

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2023

Bc. Tereza Lapčíková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM PROCESU AKUMULACE ENERGIE PŘI FÁZOVÉ PŘEMĚNĚ PARAFÍNOVÝCH VOSKŮ

STUDY OF ENERGY ACCUMULATION DURING PHASE CHANGE OF PARAFFIN WAX

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tereza Lapčíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1832/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Tereza Lapčíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název diplomové práce:

Studium procesu akumulace energie při fázové přeměně parafinových vosků

Zadání diplomové práce:

- Pojednejte o využití materiálů využívajících fázovou přeměnu k akumulaci tepla (Phase Change Materials – PCM). Pojednejte o metodách studia tepelných vlastností těchto materiálů v průběhu fázové přeměny.
- Připravte vhodný experiment pro měření tepelných vlastností PCM. Proměřte a analyzujte tranzientní odezvy s ohledem na stanovení tepelných parametrů v kapalném a pevném stavu a v průběhu fázové přeměny.
- Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu aplikace těchto materiálů.
- Výsledky zpracujte do diplomové práce

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Tereza Lapčíková
studentka

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem procesu akumulace energie během fázové přeměny, tzv. latentního tepla pro komerční materiály řady Rubitherm[®] RT (Rubitherm Technologies GmbH) s využitím ve stavebnictví. Pomocí tranzientní metody byly zkoumány termofyzikální vlastnosti materiálů Rubitherm[®] RT35HC, RT28HC a RT18HC lišících se teplotou fázové přeměny. Pro materiál Rubitherm[®] RT35HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v pevné fázi 0,21 W/m/K a v kapalně fázi 0,23 W/m/K. Hodnota měrné tepelné kapacity v pevné fázi byla stanovena 1980 J/kg/K a v kapalně fázi 1995 J/kg/K. Pro materiál Rubitherm[®] RT28HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v kapalně fázi 0,23 W/m/K a hodnota měrné tepelné kapacity v kapalně fázi 1997 J/kg/K. Pro materiál Rubitherm[®] RT18HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v kapalně fázi 0,27 W/m/K a měrné tepelné kapacity v kapalně fázi 2010 J/kg/K. Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byla stanovena teplota tání vzorku Rubitherm[®] RT28HC při 27,43 °C a tuhnutí při 23,51 °C, u vzorku Rubitherm[®] RT35HC došlo k tání při teplotě 36,51 °C a k tuhnutí při 31,86 °C a 32,28 °C. V rámci experimentální části této práce byly navíc provedeny úpravy použité měřicí aparatury takovým způsobem, aby bylo možné ji použít pro potřeby studia materiálů, které v průběhu experimentu mění své skupenství.

KLÍČOVÁ SLOVA

Materiály akumulující teplo fázové přeměny (PCM), parafínový vosk, tranzientní metody, součinitel tepelné vodivosti, měrná tepelná kapacita, Rubitherm RT35HC, Rubitherm RT28HC, diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

ABSTRACT

This thesis deals with the study of the process of energy storage during phase transformation, the so-called latent heat for commercial materials of the Rubitherm® RT line (Rubitherm Technologies GmbH) with applications in the construction industry. The thermophysical properties of Rubitherm® RT35HC, RT28HC and RT18HC materials differing in phase transformation temperature were investigated using the transient method. For the Rubitherm® RT35HC material a value of the thermal conductivity coefficient in the solid phase of 0.21 W/m/K and in the liquid phase of 0.23 W/m/K was determined. The specific heat capacity value in the solid phase was determined to be 1980 J/kg/K and in the liquid phase 1995 J/kg/K. For Rubitherm® RT28HC, the value of the thermal conductivity coefficient in the solid phase was determined to be 0,23 W/m/K and the value of the specific heat capacity in the solid phase was determined to be 1997 J/kg/K. For the Rubitherm® RT18HC material, a liquid phase thermal conductivity coefficient of 0,27 W/m/K and a liquid phase specific heat capacity of 2010 J/kg/K were determined. Using differential scanning calorimetry (DSC), the melting temperature of the Rubitherm® RT28HC sample was determined at 27.43 °C and solidification at 23.51 °C, while for the Rubitherm® RT35HC sample melting occurred at 36.51 °C and solidification at 31.86 °C and 32.28 °C. In the experimental part of this work, modifications were made to the measuring apparatus used in such a way that it could be used for the study of materials that change their state of matter during the experiment.

KEYWORDS

Phase change materials (PCM), paraffin wax, transient methods, thermal conductivity, specific heat capacity, Rubitherm RT35HC, Rubitherm RT28HC, differential scanning calorimetry (DSC)

LAPČÍKOVÁ, Tereza. *Studium procesu akumulace energie při fázové přeměně parafinových vosků*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/145002>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová 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:

Poděkování patří především panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc., za trpělivé vedení, cenné rady a množství času, které mi věnoval. Zároveň děkuji rodinně a všem blízkým za neúnavnou podporu.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část	9
2.1	Metody uchovávání tepelné energie	9
2.1.1	Citelné teplo	9
2.1.2	Latentní teplo fázové přeměny pevná látka-kapalina.....	9
2.1.3	Latentní teplo fázové přeměny kapalina-plyn	10
2.1.4	Teplo chemických reakcí	11
2.2	Přenos tepla.....	11
2.2.1	Analytické řešení pro jednodimenzionální polo-nekonečnou vrstvu.....	11
2.2.2	Numerický model pro jednodimenzionální PCM vrstvu	13
2.3	Materiály akumulující teplo na bázi fázové přeměny.....	16
2.4	Parafíny.....	18
2.4.1	Klasifikace parafínových vosků	19
2.4.2	Chemické složení parafínů	20
2.5	Metody studia fázové přeměny PCM	21
2.5.1	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	21
2.5.2	Modelování tepelné historie	22
2.5.3	Směšovací kalorimetr	23
2.5.4	Stanovení tepelné vodivosti PCM.....	23
2.6	Využití a aplikace PCM.....	26
2.6.1	Kontejnery pro převoz a skladování materiálů	26
2.6.2	Aplikace PCM pro větší teplotní komfort lidského organismu.....	27
2.6.3	Stavebnictví.....	28
3	Experimentální část.....	30
3.1	Použité materiály a měřicí aparatura	30
3.1.1	Materiály	30
3.1.2	Použité přístroje a zařízení	31
3.1.3	Měřicí aparatura pro měření tranzientní metodou.....	32
3.2	Realizace měření tranzientní metodou.....	33
3.3	Měření DSC	35

4	Výsledky a diskuze	37
4.1	Tranzientní odezvy vzorku PLA.....	37
4.2	Vyhodnocení PCM	40
4.2.1	Materiál Rubitherm® RT35HC.....	40
4.2.2	Materiál Rubitherm® RT28HC.....	47
4.2.3	Materiál Rubitherm® RT18HC.....	53
4.3	Shrnutí výsledků PCM.....	58
5	Závěr	60
6	Seznam použitých zdrojů.....	62
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	65

1 ÚVOD

Materiály akumulující teplo fázové přeměny (PCM) jsou třídou materiálů se schopností uchovávat a uvolňovat velké množství tepelné energie za konstantní teploty ve formě tzv. latentního tepla, což je teplo, které je nezbytné systému dodat, resp. odebrat, aby došlo k jeho fázové přeměně. Tyto materiály se díky své energetické výhodnosti těší stále větší popularitě a nabízí celou škálu praktických aplikací. Za zmínku stojí například jejich použití ke skladování solární energie, rekuperaci odpadního tepla nebo hospodaření s tepelnou energií v budovách [1].

Tyto materiály nabízí oproti tradičním způsobům uchovávání energie hned několik výhod. Hustota uchovávané energie PCM je výrazně větší, než je tomu u konvenčních materiálů a zároveň umožňují skladovat tepelnou energii za konstantní teploty, čímž odpadají energetické výdaje pro udržení teploty skladovacího média. Jsou šetrnější k životnímu prostředí, než je tomu u jiných metod uchovávání energie, mají dlouhou životnost a jednoznačně jsou ekonomicky výhodnější. Aktuálně je věnováno úsilí vývoji pokročilých PCM s vylepšenými vlastnostmi přizpůsobenými podmínkám jejich budoucích aplikací. Jedním z cílů je dosáhnout vyšší hodnoty tepelné vodivosti, stability a minimálního podchlazování materiálů. Tyto inovace by do budoucna mohly přispět k rozvoji jejich využití a tím pádem k přechodu k udržitelnější a energeticky účinnější budoucnosti [2],[3].

V teoretické části této práci se zaměřuji na uvedení do problematiky uchovávání tepelné energie a přenosu tepla, představení materiálů akumulujících tepelnou energii fázových přeměn, metodám určeným pro studium fázových přeměn těchto materiálů a jejich praktickým aplikacím.

V experimentální části této práce se zaměřuji na studium fázových přeměn a akumulace energie a na charakterizaci tepelných vlastností nových průmyslových PCM materiálů z řady Rubitherm[®] RT, tj. Rubitherm[®] RT35HC, RT28HC a RT18HC. Jedná se o materiály s vysoce účinnou akumulací tepelné energie při fázové přeměně vyvinuté německou společností Rubitherm Technologies GmbH. Materiály řady Rubitherm RT jsou navrženy tak, aby poskytovaly účinnou a spolehlivou termoregulaci v široké škále aplikací. Jedná se o materiály na bázi parafinových vosků uchovávající velké množství energie v relativně malém objemu. Materiály jsou poměrně tepelně vodivé, což umožňuje jejich aplikaci i v případech vyžadujících rychlé změny teploty a účinné přenášení tepla, což jsou například systémy pro chlazení elektroniky nebo tepelného řízení baterií.

Pro charakterizaci tepelných vlastností studovaných PCM bylo použito inovované zařízení zvané tester termofyzikálních přechodových jevů patřící mezi tranzientní metody. Systém měřil tranzientní odezvy materiálů, ze kterých byl následně stanoven součinitel tepelné vodivosti a měrná tepelná kapacita. Tyto vlastnosti jsou důležité pro pochopení vedení a uchovávání tepelné energie materiálem a mají zásadní význam pro návrh a optimalizaci systémů pro hospodaření s tepelnou energií. Zařízení lze použít pro širokou škálu materiálů,

ale primárně bylo vyvinuto pro studium materiálů v pevném skupenství. Zařízení bylo více způsoby inovováno, a to tak, aby jej bylo možno použít pro experiment, při kterém zkoumaný materiál prochází fázovou přeměnou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Uchovávání energie je klíčovou problematikou hospodaření s energií, jelikož většina přírodních zdrojů dodává energii přerušovaně. Pro většinu oblastí využití je dostačující krátkodobé uchování energie, řádově v hodinách, ovšem určité aplikace vyžadují technologie, které umožňují uchovávat energii i déle než několik měsíců [2].

Energie získávaná ze slunečního záření je dostupná pouze přes den, takže je pro její praktické využití klíčový efektivní způsob jejího uchování. Tepelná energie nastřádaná ze slunečního záření v průběhu dne tak může být následně využita i v nočních hodinách. s obdobným problémem se setkáváme u systémů rekuperace tepla, kde je produkováno odpadní teplo dostupné v jiných časových intervalech, než v jakých je možné jej využít. Řešením je opět vhodná technologie pro uchovávání tepelné energie [2].

2.1 Metody uchovávání tepelné energie

Jedná se o metody, které umožňují uložení tepla a chladu pro pozdější použití. Aby bylo uloženou energii možné po určitém času využít, dané metody musí být reverzibilní. Pro tyto účely jsou využívány jak chemické, tak fyzikální procesy [1].

2.1.1 Citelné teplo

Jednoznačně nejčastěji je tepelná energie uchovávána prostřednictvím citelného tepla. Jedná se o energii, kterou když dodáme nějakému médiu, tak způsobí zvýšení jeho teploty. Veličina vyjadřující poměr mezi teplem, které je médiu dodáno ΔQ a změnou jeho teploty ΔT se nazývá tepelná kapacita C [1].

