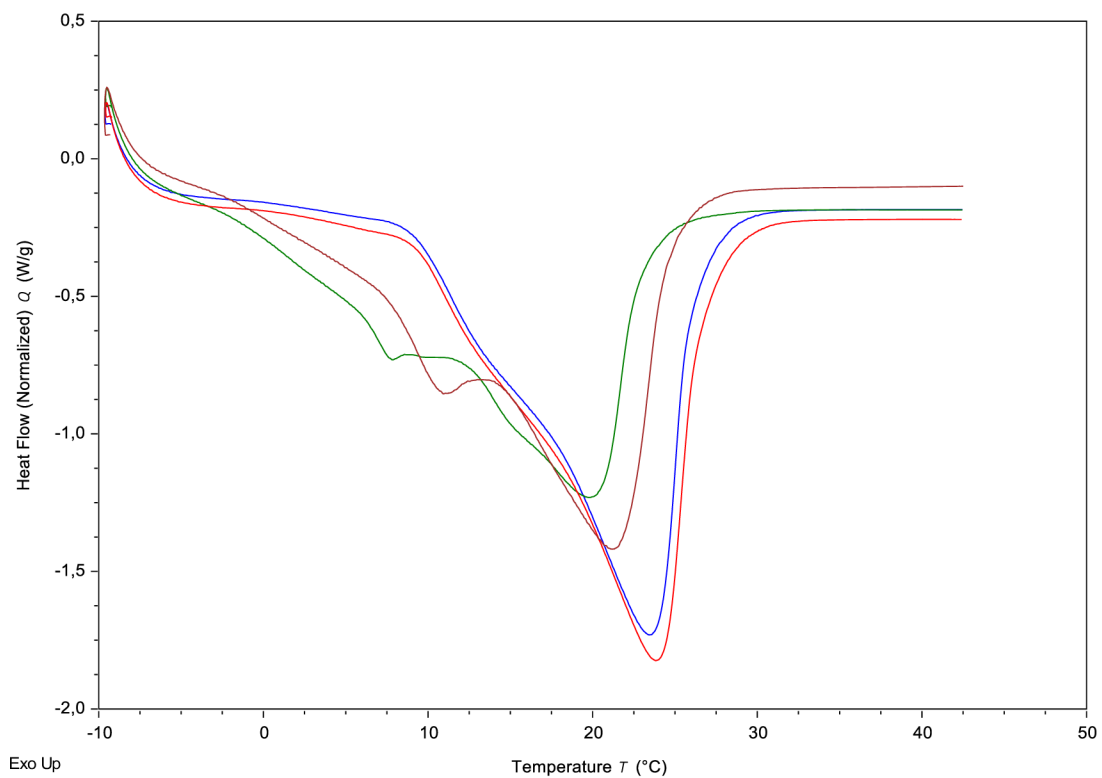
Pro vzorek kokosového oleje jsou zprůměrované výsledky jednotlivých měření zobrazeny v *Tabulce 14*. Hodnoty entalpie, viz *Obrázek 29*, teplot v píku a teplot na počátku měření jsou pro všechna měření srovnatelná, avšak při měření po 2000 cyklech jsou u dvou ze čtyř paralelních stanovení patrné změny, viz *Obrázek 30*. Pro tento studovaný PCM lze změny v čase předpokládat a měření tuto skutečnost potvrzuje. Kokosový olej bude časem podléhat změnám svých vlastností, a proto není vhodný pro dlouhodobé využívání.

Tab. 14: Výsledky měření pro kokosový olej

	0	100	500	1000	2000
Entalpie [J/g]	85,4	87,8	86,8	95,2	90,7
smODCH	4,2	2,4	2,2	1,8	4,0
Onset x [°C]	11,9	12,2	12,5	11,8	12,6
smODCH	0,4	0,5	0,3	0,9	0,2
Peak [°C]	22,6	22,6	23,5	23,6	23,6
smODCH	0,1	0,3	0,4	0,3	0,2



Obrázek 29: Hodnoty entalpie pro kokosový olej



Obrázek 30: Termogramy pro kokosový olej

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na sledování vlastností materiálů s fázovou přeměnou (PCMs) v čase. V rámci teoretické části práce byla zpracována literární rešerše na téma PCMs. Byly prezentovány základní požadavky na tyto materiály, jejich kategorizace, příprava a využití v různých oblastech průmyslu. Rovněž byly diskutovány vhodné metody pro měření tepelných vlastností materiálů s fázovou přeměnou v čase.

Experimentální část této práce byla věnována měření tepelných vlastností vybraných materiálů pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Sledováno bylo celkem 7 materiálů z hlediska změn v čase. Konkrétně se jednalo o komerční výrobky od firmy Sasol Germany GmbH pod názvem Parafol 16-97, Parafol 17-97 a Parafol 18-97. Dále byly jako studované materiály použity komerční výrobky od firmy Rubitherm GmbH pod názvem RT24 a SP24E a výrobky od firmy Croda, s.r.o. pod názvem Crodatherm 24-LQ-(GD). Poslední studovanou látkou byl kokosový olej značky Purity Vision dodávaný na trh firmou Natures Care CZ, s.r.o.

Výsledky měření ukázaly, že Parafol 18-97, Crodatherm 24-LQ-(GD) a kokosový olej nejsou vhodnými materiály pro PCMs využití, jelikož podléhají změnám a nelze je tedy považovat za stabilní materiály. Výrobek SP24E již po krátkém čase vykazoval korozivní působení, a tudíž jej také nelze doporučit pro dlouhodobé využívání. Ostatní materiály, tedy Parafol 16-97, Parafol 17-97 a RT24, se ukázaly jako vhodné PCMs z hlediska stálosti jejich tepelných vlastností v čase. Rovněž byly odolné proti korozi, což je jeden z dalších požadavků na PCMs.