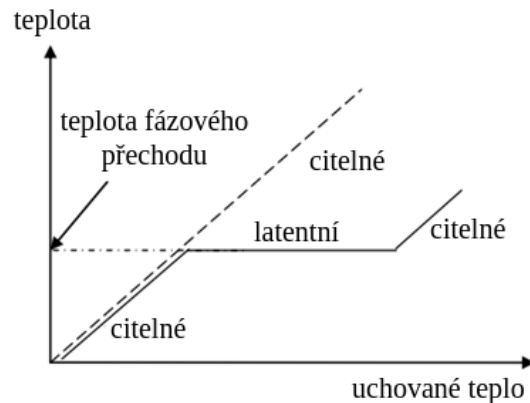
$$\Delta Q = C\Delta T = mc\Delta T \quad (1)$$

Tepelná kapacita bývá často vztažena k množství, objemu nebo hmotnosti materiálu. V takovém případě mluvíme o měrné tepelné kapacitě c . V rovnici (1) je měrná tepelná kapacita vztažena k hmotnosti média m . Citelné teplo je uchováváno v médiích pevného a kapalného skupenství. Jako pevné médium se používají například kameny či cihly. Vhodným kapalným médiem je voda. Plyny nejsou pro tyto účely vhodné, jelikož mají velmi nízkou hodnotu objemové měrné tepelné kapacity [1].

2.1.2 Latentní teplo fázové přeměny pevná látka-kapalina

Pokud je energie uložena jako latentní teplo, jedná se o energii, jejímž dodáním došlo k fázové přeměně média. Tání a tuhnutí umožňují při zvolení vhodného materiálu uložení velkého množství tepla i chladu. Zároveň dochází jen k malé změně objemu, obvykle méně než 10 %. Ke změně skupenství dochází při konstantní teploty, která se v tomto případě nazývá teplota tání. Na obrázku Obr. 1 je znázorněna grafická závislost teploty na množství uchovávaného tepla. Z grafu je zřejmý rozdíl mezi citelným a latentním teplem. Dodávané teplo je uchováváno jako citelné teplo a dochází k růstu teploty materiálu. Při teplotě tání dochází

k tání materiálu a dodávané teplo je uchovááno jako latentní teplo. Po roztání materiálu dochází opět k růstu teploty a teplo je uchovááno jako citelné teplo [1].



Obr. 1: Uchováování energie jako latentního tepla v případě tání materiálu, upraveno z [1]

Za předpokladu, že při tání dochází k minimální změně objemu můžeme říct, že uchováované teplo ΔQ odpovídá změně entalpie ΔH [1].

$$\Delta Q = \Delta H = m\Delta h \quad (2)$$

Podle rovnice (2) tedy můžeme určit latentní teplo jako změnu entalpie mezi pevným a kapalným skupenstvím [1].

Uchováování energie prostřednictvím latentního tepla fázového přechodu pevná látka-kapalina u tzv. PCM je stěžejním tématem této práce.

2.1.3 Latentní teplo fázové přeměny kapalina-plyn

Vypařování a kondenzace jsou děje mající obvykle vysokou hodnotu změny entalpie fázové přeměny. Tento proces ovšem silně závisí na hraničních podmínkách. V uzavřeném systému s konstantním objemem dochází při vypařování k velkému nárůstu tlaku par nad kapalinou, což vede ke zvýšení teploty nezbytné pro další vypařování. Tyto podmínky nejsou pro uchováování energie výhodné. V uzavřeném systému s konstantním tlakem vede vypařování k růstu objemu, ale tyto podmínky je náročné zrealizovat, takže se systémy využívající tyto podmínky k uchováování tepelné energie nepoužívají. Třetí možností je otevřený systém, tudíž systém zaujímající tlak okolního prostředí. V takovém prostředí je teplota fázové přeměny konstantní. Dodáním potřebného tepla dojde k vypaření materiálu a jeho rozptýlení do okolního prostředí. K navrácení odevzdaného tepla je nezbytný i návrat materiálu z okolního prostředí. Materiál tudíž musí být přirozenou součástí prostředí. Jediným takto technicky používaným médiem je voda [1].

Pokud systém tvoří jen jedna složka, proces je označován jako homogenní fázový přechod vypařování-kondenzace. Atmosférická vodní pára sama o sobě nekondenzuje ve velkém množství. Proto musí být kondenzace podpořena snížením tlaku vodní páry jejím navázáním

na hygrokopický povrch. V tomto případě se jedná o heterogenní fázový přechod vypařování-kondenzace. Pro tyto účely jsou obvykle používány vodné roztoky solí [1].

2.1.4 Teplo chemických reakcí

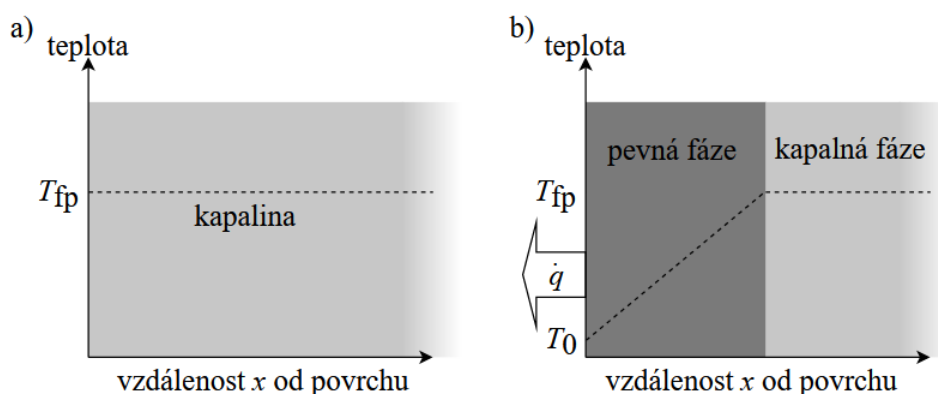
V průběhu každé chemické reakce dochází ke změně entalpie mezi reaktanty a produkty reakce. Změna entalpie je označována jako teplo chemické reakce. V případě endotermické reakce se jedná o teplo, které je nutné systému dodat, aby reakce proběhla. Při exotermické reakci se toto teplo uvolní. Pro uchování energie lze použít jakoukoliv chemickou reakci s dostatečně vysokou hodnotou tepla chemické reakce. Zpětnou reakcí lze uložené teplo znovu uvolnit. Hodnotu tepla chemické reakce můžeme vypočítat pomocí rovnice (2) [1].

2.2 Přenos tepla

Pro uchování tepla musí nejprve dojít k přenosu tepelné energie. Základem je myšlenka objemového elementu, který vyměňuje teplo se svým okolím po celém svém povrchu. Teplo na povrchu je vyměňováno buď s tepelným výměníkem, izolační vrstvou nebo dalšími objemovými elementy materiálu. Objemový element může být sférický, cylindrický či jakékoli jiné geometrie. Základní princip je nejnázší vysvětlit pomocí jednodimenzionálního modelu [1],[4].

2.2.1 Analytické řešení pro jednodimenzionální polo-nekonečnou vrstvu

Na Obr. 2 je znázorněno chlazení polo-nekonečné jednodimenzionální vrstvy PCM materiálu. Vrstva je chlazena z levé strany a chlad je šířen doprava. Na obrázku a) je znázorněna situace v čase $t = 0$, kdy se materiál nachází v kapalném skupenství. Na obrázku b) je znázorněn teplotní profil ochlazování materiálu v určitém čase. Od ochlazované plochy do vzdálenosti x vzniká pevná fáze [1].



Obr. 2: Chlazení jednodimenzionální polo-nekonečné vrstvy PCM – a) v čase $t = 0$, b) v průběhu procesu, upraveno z [1]

Předpokládáme geometrická omezení jednodimenzionální polo-nekonečné PCM vrstvy a žádné objemové změny způsobené fázovým přechodem. Dále je nutno předpokládat, že je veškeré teplo uchováno jen jako latentní teplo. Uchovávané citelné teplo je oproti změně

entalpie fázové přeměny zanedbatelné. K přenosu tepla dochází pouze vedením. Teplotní profil je tak lineární a tepelný tok proporcionální k teplotnímu gradientu. V čase $t = 0$ je polo-nekonečná vrstva PCM v kapalném skupenství a má teplotu fázové přeměny T_{fp} . Teplota ve vzdálenosti $x = 0$ nabývá hodnoty T_0 a je udržována po celou dobu konstantní [1].

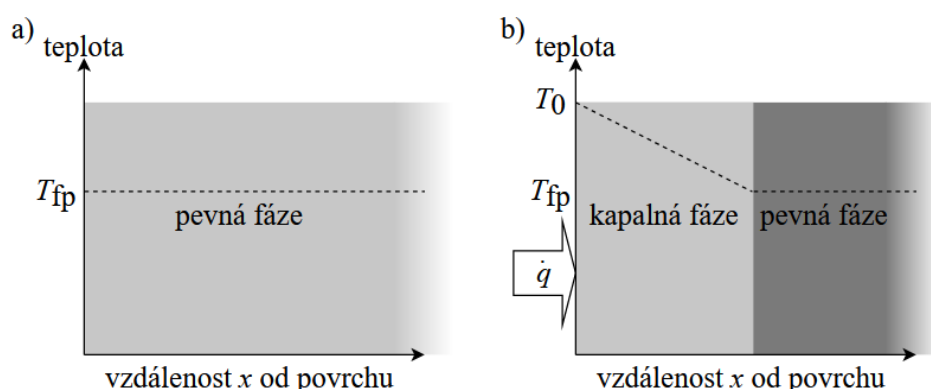
Na Obr. 3 je znázorněna obdobná situace pro zahřívání jednodimenzionální polo-nekonečné PCM vrstvy. Analytické řešení tohoto problému přenosu tepla s výše zmíněnými předpoklady nabízí Stefanův problém [1].

$$c_s (T_{fp} - T_0) \ll \Delta h_{fp} \quad (3)$$

Vzhledem k tomu, že zanedbáváme citelné teplo, lze hustotu tepelného toku dq/dt při posunu fázového přechodu ve vzdálenosti dx vyjádřit následující rovnicí [1]

$$\frac{dq(t)}{dt} = \Delta h_{fp} \frac{dx}{dt}, \quad (4)$$

kde veličina Δh_{fp} značí změnu entalpie fázového přechodu [1].



Obr. 3: Zahřívání jednodimenzionální polo-nekonečné PCM vrstvy – a) situace v čase $t = 0$, kdy je materiál v pevné fázi, b) vznik kapalně fáze od ohřívání plochy po vzdálenost x v určitém čase, upraveno z [1]

Vzhledem k tomu, že je citelné teplo zanedbatelné a k přenosu tepla dochází pouze vedením, teplota se od ohřívání plochy až po vzdálenost x mění lineárně. Hustota tepelného toku na povrchu je tedy funkcí vzdálenosti fázového přechodu x [1].

$$\frac{dq(t)}{dt} = \lambda \frac{T_{fp} - T_0}{x} \quad (5)$$

Porovnáním rovnic (4) a (5) získáme

$$\lambda \frac{T_{fp} - T_0}{x} = \Delta h_{fp} \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

Následně je nutno provést separaci proměnných a rovnici integrovat

$$\int_{t'=0}^{t'=t} \frac{\lambda(T_{fp} - T_0)}{\Delta h_{fp}} dt' = \int_{x(t'=0)}^{x(t'=t)} x dx \quad (7)$$

$$\frac{\lambda(T_{fp} - T_0)}{\Delta h_{fp}} t = \frac{1}{2} x(t)^2 \quad (8)$$

Z této rovnice můžeme vyjádřit čas t , za který fázový přechod urazí vzdálenost x od zahřívání plochy [1].

$$t = \frac{1}{2} \frac{\Delta h_{fp}}{\lambda(T_{fp} - T_0)} x(t)^2 \quad (9)$$

Poloha fázového přechodu x jako funkce času je potom

$$x(t) = \sqrt{2 \frac{\lambda(T_{fp} - T_0)}{\Delta h_{fp}} t} \quad (10)$$

Substitucí do rovnice (5) získáme následující tvar rovnice, kde je hustota tepelného toku funkcí času [1].

$$\frac{dq(t)}{dt} = \sqrt{\frac{(T_{fp} - T_0) \Delta h_{fp} \lambda}{2t}} \quad (11)$$

Výše zmíněná rovnice popisuje závislost hustoty tepelného toku $\dot{q}(t)$ na teplotě fázového přechodu T_{fp} , počáteční teplotě T_0 , tepelné kapacitě λ , entalpii fázového přechodu Δh_{fp} a času t a popisuje přestup tepla při fázové přeměně. Čím vyšší je hodnota entalpie fázové přeměny, o to delší čas trvá posun fázového přechodu od ohřívání povrchu. Vzdálenost fázového přechodu od ohřívání povrchu ovlivňuje hustotu tepelného toku prostřednictvím teplotního gradientu [1],[4].

2.2.2 Numerický model pro jednodimenzionální PCM vrstvu

Numerické metody umožňují detailnější a realističtější analýzu problematiky. Numerické modely definují diferenciální rovnice, jejichž výpočty jsou následně provedeny na počítači. Vzhledem k tomu, že uchování tepla je dynamickým problémem, je nezbytné nalézt řešení závislé na čase [1],[5].

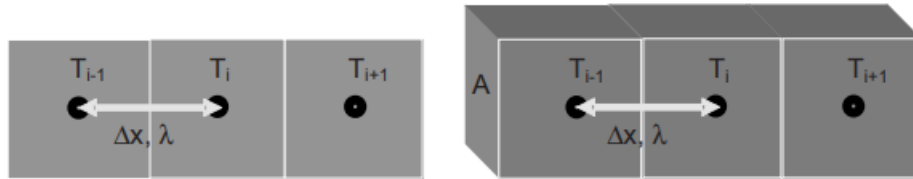
2.2.2.1 Přenos tepla mezi rozdílnými plochami nebo objemovými elementy

Pro jednoduchost uvažujeme pouze přenos tepla vedením. Je důležité znát hodnoty některých dalších parametrů, konkrétně viskozity a hustoty, které ovšem pro PCM při fázové

přeměně nejsou obvykle dostupné. Tepelný tok, ke kterému dochází vedením je popsán Fourierovým zákonem. Fourierův zákon pro jednodimenzionální vrstvu může být popsán jako

$$\frac{dq}{dt} = -A\lambda\nabla T, \quad (12)$$

kde $\frac{dq}{dt}$ značí tepelný tok, parametr A plochu, λ součinitel tepelné vodivosti a ∇T gradient teploty [1],[5].



Obr. 4: Objekt rozdělený do objemových elementů označených proměnnou i [1]

Pro snazší popis přenosu tepla je zkoumaný objekt rozdělen do menších objemových elementů o stejných rozměrech $\Delta V = \Delta xA$. Každý objemový element je označen proměnnou i . Fyzikální vlastnosti objemového elementu materiálu jsou reprezentovány uzlem, který se nachází uprostřed daného objemového elementu a je označen proměnnou i viz obrázky Obr. 4. Při přenosu tepla vedením je tepelnou vlastností uzlu teplota, tepelná kapacita a tepelná vodivost. Teplo ΔQ přenesené mezi dvěma objemovými elementy i a $i-1$ v časovém intervalu Δt je popsáno rovnicí

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -A\lambda \frac{T_i - T_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, \quad (13)$$

kde A je plocha mezi dvěma uzlovými body, přes kterou dochází k přenosu tepla, λ je tepelná vodivost materiálu, $T_i - T_{i-1}$ rozdíl teplot a $x_i - x_{i-1}$ vzdálenost mezi dvěma uzlovými body [1],[5].

2.2.2.2 Změna teploty v důsledku přenosu tepla

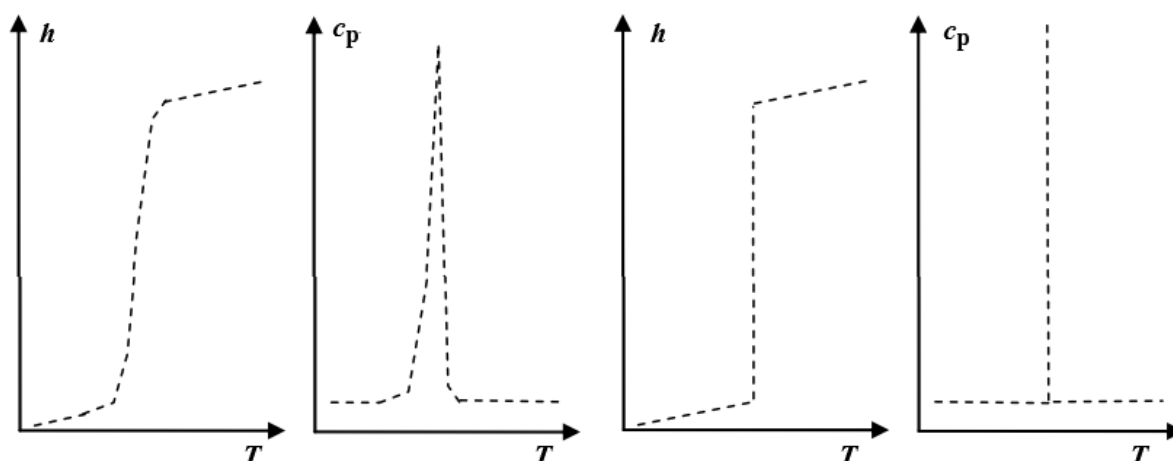
Množství tepla přenesené mezi dvěma uzlovými body v časovém intervalu Δt je

$$\Delta Q = -\Delta t A \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (14)$$

Prostřednictvím přenosu tepla dojde k teplotním změnám uzlových bodů. V tento moment je nezbytné zavést druhý index j pro časový interval Δt . V jednodimenzionálním modelu má každý objemový element další dva okolní. Teplo přenesené do objemového elementu i ze sousedních objemových elementů $i+1$ a $i-1$ v časovém intervalu j je potom

$$\Delta Q_{i,j} = \frac{\Delta t A \lambda}{\Delta x} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}). \quad (15)$$

Zároveň je bráno v potaz, že z uzlového bodu $i+1$ do uzlu i je teplo přenášeno v opačném směru než z uzlového bodu $i-1$, což je v rovnici (15) znázorněno změnou znaménka. Z informací o nárůstu či poklesu teploty v jednom časovém intervalu, lze vypočítat teplotní změny v následujícím časovém intervalu. Aby to bylo možné, je třeba zavést matematickou závislost mezi množstvím uloženého tepla a teplotou. Na Obr. 5 je vyjádřena kapacita uloženého tepla prostřednictvím závislostí měrné tepelné kapacity a měrné entalpie na teplotě při tání materiálu [1],[5].



Obr. 5: Množství uloženého tepla vyjádřené měrnou tepelnou kapacitou c_p a měrnou entalpií h v závislosti na teplotě – a) průběh tání typický pro většinu materiálů, b) tání typické pro čisté látky – upraveno z [1]

2.2.2.3 Popis teplotních změn uzlového bodu prostřednictvím měrné tepelné kapacity c_p

Prostřednictvím tepelné kapacity $C_p = \Delta V c_p$ uzlového bodu a jeho teploty v čase j lze vypočítat teplotu uzlového bodu za časový interval $j+1$ podle rovnice

$$\Delta Q_{i,j} = \Delta H_{i,j} = \Delta V c_{p,T_{i,j}} (T_{i,j+1} - T_{i,j}), \quad (16)$$

kde $c_{p,T_{i,j}}$ značí měrnou tepelnou kapacitu při teplotě $T_{i,j}$. Z rovnice (15) a (16) potom vychází

$$\Delta V c_{p,T_{i,j}} (T_{i,j+1} - T_{i,j}) = \frac{\Delta t A \lambda}{\Delta x} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}). \quad (17)$$

Změnu objemu ΔV lze v rovnici nahradit násobkem plochy a posunu fázového přechodu $A\Delta x$, čímž dostaneme vztah

$$c_{p,T_{i,j}} (T_{i,j+1} - T_{i,j}) = \frac{\Delta t \lambda}{\Delta x^2} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (18)$$

a po úpravách jeho formu

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \frac{\Delta t \lambda}{c_{p,T_{i,j}} \Delta x^2} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}). \quad (19)$$

Rovnice (19) umožňuje výpočet teploty objemového elementu i v čase $j+1$ z parametrů získaných v čase j . Provedením tohoto výpočtu pro každý objemový element získáme řešení časově závislého přenosu tepla vedením [1],[5].

Výpočet provedený výše zmíněným způsobem bývá označován jako *explicitní metoda*. Numericky stabilnější výpočet lze provést tzv. *implicitní metodou*, kdy jsou hodnoty pro nový časový krok $j+1$ všech objemových elementů vypočítány naráz. Tento výpočet je ovšem obtížnější implementovat [1],[5].

Výpočty pomocí numerických metody jsou ve srovnání s těmi analytickými mnohem výhodnější, jelikož umožňují výpočty i pro materiály se složitější geometrií a zároveň pro ně neplatí některá omezení analytických metod, jmenovitě ta, že je uchováváno pouze latentní teplo, že v čase $t = 0$ je všechen materiál v kapalném skupenství až do dosažení teploty fázové přeměny, a že teplota ve vzdálenosti $x = 0$, tj. na počátku, je v čase $t = 0$ rovna referenční teplotě T_0 . Tyto omezení lze u numerických metod snadno vyřešit použitím reálné měrné tepelné kapacity $c_{p,T}$ viz Obr. 5 a definováním závislosti teploty na čase pro rozhraní u tepelného výměníku [1],[5].

2.3 Materiály akumulující teplo na bázi fázové přeměny

Zkratka PCM z anglického Phase Change Materials označuje skupinu látek, které jsou v praxi používány pro svou schopnost uchovávat latentní teplo, tj. energii, kterou je nutno dodat pro dosažení fázové přeměny materiálu. Latentní teplo je nejefektivnější formou uchovávání tepelné energie. V porovnání s citelným teplem má větší objemovou tepelnou kapacitu při menším teplotním rozdílu mezi uchovávaným a uvolňovaným teplem. Výhodou je možnost neomezeného počtu opakování fázových přechodů. Existuje celá řada PCM materiálů lišících se svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, především širokou škálou teplot fázových přeměn, což umožňuje jejich praktické využití pro celou řadu aplikací. Používají se PCM materiály anorganického i organického charakteru. Mezi anorganické PCM patří například soli a jejich hydráty, kovy a eutektika. Typickými organickými PCM jsou parafínové vosky, mastné kyseliny, polyethylen glykol (PEG), cukerné alkoholy a estery. Výhodou organických PCM je variabilní teplota tání, chemická inertnost a absence fázové separace. Jsou netoxické, většinou nepodporují korozi a nedochází u nich k podchlazení [1],[2],[6],[7].

Typicky pro uchovávání latentního tepla je využíván fázový přechod z tuhého do kapalného skupenství. Oproti fázovému přechodu z kapalného do plynné fáze je výhodný díky malé změně objemu. Akumulace tepla při tomto fázovém přechodu je popsána rovnicí

$$\Delta Q = m \left[(T_{fp} - T_1) c_s + l + (T_2 - T_{fp}) c_l \right], \quad (20)$$

kde znak ΔQ označuje veličinu množství akumulovaného tepla v jednotkách joule (J), T_{fp} značí teplotu fázové přeměny v jednotkách kelvin (K), T_1 je počáteční teplota (K), T_2 je koncová teplota (K), c_s je měrná tepelná kapacita látky v pevném skupenství (J/kg/K), l je latentní teplo a c_l je měrná tepelná kapacita látky v kapalném skupenství (J/kg/K). Vzhledem k tomu, že při této fázové přeměně dochází pouze k minimálním změnám objemu, můžeme předpokládat rovnost mezi akumulovaným teplem a změnou entalpie ΔH (J) [1].

$$\Delta Q = \Delta H = m\Delta h \quad (21)$$

Kde Δh ve výše zmíněné rovnici značí změnu měrné entalpie (J/kg) a m hmotnost (kg). Vzhledem k praktickému využití PCM je vhodná co největší hodnota změny entalpie fázové přeměny. Ideální PCM nepodléhá podchlazení, je chemicky stabilní a bezpečný, recyklovatelný a cenově dostupný. Jedná se o materiály používané především ve stavebním průmyslu, ovšem uplatnění nachází i v jiných odvětvích, například v textilním průmyslu či při výrobě elektroniky [1],[2],[6],[7].