Vzhledem k široké škále aplikací PCMs, jako je například izolace budov, chlazení elektroniky nebo termoregulace oblečení, je pro dosažení optimálních výsledků klíčové vybrat správný PCM materiál s vyhovujícími vlastnostmi. Důkladné měření a analýza tepelných vlastností PCMs jsou nezbytné pro posouzení jejich stability, výkonu a tím možnosti použití. Tato bakalářská práce přináší velmi cenné výsledky právě v této problematice a bude podkladem pro další hodnocení studovaných PCMs.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JAMEKHORSHID, A.; SADRAMELI, S. M.; FARID, Mohammed. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 531-542.
- [2] ZAVORALOVÁ, Pavla. Základní charakteristiky PCM. *Tzb info* [online]. Ing. Pavla Zavoralová, 2011, 18. 4. 2011 [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/7360-pcm-ve-stavebnictvi-dil-1-zakladni-charakteristiky-pcm>
- [3] GAO, Chuansi. Phase-change materials (PCMs) for warming or cooling in protective clothing. In: *Protective Clothing*. Woodhead Publishing, 2014. p. 227-249.
- [4] Jaký je rozdíl mezi citelným a latentním teplem?. *DAIKIN* [online]. Daikin [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: https://www.daikin.cz/cs_cz/casto-kladene-otazky/jaky-je-rozdil-mezii-citelnym-a-latentnim-teplem.html
- [5] KHAN, Mohammed Mumtaz A.; SAIDUR, R.; AL-SULAIMAN, Fahad A. A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2017, 76: 105-137.
- [6] Skupenské teplo. Artemis [online]. [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: <http://artemis.osu.cz/fypx1/Balnar/newpage33.htm>
- [7] RGEES. Phase Change Energy Storage Technology: *Heat and Cold Storage with Phase Change (PCM) – An Innovation for Storing Thermal Energy and Temperature Control*. [online]. [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://rgees.com/phase-change-technology/>
- [8] Supercooling. *ScienceDaily* [online]. c1995-2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedaily.com/terms/supercooling.htm>
- [9] JOUHARA, Hussam, et al. Latent thermal energy storage technologies and applications: A review. *International Journal of Thermofluids*, 2020, 5: 100039.
- [10] LEONG, Kin Yuen; RAHMAN, Mohd Rosdzimin Abdul; GURUNATHAN, Balamurugan A. Nano-enhanced phase change materials: A review of thermo-physical properties, applications and challenges. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 18-31.
- [11] MOHAMED, Shamseldin A., et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 1072-1089.
- [12] LIU, Chenzhen, et al. Review on nanoencapsulated phase change materials: preparation, characterization and heat transfer enhancement. *Nano Energy*, 2015, 13: 814-826.
- [13] SIVANATHAN, Amende, et al. Phase change materials for building construction: An overview of nano-/micro-encapsulation. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9.1: 896-921.
- [14] SOCACIU, Lavinia Gabriela. Thermal energy storage with phase change material. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2012, 20: 75-98.

- [15] WANG, Xiaonan, et al. A critical review on phase change materials (PCM) for sustainable and energy efficient building: Design, characteristic, performance and application. *Energy and Buildings*, 2022, 260: 111923.
- [16] RIDA, Mohamad; HOFFMANN, Sabine. The influence of macro-encapsulated PCM panel's geometry on heat transfer in a ceiling application. *Advances in Building Energy Research*, 2022, 16.4: 445-465.
- [17] JURKOWSKA, Małgorzata; SZCZYGIEŁ, Ireneusz. Review on properties of microencapsulated phase change materials slurries (mPCMS). *Applied Thermal Engineering*, 2016, 98: 365-37
- [18] ALVA, Guruprasad, et al. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review. *Energy and Buildings*, 2017, 144: 276-294.
- [19] JEON, Jisoo, et al. Application of PCM thermal energy storage system to reduce building energy consumption. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2013, 111.1: 279-288.
- [20] VALENTOVÁ, Kateřina. Studium tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [21] Differential scanning calorimetry. *Polymer Science Learning Center* [online]. polymer science learning center, © 2003 - 2023 [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.pslc.ws/macrog/dsc.htm>
- [22] Parafol 16-97. SASOL [online]. South Africa: Sasol [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://products.sasol.com/pic/products/home/grades/US/5parafol-16-97/index.html>
- [23] Parafol 17-97. SASOL [online]. South Africa: Sasol [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://products.sasol.com/pic/products/home/grades/AS/5parafol-17-97/index.html>
- [24] Parafol 18-97. SASOL [online]. South Africa: Sasol [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://products.sasol.com/pic/products/home/grades/US/5parafol-18-97/index.html>
- [25] PCM RT-LINE. *Rubitherm GmbH* [online]. Berlín: Rubitherm Technologies, © 2023 [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.rubitherm.eu/en/productcategory/organische-pcm-rt>
- [26] PCM SP-LINE. *Rubitherm GmbH* [online]. Berlín: Rubitherm Technologies, © 2023 [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.rubitherm.eu/en/productcategory/anorganische-pcm-sp>
- [27] CrodaTherm. *Energy XPRT* [online]. Madrid: Energy XPRT [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.energy-xprt.com/products/crodatherm-model-24w-unique-phase-change-material-853146>
- [28] Bio Kokosový olej bez vůně. *Purity Vision* [online]. Střílky: Natures Care CZ [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.purityvision.cz/produkt/bio-kokosovy-olej-bez-vune-900-ml>