Nejčastěji je pro uchování tepelné energie využíváno již výše zmíněné citelné teplo. Jedním z nejvíce používaných médií pro tyto účely je voda. Pro mnohé praktické aplikace je atraktivnější využití latentního tepla. Metoda využívající latentního tepla umožňuje hustější uložení energie s menšími teplotními výkyvy, než je tomu u metody využívající citelného tepla. Při využití latentního tepla k uchovávání energie se ovšem setkáváme s řadou komplikací, které vychází z nízké hodnoty tepelné vodivosti těchto materiálů, mění se hustoty při fázových přeměnách, stability vlastností materiálu při cyklickém opakování fázových přeměn a někdy také s problémy spojenými se separací fází a podchlazením materiálů [2],[7].

PCM se vyznačují vysokou hodnotou latentního tepla a tepelné vodivosti. Jejich teplota tání by se měla nacházet v praktickém rozsahu použití, jejich tání by mělo probíhat kongruentně a s minimálním podchlazením. Další požadovanou vlastností je chemická stabilita, nízká cena, ideálně žádná toxicita a korozivita. Materiály studované pro tyto účely jsou především hydráty solí, parafínové vosky, mastné kyseliny a eutektika organického i anorganického původu [2],[7].

Klíčovým parametrem při výběru vhodného PCM pro praktické použití je jeho teplota tání. Materiály, které tají při teplotách nižších, než je 15 °C jsou využívány pro uchovávání chladu v klimatizačních zařízeních, zatímco materiály tající při teplotách vyšších, než je 90 °C se používají v absorpčních chladících zařízeních. Materiály tající v intervalu mezi těmito dvěma teplotami nachází své uplatnění v solárních ohřevech a aplikacích sloužících pro vyrovnávání tepelné zátěže a jsou to nejvíce prostudované PCM [2],[7].

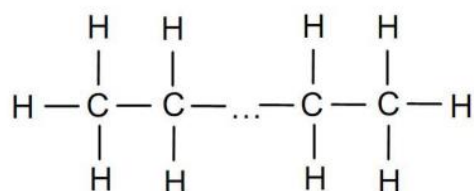
Komerčně dostupné parafínové vosky mají nízkou cenu, střední hodnotu hustoty akumulované tepelné energie (~200 kJ/kg nebo 150 MJ/m³) a široký rozsah teplot tání v závislosti na složení konkrétního výrobku. Při tuhnutí podléhají zanedbatelnému podchlazení a jsou chemicky inertní, stabilní a bez fázové separace. Jejich použití je ovšem limitováno nízkou hodnotou tepelné vodivosti, která se pohybuje kolem 0,2 W/m/K. K dosažení vyšší

hodnoty tepelné vodivosti se u parafinových vosků typicky používají kovová plniva, struktury z kovové matrice, lamelové trubice a hliníkové hobliny [2], [3]. Protože jsou čisté parafinové vosky velmi drahé, pro tyto účely se používají technické parafíny. Komerčně dostupné parafinové vosky s teplotou tání kolem 55 °C jsou nejvíce prostudovanými PCM vůbec [8], [7], [9], [10].

Mastné kyseliny (kaprová, laurová, palmitová a stearová) a jejich binární směsi se dle studií ukazují jako atraktivní materiály aplikace PCM v budovách. Rozsah jejich teplot tání je od 30 °C do 65 °C a rozsah latentního tepla fázové přeměny od 153 do 182 kJ/kg [2], [11].

2.4 Parafíny

Parafíny jsou alifatické nasycené uhlovodíky s lineárním nebo rozvětveným řetězcem (alkany). Jejich obecný vzorec je C_nH_{2n+2} . Na Obr. 6 je znázorněn strukturní vzorec vyšších lineárních alkanů. V praxi nachází využití především parafinové vosky. Jedná se o směsi různých uhlovodíků, především parafínů a cykloalkanů, které jsou za normálních podmínek v pevném skupenství [12],[13].



Obr. 6: Strukturní vzorec lineárních alkanů [1]

Zdrojem parafínů jsou přírodní látky, ale lze je připravit i synteticky. Parafíny vznikají jako vedlejší produkt při zpracovávání některých přírodních látek, například při destilaci ropy. Parafíny o nízké molekulové hmotnosti jsou součástí zemního plynu. Parafíny se střední a větší molekulovou hmotností jsou součástí ropy a ozokeritu. Průmyslově mohou být parafíny vyráběny z uhlí dobře známou Fischer-Tropschovou syntézou. Dalším zdrojem jsou dehtové produkty vznikající při suché destilaci hnědého uhlí a organických materiálů jako je dřevo, lignit, živcové břidlice, rybí lůj atd. [12],[13].

Ropa a produkty z ní obsahují celou řadu jednotlivých parafínů. Alkany s nejnižší molekulovou hmotností jsou za normálních podmínek v plynném skupenství, n-pentan je již v kapalném skupenství a n-hexadekan v pevném skupenství. V tabulce (Tabulka 1) jsou shrnuty fyzikální vlastnosti některých alkanů obsažených v ropě [12].

Ropné frakce s nízkou teplotou varu obsahují v závislosti na svém původu kromě alkanů i různé množství jiných uhlovodíků, konkrétně cykloalkanů a aromatických sloučenin. S rostoucí průměrnou molekulovou hmotností ropné frakce je její složení komplexnější. Frakce s vyšší teplotou varu obsahují větší množství cykloalkanů a aromatických sloučenin [12].

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti některých alkanů obsažených v ropě [12]

Složka	Vzorec	Molární hmotnost (g/mol)	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Hustota při 20 °C (kg/m ³)
Methan	CH ₄	16,04	-182,5	-161,6	0,424 ¹
Ethan	C ₂ H ₆	30,07	-183,3	-88,7	0,546 ¹
Propan	C ₃ H ₈	44,10	-187,7	-44,5	0,582 ¹
n-butan	C ₄ H ₁₀	58,12	-138,5	-0,5	0,602 ¹
n-pentan	C ₅ H ₁₂	72,15	-129,5	36,0	0,625
n-hexan	C ₆ H ₁₄	86,18	-94,0	69,0	0,659
n-hexadekan	C ₁₆ H ₃₄	226,45	18,0	287,0	0,774
n-oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	254,50	28,0	308,0	0,782
n-eikosan	C ₂₀ H ₄₂	282,55	36,5	205,0 ²	0,789
n-pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	352,69	53,5	259,0 ²	0,801
n-triakontan	C ₃₀ H ₆₂	422,82	66,0	304,0 ²	0,810

¹ při teplotě varu ² při tlaku 2,1 kPa

2.4.1 Klasifikace parafinových vosků

Parafinové vosky s makrokrystalickou strukturou jsou klasifikovány buď podle teploty tání nebo podle stupně rafinace. Podle teploty tání se parafinové vosky rozdělují na měkké parafinové vosky, které tají při teplotách nižších než 45 °C a tvrdé parafinové vosky, které mají teplotu tání mezi 45 a 60 °C. Podle stupně rafinace můžeme parafinové vosky rozdělit na technické, semi-rafinované a rafinované. Technická třída parafinových vosků obvykle obsahuje méně než 6 hm. % ropy a mají nahnědlou barvu. Semi-rafinované parafinové vosky obsahují maximálně 3 hm. % ropy a mají nažloutlou nebo bílou barvu. Rafinované parafinové vosky obsahují 0,4 až 0,8 hm. % ropy a jsou bezbarvé, bez zápachu a neobsahují látky, které jsou zdraví škodlivé [12].

Parafinové vosky se podle struktury dělí na makrokrystalické nebo mikrokrystalické. Krystalickou strukturu makrokrystalických parafinových vosků můžeme sledovat pouhým okem, ale pro studium mikrokrystalických parafinových vosků je nezbytné použití mikroskopu.

Přesto lze v některé literatuře nalézt, že parafínové vosky vyráběné z ropných zbytků jsou amorfni. Všechny parafínové vosky vyrobené z ropy mají při teplotách nižších, než je jejich teplota tání krystalickou strukturu. S rostoucí teplotou varu parafínového vosku klesá velikost krystalů. Mikrokrystalické parafínové vosky lze dále dělit na křehké, elastické a plastické [12].

Mikrokrystalické parafínové vosky mají oproti makrokrystalickým vyšší hodnotu molekulové hmotnosti, hustoty a indexu lomu. Pro zpracování i následné použití mikrokrystalických parafínových vosků je důležitou vlastností jejich schopnost uchovávat ve struktuře více ropy [12].

Makrokrystalický parafínový vosk se získává z lehkých parafínových ropných destilátů. Surovinou pro získání mikrokrystalického parafínového vosku je vazelína. Přecházením těchto produktů můžeme docílit změny barvy, zápachu a obsahu bi-, a tricyklických aromátů, ale žádných významných změn jejich charakteru. Tabulka 2 znázorňuje některé charakteristiky makrokrystalického a mikrokrystalického parafínového vosku a jejich mezistupně [12].

Tabulka 2: Některé charakteristické vlastnosti makrokrystalického a mikrokrystalického parafínového vosku a jejich intermediátu [12]

Veličina		Makrokrystalický	Intermediát	Mikrokrystalický		
				křehký	elastický	Plastický
Teplota tání (°C)		40-60	58-70	74-85	50-60	50-70
Viskozita při 100 °C (mm ² /s)		<5,5	5,5-10	>10	>10	>10

2.4.2 Chemické složení parafínů

Podle Etessama a Sawyera je vztah mezi teplotou tání a molekulovou hmotností n-alkanů popsán rovnicí

$$T_t = 415 \frac{M}{M + 95} - 273,15, \quad (22)$$

kde T_t značí teplotu tání (°C) a M molární hmotnost (g/mol) [8].

Kapalné parafíny mají poměrně jednoduché chemické složení a jsou složeny převážně z n-alkanů. Chemické složení makrokrystalických a mikrokrystalických parafínových vosků je mnohem složitější a liší se i v závislosti na původu zdroje, ze kterých jsou vyrobeny a podle výrobního procesu [12].

Dle spektroskopických měření jsou parafinové vosky tvořeny převážně nasycenými uhlovodíky. V případě makrokystalických parafinových vosků o nižší molární hmotnosti je obsah aromatických složek tak nízký, že nijak neovlivňují jejich vlastnosti. Parafinové vosky s C₁₆-C₃₀ uhlovodíky jsou tvořeny převážně n-alkany. Taktéž obsahují složky s aromatickými kruhy a koncovým větvením, ale pouze v malém množství. n-Alkany tvořící mikrokystalické parafinové vosky jsou především v rozsahu C₃₀-C₅₀. Kromě n-alkanů a isoalkanů obsahují parafinové vosky také nafteny, především alkyl-deriváty cyklopentanu a cyklohexanu. Podle původu ropy a míry její rafinaci mohou obsahovat menší či větší množství cyklických sirných či dusíkatých sloučenin [12].

Rozhodujícím faktorem určujícím vlastnosti parafinových vosků s nízkým obsahem ropy je distribuce n-, iso-, a cykloalkanů a jejich relativní poměr, jelikož jejich vlastnosti se liší. V tabulce (Tabulka 3) jsou znázorněny některé fyzikální vlastnosti n-alkanů a isoalkanů, které se vyskytují v makrokystalických parafinových voscích [12].

Tabulka 3: Fyzikální vlastnosti dvou n-alkanů a jejich větvených isomerů vyskytujících se v makrokystalických parafinových voscích [12]

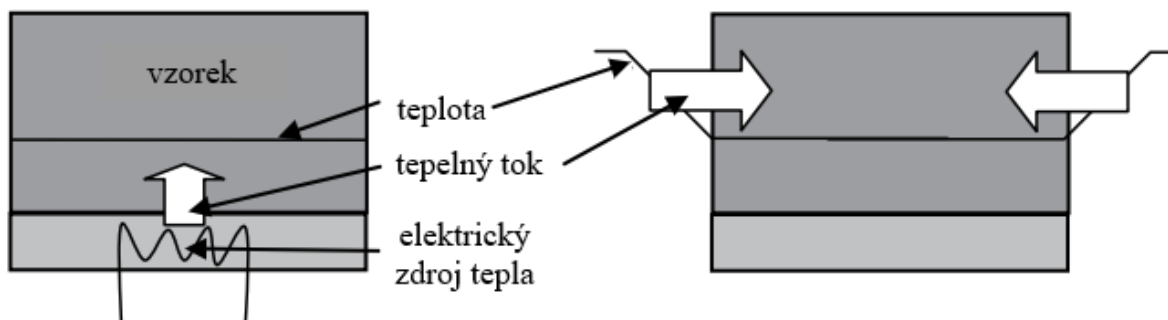
Alkan	Vzorec	Teplota varu při 0,5 kPa (°C)	Teplota tání (°C)	Hustota (kg/m ³)	Index lomu n_D^{80}
n-tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	208,6	50,7	0,7562	1,4205
2-methyltrikosan	C ₂₄ H ₅₀	205,0	37,6	0,7539	1,4201
2,2-dimethyl-n-dokosan	C ₂₄ H ₅₀	201,5	34,8	0,7536	1,4191
n-oktakosan	C ₂₈ H ₅₈	242,0	61,3	0,7639	1,4248
10-nonylnonadekan	C ₂₈ H ₅₈	228,3	-5,5	0,7650	1,4247

2.5 Metody studia fázové přeměny PCM

Znalost fyzikálních a technických vlastností používaných materiálů je základem pro vývoj a tvorbu produktů. Tato kapitola se věnuje metodám umožňujícím studium klíčových vlastností PCM.

2.5.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Jedná se o kalorimetrickou metodu, kdy zkoumanému a referenčnímu vzorku dodáváme nebo odebíráme teplo a snímáme jejich teplotní odezvy. Pomocí referenčního vzorku jsme z rozdílu signálu schopni určit množství akumulovaného tepla v PCM. Kalorimetry pro DSC nejčastěji pracují na dvou různých principech, které jsou znázorněny na Obr. 7 [1],[14].



Obr. 7: a) Adiabatický kalorimetr, b) Izotermní kalorimetr – upraveno z [1]

V adiabatickém kalorimetru je dodáván definovaný příkon, který je následně spotřebován ohřátím nebo ochlazením vzorků. Výstupem z měření jsou teplotní rozdíly před a po dodání energie vzorkům. V izotermních kalorimetrech je po celou dobu měření udržována konstantní teplota a uvolněné nebo spotřebované teplo je odváděno [1],[14].

2.5.2 Modelování tepelné historie

Modelování tepelné historie (*T*-history method) je vhodná metoda pro měření nehomogenních vzorků, jelikož umožňuje analýzu vzorků i o větší velikosti. Jedná se o jednoduchý a ekonomický způsob, jak určit množství akumulovaného tepla ve vzorku jako funkci teploty. Při ochlazování vzorku je zaznamenávána jeho teplotní historie. Jakákoliv změna termodynamických vlastností, která vede k uvolnění tepla se projeví na teplotní historii vzorku. Příkladem je uvolnění latentního tepla při tuhnutí, při němž je teplota vzorku ideálně konstantní. K určení množství vyměněného tepla je stejnému teplotnímu programu vystaven referenční vzorek. Zkoumaný vzorek a referenční vzorek o známých parametrech podléhají vlivu okolí. Je zaznamenávána jejich teplotní historie při chlazení od počáteční teploty po teplotu okolního prostředí. Porovnáním obou křivek, za předpokladu stejného přenosového koeficientu mezi zkoumaným vzorkem a okolím a referenčním vzorkem a okolím, můžeme určit množství akumulovaného tepla prostřednictvím známé tepelné kapacity referenčního materiálu. Akumulované teplo je určeno následující rovnicí

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_{th}}(T_{vzorek} - T_{okolí}) = -C_{vzorek} \frac{dT_{vzorek}}{dt} . \quad (23)$$

Pro výpočet tepelného toku musíme nejprve zjistit neznámý tepelný odpor R_{th} . K tomu je využít referenční vzorek o známé hodnotě tepelné kapacity

$$\dot{Q} = \frac{1}{R_{th}}(T_{reference} - T_{okolí}) = -C_{reference} \frac{dT_{reference}}{dt} . \quad (24)$$

Pokud má zkoumaný vzorek stejnou geometrii jako referenční vzorek a nachází se ve stejném prostředí, mají stejnou hodnotu tepelného odporu. Z teplotní historie a tepelné kapacity

referenčního vzorku lze vypočítat hodnotu tepelného odporu. Tepelnou kapacitu zkoumaného vzorku lze vypočítat z tepelné historie podle rovnice (23) [1],[15].

2.5.3 Směšovací kalorimetr

Směšovací kalorimetr je v praxi používán pro stanovení uvolněného tepla z materiálu. Vzorek a kapalný referenční vzorek o známé tepelné kapacitě jsou vloženy do adiabatického prostředí. Jako reference bývá obvykle používána voda, protože má známou hodnotu tepelné vodivosti a dobře přenáší teplo. Z počátku má vzorek a reference rozdílnou teplotu, ale po určitém čase je dosaženo teplotní rovnováhy. Na Obr. 8 je znázorněno schéma uložení vzorků ve směšovacím kalorimetru [1].



Obr. 8: Schéma interakce vzorků ve směšovacím kalorimetru – upraveno z [1]

Změnu entalpie vzorku mezi počáteční a konečnou teplotou experimentu lze vypočítat díky zákonu zachování energie. Změna entalpie je rovna tepelným změnám referenční kapaliny [1].

$$\Delta H_{\text{vzorek}} = H_{\text{vzorek}}(T_2) - H_{\text{vzorek}}(T_1) = m_{\text{reference}} \int_{T_1}^{T_2} c_{p,\text{reference}} dT \approx m_{\text{reference}} c_{p,\text{reference}} (T_1 - T_2) \quad (25)$$

2.5.4 Stanovení tepelné vodivosti PCM

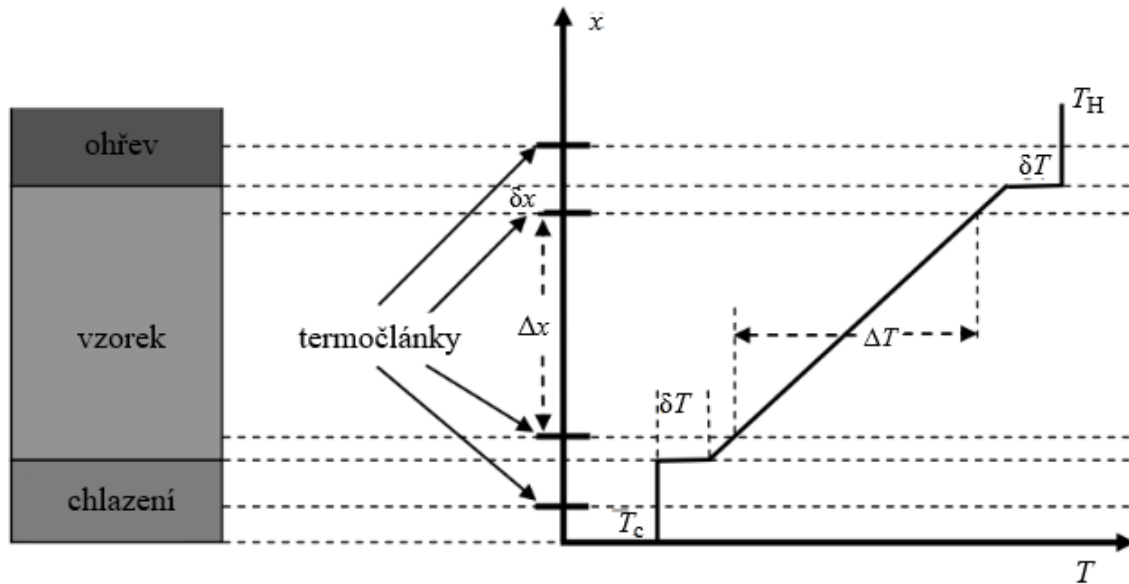
Tepelná vodivost je veličina, která vyjadřuje schopnost materiálu transportovat teplo a je definována Fourierovým zákonem (12). Tepelná vodivost pevných látek má obecně vyšší hodnotu než látek kapalných [1],[17].

2.5.4.1 Stacionární metody

Všechny stacionární metody jsou přímo založeny na Fourierově zákoně s pevným teplotním rozdílem v určitém časovém intervalu. Teplotní gradient z rovnice (12) může být potom nahrazen konečným rozdílem

$$\dot{Q} = A\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (26)$$

Tepelný tok a teplotní gradient jsou stacionární veličiny, což znamená, že jsou časově nezávislé. Aparatura pro stacionární stanovení tepelné kapacity je znázorněna na Obr. 9. Vzorek o známé velikosti je vložen mezi elektrický ohřivač a chladič, které jsou propojeny s termostatem. Na krajích vzorku je prostřednictvím termočlánků měřen rozdíl teplot. Kvůli tepelnému odporu materiálu na rozhraních s ohřivačem a chladičem jsou teploty pro výpočet teplotního gradientu měřeny uvnitř vzorku [1],[16],[17].



Obr. 9: Schéma aparatury pro stacionární stanovení tepelné kapacity – upraveno z [1]

Z rovnice

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{th}} = A\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (27)$$

je vyjádřena tepelná vodivost [1],[17].

$$\lambda = \frac{\dot{Q}_{\text{th}} \Delta x}{A \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{\text{cl}} \Delta x}{A \Delta T} \quad (28)$$

2.5.4.2 Dynamické metody

Dynamické metody se od těch statických liší tím, že se v čase mění teplota měření. Dynamický přenos tepla lze popsat modifikovaným Fourierovým zákonem. Tepelný tok objemovým elementem $A dx$ je roven časové změně akumulovaného tepla

$$\frac{dQ}{dt} = A\lambda \frac{dT}{dx} = A dx \rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

Separací proměnných a eliminací plochy a získáme tvar

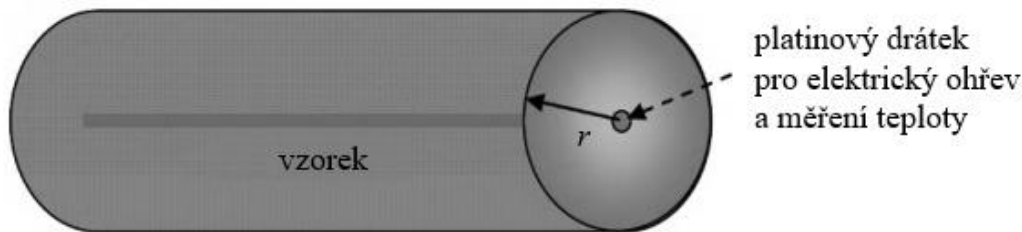
$$\lambda \frac{dT}{dx} = dx \rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (30)$$

a dalšími úpravami

$$\frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{d^2 T}{dx^2} = \alpha \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{dT}{dt}. \quad (31)$$

Výraz $\lambda/(\rho c_p)$ je roven hodnotě veličiny zvané tepelná difuzivita α . Vzhledem k tomu, že dynamické metody nevyžadují stálé podmínky, jsou většinou časově méně náročné. Přesto může jejich výrazný tepelný účinek v malém teplotním rozsahu činit komplikace [1],[17].

Nejvíce používanou dynamickou metodou je *hot-wire* metoda. Výhodou je její snadné použití, jak pro měření vlastností látek v pevném, tak v kapalném skupenství a velký rozsah měřitelné tepelné vodivosti od asi 0.03 do 30 W/m/K, čímž plně pokrývá rozsah tepelných vodivostí PCM materiálů v pevném i kapalném skupenství. Na obrázku (Obr. 10) je znázorněno schéma měření touto metodou [1],[17].



Obr. 10: Schéma aparatury pro měření hot-wire metodou – upraveno z [1]

Na počátku měření je vzorek ohřát na požadovanou teplotu. Pokud se jedná o izotermální materiál, platinový drát lokalizovaný uvnitř vzorku dodává konstantní tepelný tok dQ/dt . Teplo uvolněné platinovým drátem je radiálně vedeno materiálem vzorku. Tepelná vodivost a tepelná kapacita materiálu ovlivňují závislost změny teploty na čase kolem hlavní osy vzorku. Čím vyšší je hodnota tepelné vodivosti, tím je teplo odváděno rychleji, naopak čím vyšší je hodnota tepelné kapacity, tím je teplo odváděno pomaleji. Tato závislost je měřena samotným platinovým drátem, který funguje zároveň jako zdroj tepla a jako teplotní čidlo [1],[17].