- [29] Tetradecane. *PubChem* [online]. [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12389>
- [30] Hexadecane. *PubChem* [online]. [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11006>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PCM	materiál s fázovou přeměnou (phase change material)
EPCM	zapouzdřený materiál s fázovou změnou (encapsulated phase change material)
NanoPCM	nanokapsulovaný materiál s fázovou změnou
MicroPCM	mikrokapsulovaný materiál s fázovou změnou přeměnou
MacroPCM	makrokapsulovaný materiál s fázovou změnou
TA	termická analýza
TG	termogravimetrie
DTA	diferenční termická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Hodnoty teplot v píku pro Parafol 16-97

Příloha 2: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 16-97

Příloha 3: Hodnoty teplot v píku pro Parafol 17-97

Příloha 4: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 17-97

Příloha 5: Hodnoty entalpie pro Parafol 18-97

Příloha 6: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 18-97

Příloha 7: Hodnoty teplot v píku pro RT24

Příloha 8: Hodnoty teplot na počátku procesu pro RT24

Příloha 9: Hodnoty teplot v píku pro SP24E

Příloha 10: Hodnoty teplot na počátku procesu pro SP24E

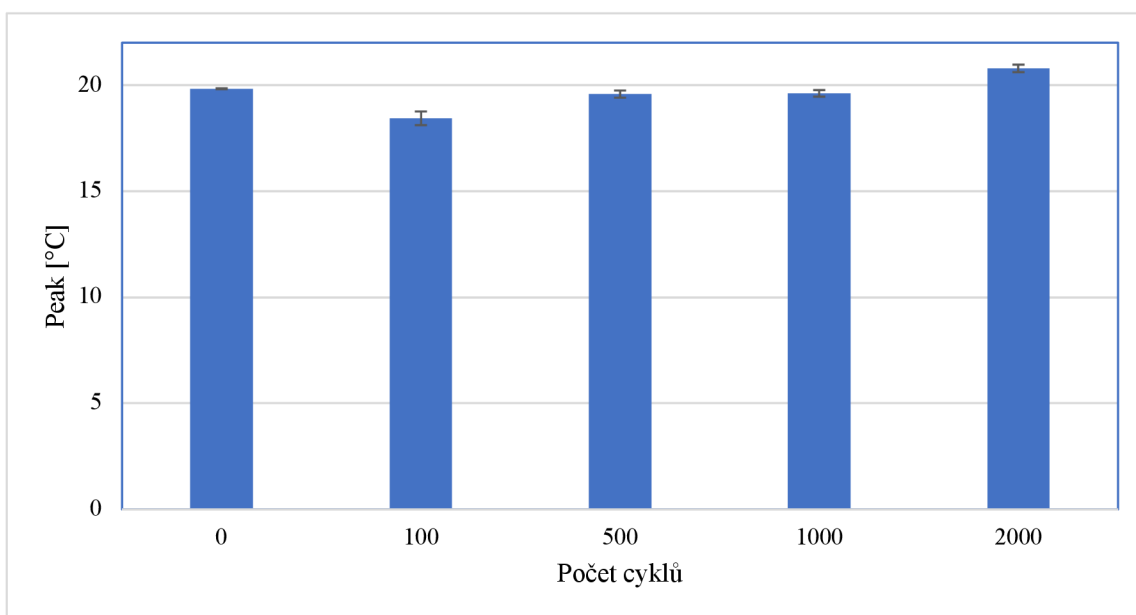
Příloha 11: Hodnoty teplot v píku pro Crodatherm 24-LQ-(GD)

Příloha 12: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Crodatherm 24-LQ-(GD)

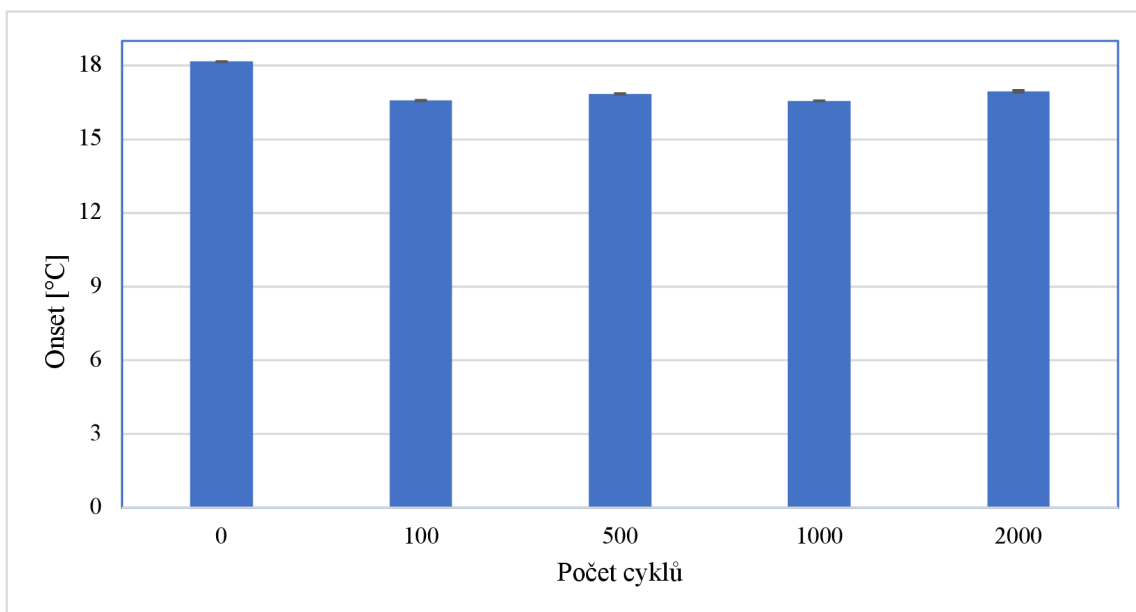
Příloha 13: Hodnoty teplot v píku pro kokosový olej