K správnému vyhodnocení změřeného signálu je Fourierův zákon pro dynamický přenos tepla nutné řešit v cylindrických souřadnicích

$$\alpha \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) = \frac{dT}{dt}. \quad (32)$$

Při zanedbání okrajových efektů a kontaktního odporu mezi drátem a vzorkem je řešením následující rovnice

$$T(t) - T(t=0) = \frac{dQ/dt}{4\pi\lambda} \ln \left(\frac{4\alpha t}{r^2 \ln(0,5772)} \right). \quad (33)$$

Pokud počítáme rozdíl teplot mezi jinými časy, konstantu v přirozeném logaritmu můžeme eliminovat, čímž získáme výsledek

$$\Delta T(t) = \frac{dQ/dt}{4\pi\lambda} \Delta \ln(t). \quad (34)$$

Takto je tepelná vodivost vypočítána z nárůstu teploty ΔT v čase a tepelného toku dQ/dt [1],[17].

2.6 Využití a aplikace PCM

PCM se především používají k solárnímu ohřevu nebo chlazení, ale své uplatnění nachází i v mnohých dalších aplikacích, které budou probrány v následující kapitole.

2.6.1 Kontejnery pro převoz a skladování materiálů

Jedná se o jednu z prvních komerčních aplikací PCM vůbec. Regulace teploty je klíčová pro převoz a skladování jídla, krevních derivátů, léčiv a mnohých dalších materiálů. V mnohých situacích, například při převozu nákladním letadlem ovšem není připojení k elektrické síti, takže není možné využít elektrického chlazení či ohřevu. V těchto případech je použití PCM ideálním řešením [1].

Přepravní boxy s udržovanou stabilní teplotou mají celou řadu uplatnění, což vedlo několik firem k vývoji víceúčelových přepravních boxů, co nejsou přizpůsobeny žádné speciální aplikaci. Na trhu je dostupná řada přepravních boxů s tepelnou izolací a PCM moduly v různých velikostech. Příkladem je přepravní box s vakuovou izolací vyvinutý a prodáváný společností va-Q-tec AG. Testy bylo prokázáno, že díky PCM lze uvnitř boxu stabilně udržet teplotu -20 °C až po dobu čtyř dní při okolní teplotě $+30\text{ °C}$. Pro převoz farmaceutických produktů jsou obvykle potřebné teploty mezi $+2\text{ °C}$ a $+8\text{ °C}$ [1].

2.6.1.1 Kontejnery pro převoz potravin a nápojů

Jídla zajišťovaná cateringovými společnostmi jsou obvykle připravována na jiném místě, než kde jsou nakonec konzumována. Udržení stabilní teploty teplých a studených jídel a nápojů při jejich přepravě je další problematikou s potenciálem aplikace PCM. Příkladem je komerčně dostupný ohřívač pizzy vyráběný firmou Rubitherm Technologies GmbH. Jedná se o desku impregnovanou PCM. Hotová pizza je položena na tuto desku a zabalena pro převoz. Tento produkt zajišťuje, že teplota pizzy je udržena nad 65 °C třikrát delší dobu než bez něj, díky čemuž může být pizza doručena ještě teplá. Dalším takovýmto výrobkem jsou hliníkové desky plněné granulovaným materiálem Rubitherm GR opět od německé firmy Rubitherm Technologies GmbH sloužící pro udržení teploty jídla [1].

PCM materiály jsou aplikovány i v izotermální lahvi od francouzské firmy Sofrigam. Nádoba je schopna pojmout půl litru tekutiny. Lahev musí být před použitím vychlazená např. v lednici, aby došlo ke ztuhnutí PCM. Lahev je potom schopna udržet nápoj vychlazen na teplotu 13 °C až po dobu tří hodin při okolní teplotě 25 °C [1].

2.6.1.2 Medicínské aplikace

Lékařské produkty mají obvykle vysokou cenu a pro udržení jejich kvality je nutné je skladovat při správných teplotách. Požadované teploty se liší produkt od produktu, například krevní produkty nesmí zmrznout a stejně tak je nezbytné jejich teplotu udržovat pod určitou hodnotou, jinak se nevratně poškodí. Firma delta T Gesellschaft für Medizintechnik GmbH prodává cenově dostupný přepravní systém pro převoz krve, který je díky PCM schopen udržet krev v rozmezí mezi 2 °C a 10 °C až po dobu 12 hodin, a to bez přídavné techniky [1].

Dalším vhodným příkladem je švédská firma AB Aircontainer A.C., která vyrábí velmi dobře izolované přepravní kontejnery využívané při přepravě lékařských produktů dálkovými lety. Převážený materiál jsou schopny udržet při požadované teplotě desítky hodin [1].

2.6.1.3 Elektronika

Většina elektroniky funguje nejlépe ve vymezeném rozmezí teplot a velké výkyvy teplot mohou vést k jejímu poškození či zkrácení životnosti. Vhodným příkladem jsou baterie, u kterých při vystavení nízkým teplotám dochází k výraznému poklesu jejich výkonu, nebo dokonce k úplnému selhání funkčnosti při vysokých teplotách. Teplota baterie má zároveň vliv na její životnost. Použitím PCM můžeme zajistit poměrně konstantní teplotu. Na trhu je dostupný obal na baterie, který vznikl spoluprací firem TEAP, Power Conversion Products a MJM-Engineering. Obal obsahující sáčky s PCM je připevněn okolo baterie a minimalizuje účinek tepelných výkyvů [1].

2.6.2 Aplikace PCM pro větší teplotní komfort lidského organismu

Existuje celá řada firem zabývajících se vývojem produktů zajišťujících teplotní komfort lidského organismu. V následujících podkapitolách jsou některé z nich popsány.

2.6.2.1 Kapesní ohřívač

Kapesní ohřívače uvolňují teplo tehdy, když člověk, co je nosí, je vystaven nízkým teplotám. Je to jedna z mála praktických aplikací, která využívá podchlazení PCM. Nejprve je kapesní ohřívač ohřát tak, aby se PCM, co je uvnitř roztavil, čehož je dosaženo například ve vroucí vodě. Poté se materiál ochladí na okolní teplotu, ovšem bez toho, aby bylo uvolněno latentní teplo. Tohoto je dosaženo použitím hydrátů solí s aditivy, které podléhají stabilnímu podchlazení. Proto při ochlazení kapesního ohřívače na okolní teplotu použité PCM nekrytalizuje. Podchlazení je tak stabilní, že je kapesní ohřívač možné nosit v kapse několik dní bez toho, aby došlo k uvolnění latentního tepla. Kapesní ohřívač obsahuje integrované mechanické zařízení, které při potřebě uvolnění tepla docílí krystalizace PCM a uvolnění latentního tepla. Kapesní ohřívač je užitečný pro lidi, co vykonávají svou práci venku i při špatném počasí, například pro rybáře, myslivce, námořníky či členy horské služby [1].

2.6.2.2 PCM vesty

Firma Climator AB vyrábí chladicí vesty s makroenkapsulovaným PCM. Tato vesta slouží k ochlazení organismu při práci ve vysokých teplotách nebo při extrémní fyzické zátěži. Vesta

obsahuje přihrádky, do kterých se vkládají malé kusy PCM. Teplo je absorbováno hned od dosažení teploty tání, což je u tohoto PCM 28 °C. V závislosti na okolním prostředí může vesta chladit až po dobu tří hodin, čehož je dosaženo použitím velkého množství PCM až kolem 2,3 kg. Při správném rozložení může být tloušťka PCM vrstvy jen pár milimetrů. Tyto vesty používají především hasiči, kteří díky tomu mohou pracovat delší dobu poblíž ohně bez toho, aby u nich došlo k přehřátí organismu.

2.6.2.3 Oblečení

Mikroenkapsulované PCM může být i součástí různých druhů oděvu. Prodává se například spodní prádlo na bázi materiálů Outlast® Adaptive Comfort®, které snižuje pocení. Dalším příkladem je firma Colmar, která vyrábí lyžařskou bundu schoeler®-PCM™ zajišťující větší teplotní komfort. PCM se přidává například i do rukavic nebo vložek do bot. Firma Colortex GmbH vyvinula vložky do bot s PCM na bázi materiálu Rubitherm PK 31 s teplotou tání 31 °C [1].

2.6.2.4 Spací pytle

Dobrá teplotní regulace organismu je klíčová pro dosažení kvalitního spánku. Pro tyto účely může být opět výhodné PCM materiály, které teplotu regulují automaticky. Existují komerčně dostupné spací pytle i peřiny obsahující PCM [1].

2.6.3 Stavebnictví

Snaha použít PCM materiály ve stavebnictví sahá až do 30. let 20. století, kdy se M. Telkes zabýval jejich potenciálem ohřívat budovy prostřednictvím tepla ze slunečního záření, které materiál akumuloval. Využití PCM v této oblasti bylo ovšem téměř doposud ekonomicky nevýhodné. V posledních dvou desetiletích se díky rostoucím cenám energií situace změnila. Poptávka po energiích pro zajištění teplotního komfortu v budovách se navíc celosvětově zvýšila. Největší nárůst nastal pro spotřebu elektrické energie pro chlazení a klimatizování budov. Díky těmto trendům se PCM jeví jako vhodná ekonomicky dostupná alternativa [1].

PCM materiály mají velký potenciál zamezit teplotním výkyvům, a to především vysokým teplotám. V průběhu dne materiál akumuluje okolní teplo, které je v noci zpět uvolněno ventilací. Zpočátku byly tendence inkorporovat PCM do stavebních materiálů, jako je dřevo nebo sádra. Obvykle se jednalo o parafíny nebo mastné kyseliny nanášené impregnací. Tento postup ovšem vedl k vypařování PCM absorbovaného v pórech a kanálcích, takže se ukázal jako nevhodný. Vhodným náhradním řešením je enkapsulace. Je ovšem nutno podotknout, že stavební materiály jsou obvykle řezány a jsou do nich zatloukávány hřebíky nebo šrouby, což může vést k poškození kapslí a uvolnění PCM. Proto je ideálním řešením mikroenkapsulace. Další možností je tvorba kompozitu parafínu s polymerem, například HDPE [1].

2.6.3.1 Sádrokartonové desky s mikroenkapsulovaným parafínem

Sádrokartonové desky jsou ve velkém měřítku používány v lehkých konstrukcích. Začleněním PCM do sádrokartonové desky tak můžeme významně ovlivnit termoregulaci takovéto budovy. Z počátku byl parafín na desky aplikováno impregnací. Později přišly firmy Knauf a BASF s novým přístupem, a to s mikroenkapsulací parafínu dovnitř sádrokartonové desky. Tento postup se stal velmi populární, protože zajišťuje udržení všech potřebných vlastností produktu a jeho výroba je zároveň poměrně snadná. Vývoj tohoto materiálu byl proveden v rámci dvou výzkumných a vývojových projektů financovaných z prostředků německého Ministerstva hospodářství (BMWk) v letech 1998 až 2004. Sádrokartonové desky s mikroenkapsulovaným parafínem jsou dnes komerčně dostupné od firmy BTC Speciality Chemical Distribution GmbH, která je členem skupiny BASF a jsou prodávány pod názvem Micronal® PCM SmartBoard™. Deska z Micronalu o tloušťce 1,5 cm dokáže akumulovat stejně velké množství tepla jako betonová stěna o stejných rozměrech a tloušťce 9 cm a stěna z cihel o tloušťce 12 cm. Podle praktického použití a podmínek okolního prostředí může být zvolen mikroenkapsulovaný parafín s různou teplotou tání. Sádrokarton s PCM může být skladován a může s ním být manipulováno stejně jako s běžným sádrokartonem [1].

2.6.3.2 Omítky s mikroenkapsulovaným parafínem

Další možností, jak použít PCM jako stavební materiál je jeho integrace do omítky. Firmy Maxit a FHG-ISE vyvinuly omítku obsahující okolo 20 hm. % výše zmíněného materiálu Micronal® se schopností akumulovat 18 kJ/kg tepla v teplotním rozsahu 23 až 26 °C. Firma FHG-ISE provedla testy, které prokázaly, že omítka s mikroenkapsulovaným parafínem dokáže snížit teplotu stěn až o 4 °C. Omítka je od roku 2004 komerčně dostupná u firmy Maxit Deutschland GmbH pod obchodním názvem „Maxit Clima®“ [1].