Příloha 14: Hodnoty teplot na počátku procesu pro kokosový olej

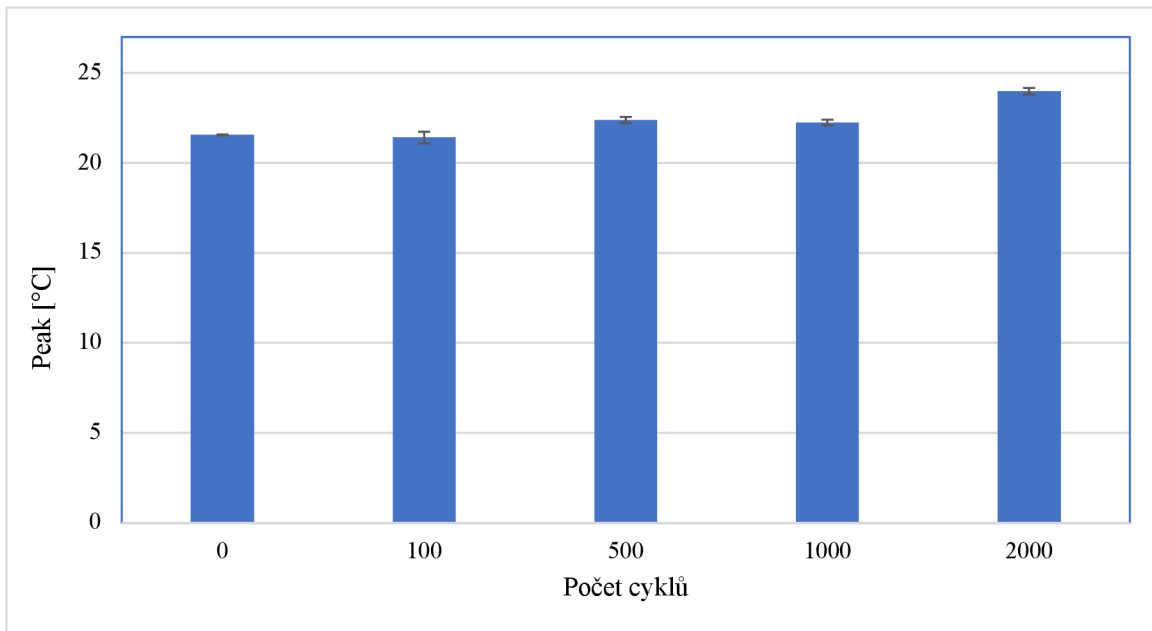
9 PŘÍLOHY



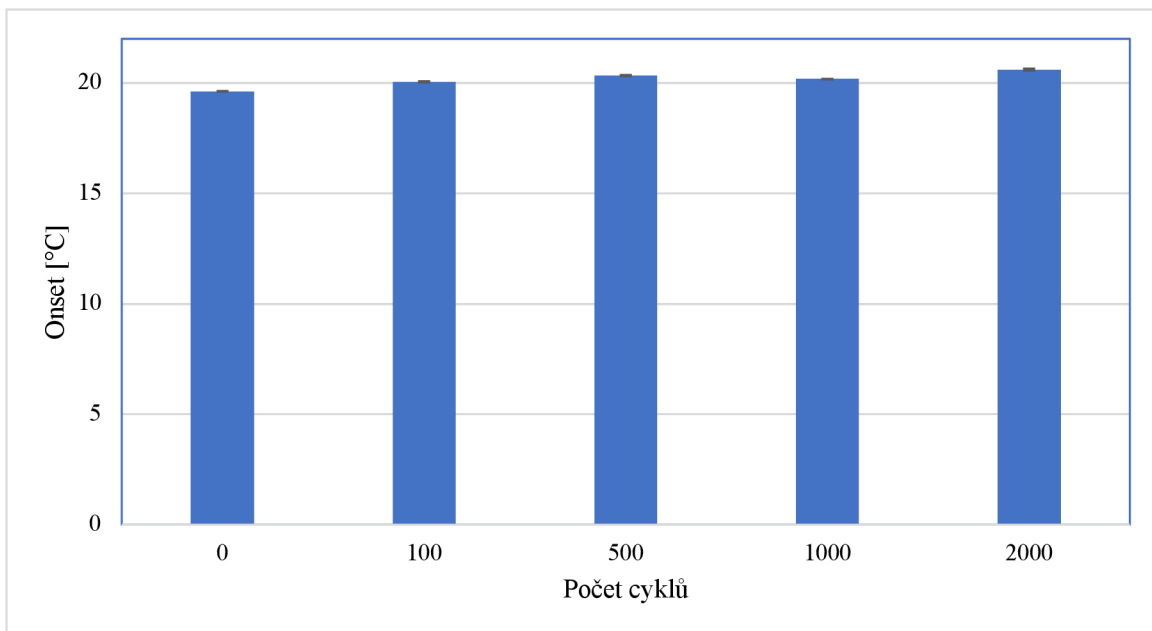
Obrázek 31: Hodnoty teplot v píku pro Parafol 16-97