2.6.3.3 Beton s mikroenkapsulovaným parafínem

Cebeza a kolektiv v roce 2007 publikovali výsledky experimentu, který zkoumal tepelné vlastnosti dvou reálných betonových budov, kdy jedna z nich v některých stěnách obsahovala PCM. Beton s mikroenkapsulovaným PCM byl použit v jižní a západní stěně a stropu testovací budovy. PCM materiál aplikovaný v tomto experimentu je opět Micronal® od firmy BASF s teplotou tání 26 °C a entalpií fázové přeměny 110 kJ/kg. Betonový panel s PCM obsahuje kolem 5 hm. % materiálu Micronal®. Jako reference byla hned vedle postavena stejně velká budova ze standardního betonu. Obě testovací budovy byly plně vybaveny zařízeními pro monitorování a vyhodnocení tepelných vlastností. Experiment proběhl v průběhu léta a podzimu roku 2005 a výsledky potvrdily očekávané vlastnosti. V průběhu dne byla díky PCM snížena teplota betonových stěn až o 4 °C. Mikroenkapsulovaný parafín tuhnul a tál v každém cyklu. Výsledky také ukázaly, že noční chlazení je nezbytné ke každodennímu provedení celého cyklu [1].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo připravit vhodný experiment a stanovit tepelné parametry vybraných vzorků PCM na bázi parafinových vosků v pevném a kapalném skupenství.

3.1 Použité materiály a měřící aparatura

3.1.1 Materiály

Experimenty byly provedeny se třemi komerčně dostupnými vzorky materiálu z řady Rubitherm[®] RT od firmy Rubitherm Technologies GmbH. Konkrétně se jednalo o materiály Rubitherm[®] RT18HC, Rubitherm[®] RT28HC a Rubitherm[®] RT35HC. Jedná se o materiály na bázi parafinových vosků. Tyto materiály jsou chemicky inertní, při fázových přeměnách se nepodchlazují a mají dlouhou životnost. Parafínové vosky mají schopnost akumulovat teplo fázové přeměny mezi pevným a kapalným skupenstvím. Při procesu tání akumulují při konstantní teplotě velké množství energie a při procesu tuhnutí naopak velké množství tepla uvolní. Materiály z řady Rubitherm[®] RT jsou dostupné v celé škále různých teplot tání, a to od -9 °C až po 100 °C . Pro tento experiment byly vybrány materiály s teplotami tání 18 °C , 28 °C a 35 °C , jak ostatně vychází z jejich názvu [20],[21],[22].

V tabulce (Tabulka 4) jsou shrnuty vybrané fyzikální vlastnosti materiálů Rubitherm[®] RT18HC, Rubitherm[®] RT28HC a Rubitherm[®] RT35HC.

Tabulka 4: Vybrané fyzikální vlastnosti vzorků RT18HC, RT28HC a RT35HC [20],[21],[22]

Veličina	Hodnota		
	RT18HC	RT28HC	RT35HC
Teplota tání (°C)	17 – 19	27 – 29	34 – 36
Kapacita akumulovaného tepla $\pm 7,5\%$ (kJ/kg)	260	250	240
Měrná tepelná kapacita (J/kg/K)	2000	2000	2000
Tepelná vodivost (W/m/K)	0,2	0,2	0,2
Hustota pevné fáze při 15 °C (kg/dm^3)	0,88	0,88	0,88
Hustota kapalné fáze při 15 °C (kg/dm^3)	0,77	0,77	0,77
Objemová roztažnost (%)	12,5	12,5	12
Teplota vzplanutí (°C)	135	165	177
Maximální pracovní teplota (°C)	50	50	70

3.1.2 Použité přístroje a zařízení

- zdroj napětí Agilent 6622A
- nanovoltmetr Agilent 34420A
- termostat Lauda-Brinkmann L001438 ECO Silver
- čtyřkanálový teploměr Extech SDL200
- termočlánky typu K (chromel/alumel)
- analytické váhy Sartorius, $d = 0,0001$ g
- DSC 250 Discovery (TA Instruments, USA)

3.1.2.1 Agilent 6622A

Jedná se o zdroj stejnosměrného napětí a proudu s výkonem až 80 W. Tento zdroj poskytuje stabilní výstupní napětí a proud a disponuje rozhraním GPIB (standard IEEE-488.2), které umožňuje propojení s počítačem a jeho programové řízení [23].

3.1.2.2 Agilent 34420A

Jedná se o vysoce výkonný digitální multimetr (nanovoltmetr a mikroohmmetr) určený pro měření slabých elektrických signálů o vysoké přesnosti. Multimetr umožňuje měření napětí s velmi nízkým šumem [24].

3.1.2.3 Lauda-Brinkmann L001438 ECO Silver

Tento termostat umožňuje udržovat konstantní teplotu v rozsahu od -25 °C až do 150 °C s přesností $\pm 0,01$ °C. Tato jednotka vyžaduje napájení 115 V/60 Hz a je chlazena vzduchem [25].

3.1.2.4 Extech SDL200

Jedná se o digitální čtyřkanálový teploměr měřící teplotu v rozsahu -200 °C až 1700 °C s přesností $\pm 0,1$ °C. Data jsou teploměrem zaznamenávána na SD kartu ve formátu Excel. Součástí teploměru jsou čtyři kanály pro termočlánky typu J, K, E, T, R a S a dva kanály s čidly PT100 [26].

3.1.2.5 Termočlánky typu K

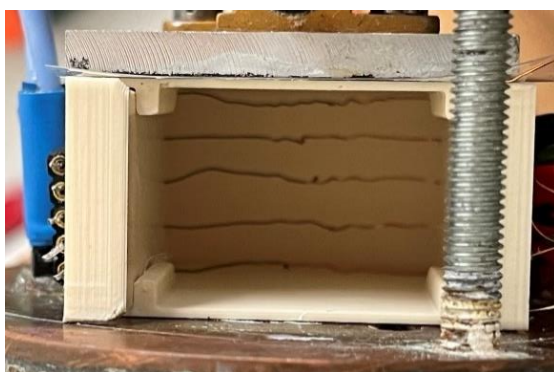
Jedná se o běžně používaný typ termočlánků sloužící pro měření teplot v rozsahu od -100 °C do 1100 °C se standardní přesností ± 1 °C. Jeho větve jsou tvořeny vodičem ze slitiny nikl-chrom (Chromel) a nikl-hliník (Alumel) [27].

3.1.2.6 DSC 250 Discovery (TA Instruments, USA)

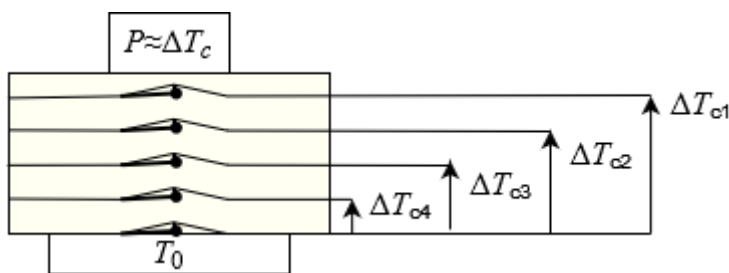
Tento diferenční skenovací kalorimetr umožňuje stanovení teploty a tepelného toku materiálu jako funkci času a teploty. Zároveň umožňuje stanovení kvalitativních a kvantitativních dat endotermických a exotermických procesů v materiálech způsobených fázovými změnami, tavením, oxidací a dalšími kinetickými a termodynamickými procesy. Toto zařízení pracuje v rozmezí teplot od -90 °C do 500 °C. Zařízení je v průběhu měření chlazeno chladičem RCS 90 [28].

3.1.3 Měřicí aparatura pro měření tranzientní metodou

Aparatura pro měření tepelných vlastností tranzientní metodou vychází z měřicího zařízení, se kterým jsem již pracovala v rámci mé bakalářské práce. Jedná se o „Thermophysical Transient Tester“ sloužící k měření přestupu tepla, který byl vyvinut na Fyzikálním ústavu Slovenské Akademie Věd [17]. Nevýhodou Thermophysical Transient Testeru je to, že lze použít jen pro měření vlastností vzorků v pevném skupenství. V rámci této práce jsme tuto aparaturu vylepšili přidáním měřicí komory vyrobené z kyseliny polymlčné (PLA), která byla vytištěna na 3D tiskárně Prusa i3MK3. Díky této komoře je možné realizovat měření jak s materiálem v kapalném, tak i v pevném skupenství. Dále jsme aparaturu inovovali přidáním pěti termočlánků typu K, které jsou upevněny uvnitř měřicí komory, a to tak, aby nebyly měřeny jen teplotní odezvy na krajních stranách vzorku, ale i v jeho profilu. Na obrázku (Obr. 11) je fotografie zapojené prázdné měřicí komory. Schéma na Obr. 12 znázorňuje rozložení termočlánků uvnitř měřicí komory.



Obr. 11: Prázdná měřicí komora (pohled shora)

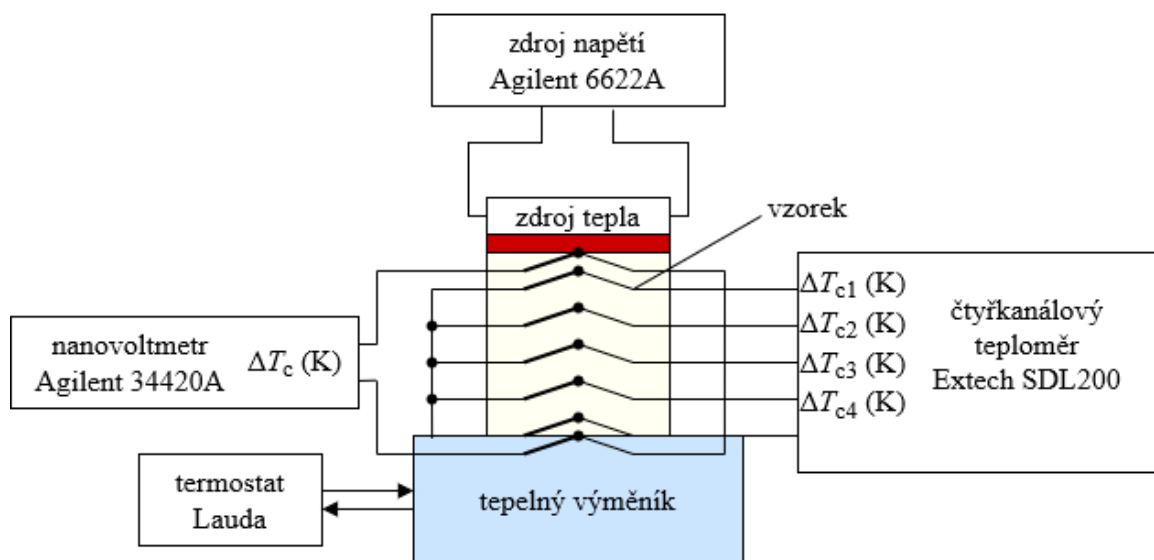


Obr. 12: Schéma znázorňující rozložení termočlánků uvnitř měřicí komory

Měřicí komora měla rozměry 4 cm × 4 cm × 2 cm. Dva termočlánky byly umístěny na stěně nádoby, a to tak, že jeden se nacházel na teplé a druhý na chladné straně. Pět termočlánků bylo umístěno uvnitř komory. Tyto termočlánky od sebe byly vzdáleny 5 mm.

Aparaturu tvořil elektrický obvod, který prostřednictvím rezistoru zahříval vzorek. Obvodem procházely pulzy elektrického proudu, které byly generovány zdrojem proudu Agilent 6622A. Termočlánky typu K uvnitř měřicí komory a dva termočlánky na vnějších okrajových stranách komory sloužily jako senzor. Změna napětí na dvou krajních

termočlancích byla měřena pomocí nanovoltmetru Agilent 34420A a následně pomocí kalibrační křivky přepočítána na rozdíl teplot. Teplotní odezvy na termočlancích uvnitř měřící komory byly měřeny čtyřkanálovým teploměrem Extech SDL200, což je další inovace původní aparatury. Referenční teplota byla udržována pomocí termostatu Lauda-Birkmann L001080 ECO Silver. Aparatura byla počítačově řízena a synchronizována. Na Obr. 13 je znázorněno schéma této aparatury.