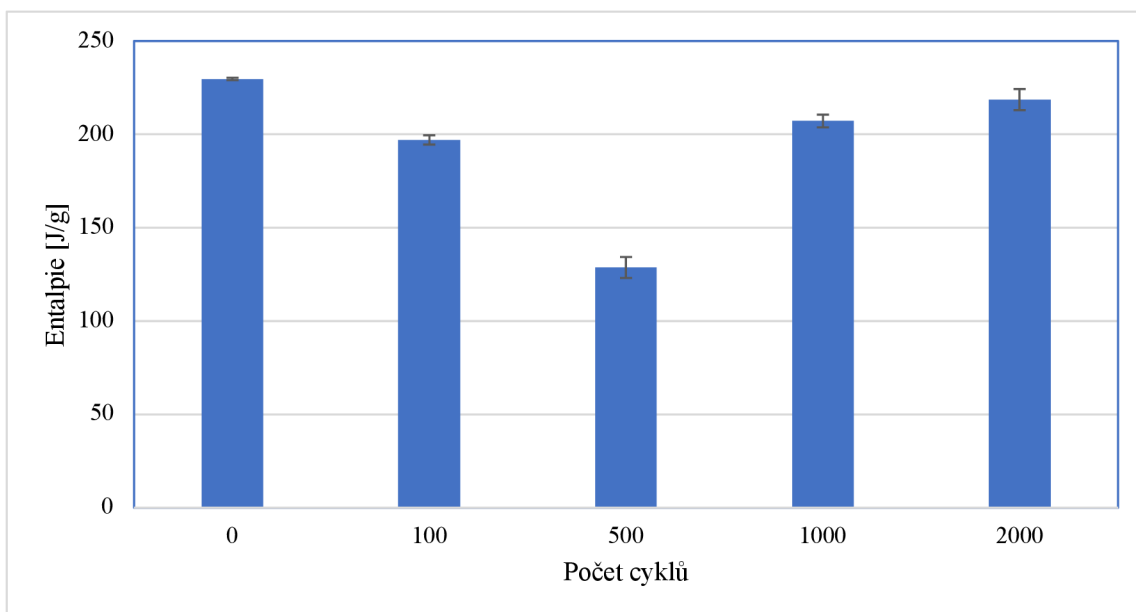
Obrázek 32: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 16-97



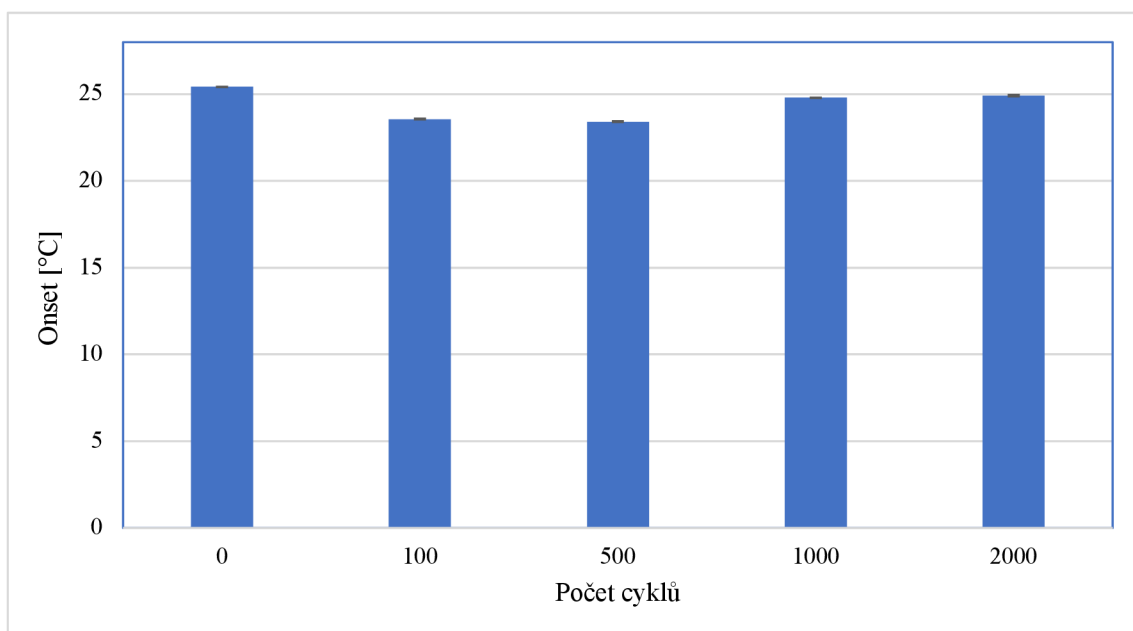
Obrázek 32: Hodnoty teplot v píku pro Parafol 17-97



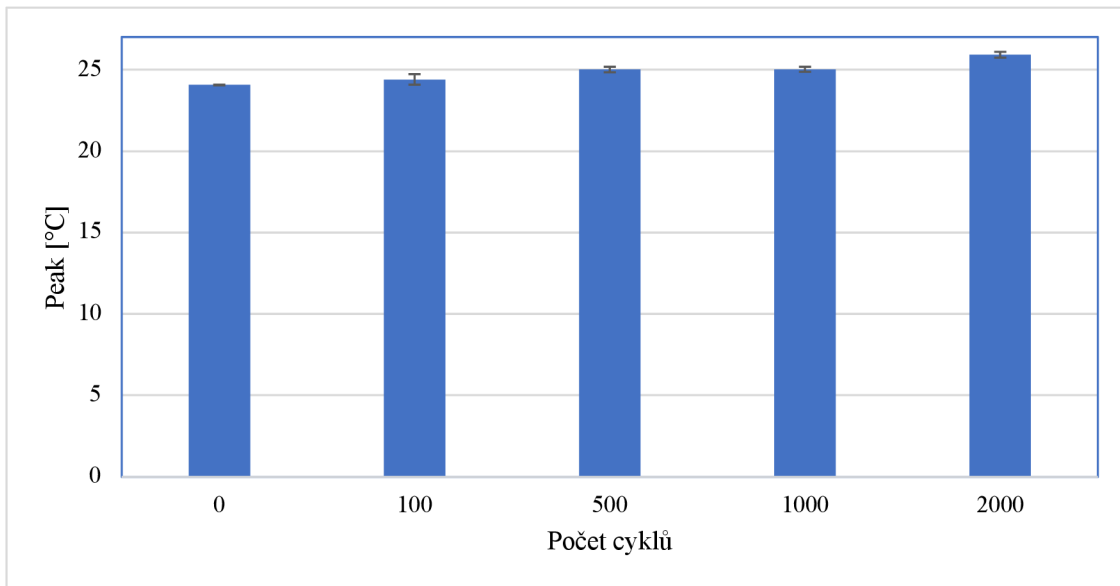
Obrázek 33: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 17-97



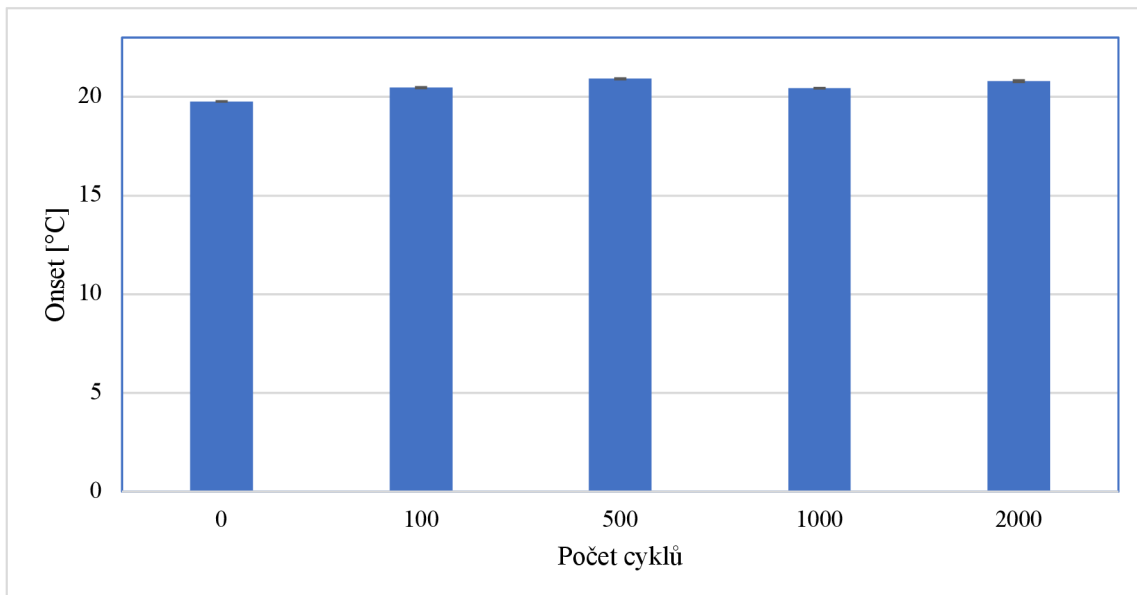
Obrázek 34: Hodnoty entalpie pro Parafol 18-97



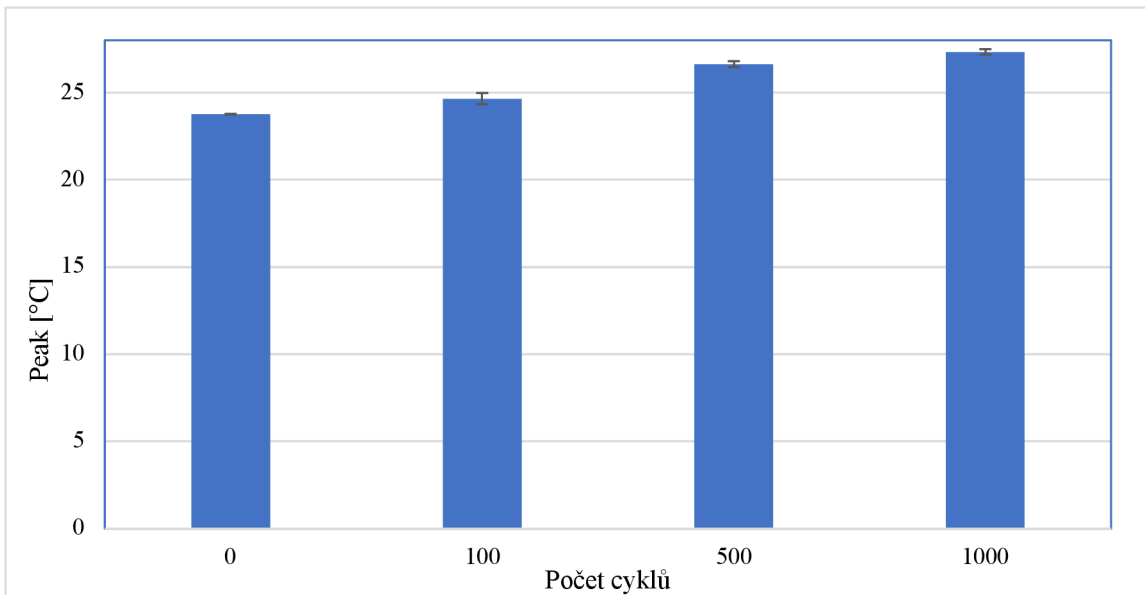
Obrázek 35: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Parafol 18-97



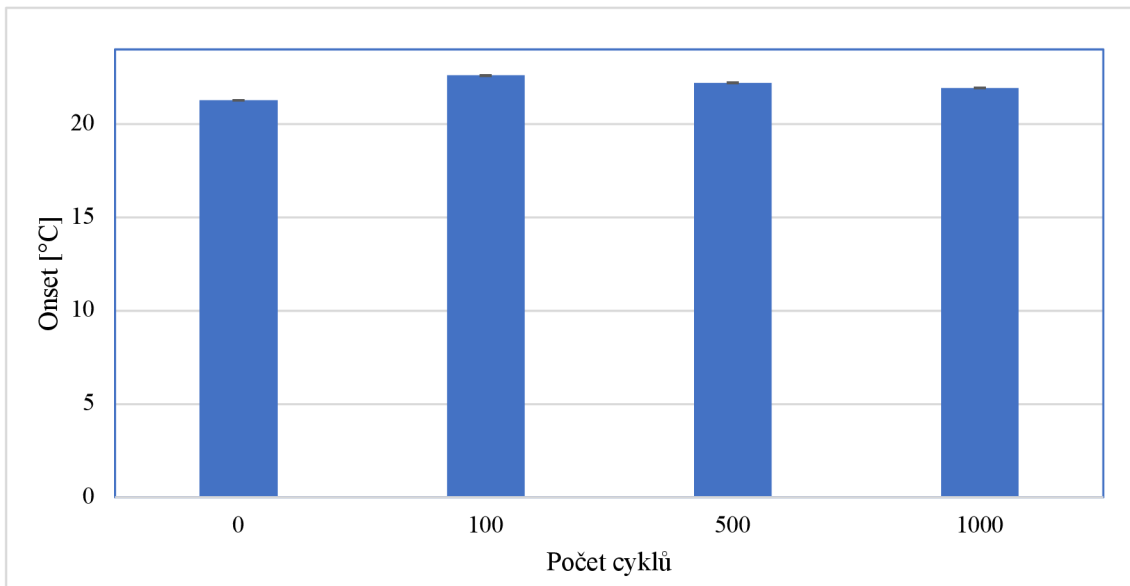
Obrázek 36: Hodnoty teplot v píku pro RT24



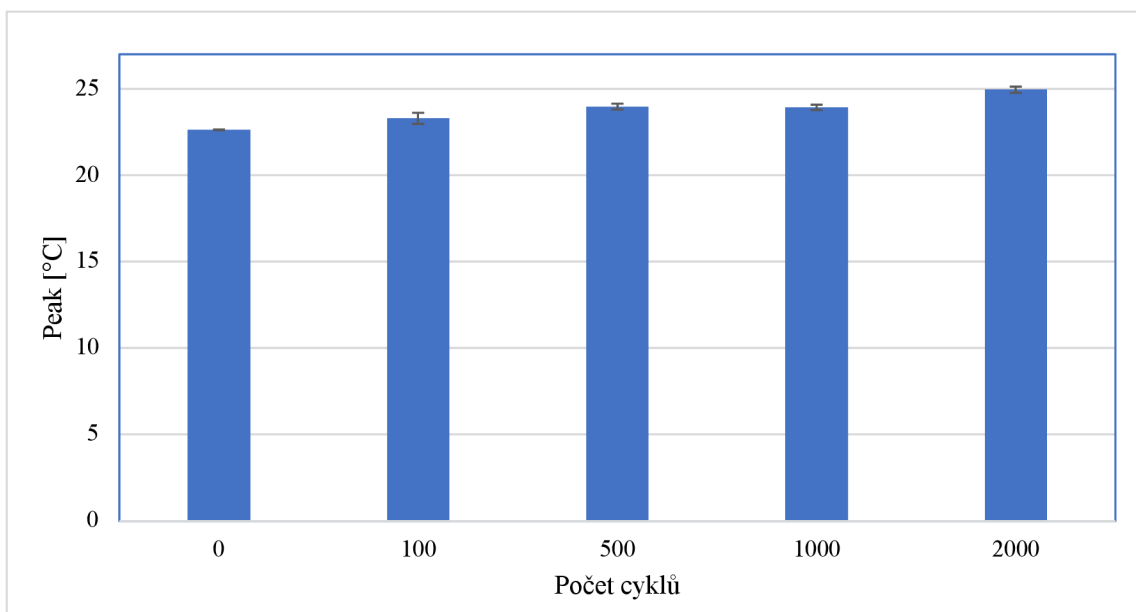
Obrázek 37: Hodnoty teplot na počátku procesu pro RT24



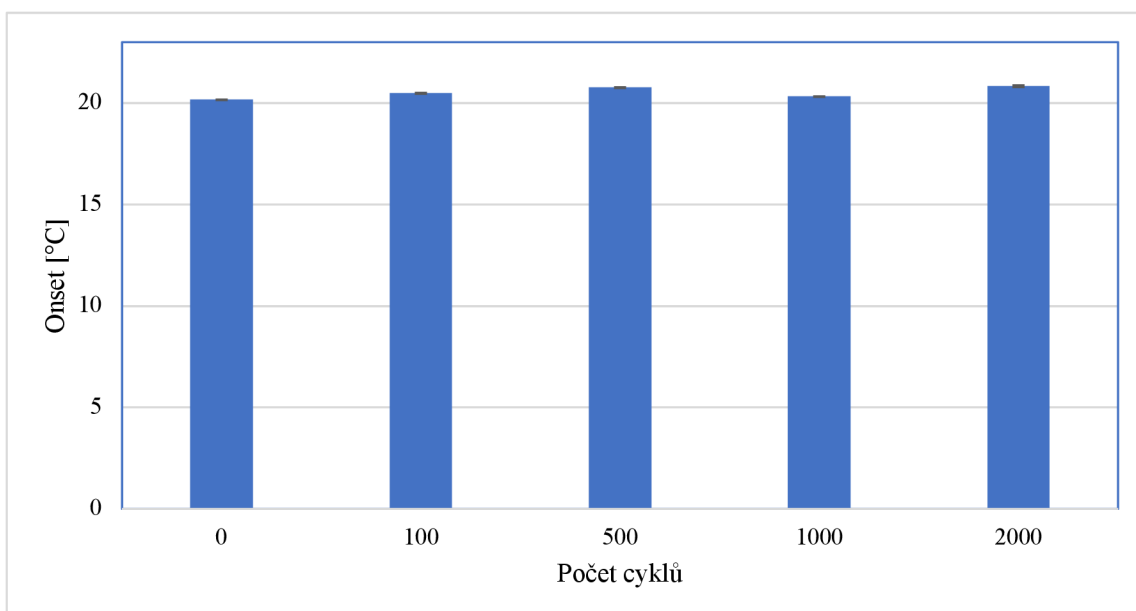
Obrázek 38: Hodnoty teplot v píku pro SP24E



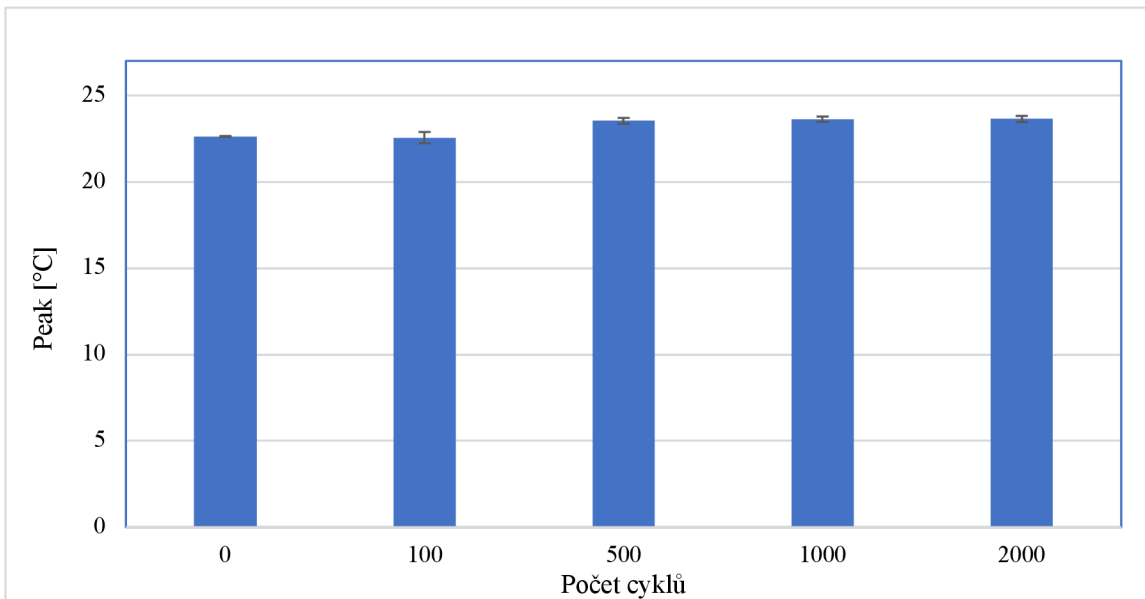
Obrázek 39: Hodnoty teplot na počátku procesu pro SP24E



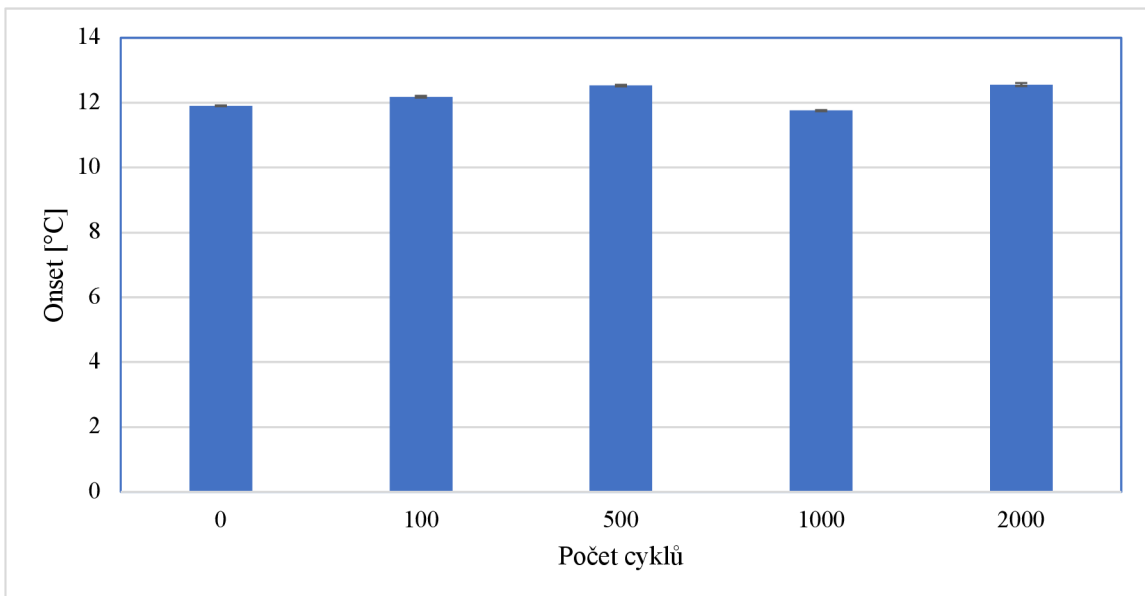
Obrázek 40: Hodnoty teplot v píku pro Crodatherm 24-LQ-(GD)



Obrázek 41: Hodnoty teplot na počátku procesu pro Crodatherm 24-LQ-(GD)



Obrázek 41: Hodnoty teplot v píku pro kokosový olej



Obrázek 42: Hodnoty teplot na počátku procesu pro kokosový olej