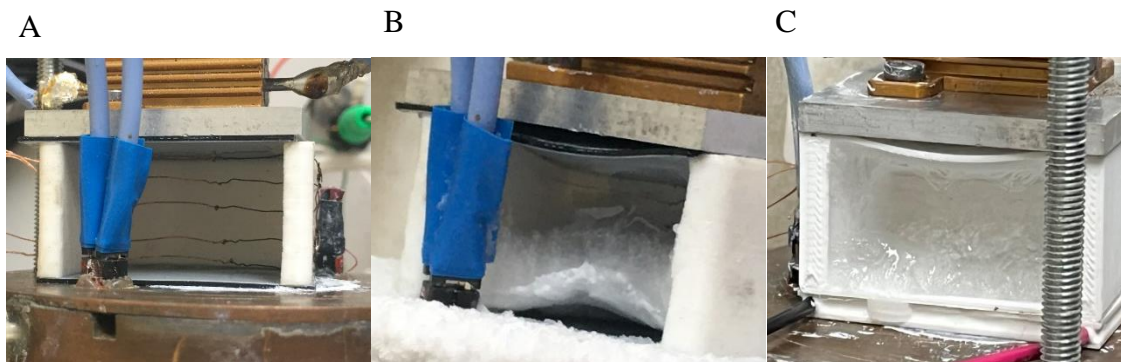


Obr. 13: Schéma aparatury pro tranzientní metodu měření

3.2 Realizace měření tranzientní metodou

Vytvoření výsledné aparatury předcházely dva neúspěšné pokusy. První verze aparatury se od té výsledné lišila jak použitou měřící komorou, tak měřením změny napětí mezi termočlánci pomocí nanovoltmetru, nikoliv čtyřkanálového teploměru. Na Obr. 14 A je fotografie prázdné komory. Původní měřící komora byla složena ze dvou kusů. Dno s kratšími krajními stěnami bylo vytištěno z PLA na 3D tiskárně Prusa i3MK3. Dvě další krajní stěny byly z tenkého plíšku, který byl k části z PLA přilepen lepidlem. Přes dobře tepelně vodivé stěny z plíšku docházelo k vedení tepla ze zdroje. Ukázalo se, že experimenty s touto komorou nelze provést, protože při prvním pokusu se vzorkem RT18HC došlo ke zkroucení stěn z plíšku a vytečení obsahu komory ven. Na obrázku Obr. 14 B je fotografie měřící komory při tání vzorku RT18HC v průběhu měření, na které lze sledovat zkroucení krajních plíšků. Fotografie zároveň zachycuje fázový přechod mezi pevnou fází (levá strana komory) a kapalnou fází (pravá strana komory).

Pro další experiment byla zhotovena zcela nová měřící komora. Komora z PLA byla jako jeden celek vytištěna na 3D tiskárně Prusa i3MK3. Při pokusu o provedení experimentu se ukázalo, že i tato komora je pro naše potřeby nevhodná. Vzorek v kapalném skupenství opět vytékal ven, tentokrát otvory, kterými byly vedeny termočlánci. Na Obr. 14 C je fotografie této měřící komory s tajícím vzorkem RT35HC při pokusu o realizaci experimentu.



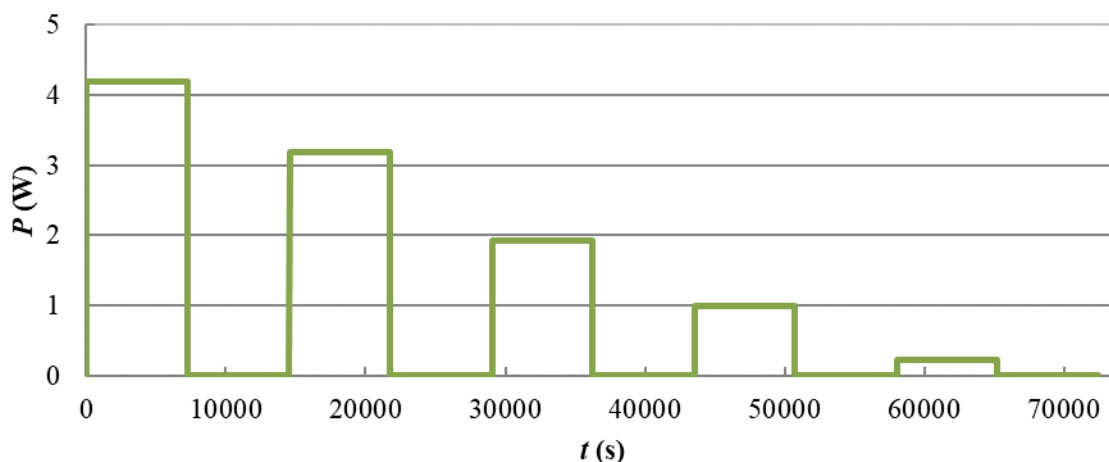
Obr. 14: A: První realizace měřicí komory, B: Měřicí komora při tání vzorku RT18HC v průběhu experimentu, C: druhá realizace měřicí komory s tuhoucím vzorkem RT35HC v průběhu experimentu (ve všech případech pohled shora)

Třetí realizace aparatury s novou měřicí komorou a čtyřkanalovým teploměrem, která byla popsána v kapitole 3.1.3 byla neúspěšnějším pokusem. Každý vzorek byl nejprve převeden do kapalného skupenství a následně injekční stříkačkou vpraven do měřicí komory. Tabulka 5 shrnuje navážky vzorků, které byly vpraveny do měřicí komory.

Tabulka 5: Navážka vzorků z PCM

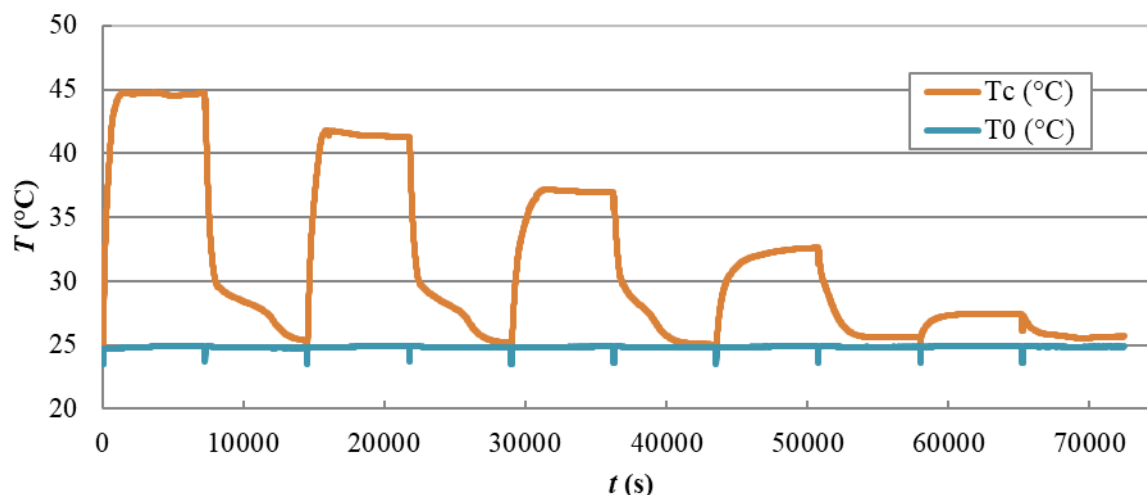
Vzorek	RT18HC	RT28HC	RT35HC
Hmotnost (g), pevná látka	25,33	25,39	25,45
Hmotnost (g), kapalina	22,02	22,09	22,17

Před začátkem každého měření byl vzorek v měřicí komoře pomocí termostatu ochlazen na referenční teplotu. Ta byla volena ideálně o 10 °C nižší než jeho teplota tání podle materiálového listu od výrobce, abychom docílili ztuhnutí vzorku v komoře. Měření tepelných vlastností probíhalo v pěti čtyřhodinových časových intervalech. Vzorek byl nejprve dvě hodiny ohříván a následně dvě hodiny chlazen. Příkon tepelného zdroje při jednotlivých intervalech byl 4,209 W; 3,203 W; 1,942 W; 1,003 W a 0,228 W. Na Obr. 15 je znázorněna závislost pulzů příkonu tepelného zdroje na čase. Při měření odezev vzorku Rubitherm® RT18HC byly pulzy příkonu tepelného zdroje pozměněny následujícím způsobem: 0,540 W; 0,990 W; 1,936 W; 3,195 W a 4,203 W.



Obr. 15: Pulzy příkonu ohřevu tepelného zdroje v závislosti na čase pro RT35HC a RT28HC

Výstupem z měření jsou rozdíly teplot ΔT mezi termočládky v profilu vzorku a referenčním termočládkem na chladném konci vzorku v závislosti na čase pro daný výkon ohřevu nebo chlazení. Na Obr. 16 je znázorněna grafická závislost teplotní odezvy celého systému (měřící cela a vzorek RT35HC) pro všechny intervaly ohřevu v závislosti na čase. Pro intervaly ohřevu má závislost typický průběh. U prvních tří intervalů chlazení je viditelný vliv fázové přeměny tuhnutí na průběh trendu. Pro srovnání je na obrázku znázorněna referenční teplota T_0 , tj. 25 °C. Z experimentálních dat byl stanoven součinitel tepelné vodivosti λ , měrná tepelná kapacita c_p a difuzní koeficient a materiálů v pevném a kapalném skupenství.



Obr. 16: Teplotní odezva znázorňující závislost teploty celého systému (měřící cela a vzorek z materiálu Rubitherm® RT35HC) na čase v porovnání s referenční teplotou T_0

3.3 Měření DSC

Na analytických vahách byla stanovena hmotnost obou testovaných vzorků. Váha vzorku RT35HC byla 7,7 mg. Váha vzorku RT28HC byla 7,9 mg. Oba vzorky byly umístěny v hermeticky uzavřených hliníkových pánvičkách.

Zařízení DSC 250 Discovery bylo nejprve kalibrováno. Jako standard pro kalibraci bylo zvoleno indium. Samotné měření výše zmíněných vzorků probíhalo podle následujícího programu v módu T1:

- Equilibrium 45 °C (1 min)
- Chlazení z 45 °C na 0 °C (rychlost chlazení 5 °C/min)
- Izotermický proces (1 min)
- Zahřívání z 0 °C na 50 °C (rychlost zahřívání 5 °C/min)

Měření probíhalo v atmosféře dusíku s průtokovou rychlostí 50 ml/min. Referenčním vzorkem byla v obou případech prázdná pánvička.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Touto diplomovou prací navazuji na mou bakalářskou práci „*Studium tepelných vlastností materiálů pro 3D tisk*“, kterou jsem obhájila na Fakultě chemické VUT v Brně v roce 2021 [29]. V rámci experimentální části mé bakalářské práce byl proveden experiment zkoumající vliv tloušťky vzorků z kyseliny polymléčné (PLA), materiálu používaného jako filament pro 3D tisk, na tepelné vlastnosti tohoto materiálu pomocí tranzientní metody. V rámci mé diplomové práce byla použitá tranzientní metoda inovována pro potřeby studia fázových přechodů materiálů akumulujících latentní teplo (PCM). Taktéž se od dob mé bakalářské práce změnil způsob vyhodnocení získaných dat. Vzhledem k tomu, že získané tranzientní odezvy z experimentu s PCM materiály jsou poměrně specifické, nový způsob vyhodnocení nejprve vysvětlím v kapitole 4.1 na výsledcích z měření tepelných vlastností PLA s různými druhy příměsí, která byla provedena v rámci experimentální části bakalářské práce „*Studium transportu tepla v objemových materiálech s elektricky vodivými příměsemi*“. Tuto práci v roce 2022 obhájil na Fakultě chemické VUT v Brně Bc. Jan Vacula. K vysvětlení způsobu vyhodnocení dat využiji výsledky měření tepelných vlastností vzorku z PLA bez příměsí [30].

4.1 Tranzientní odezvy vzorku PLA

V tabulce (Tabulka 6) je shrnuta charakteristika vzorku PLA bez příměsí. Jednalo se o válec o průměru 40 mm a výšce 20 mm, v jehož profilu byly vyvrtány tři otvory o průměru 1 mm od sebe vzdálené 5 mm, které sloužily k uložení termočlánků [30].

Tabulka 6: Charakteristika vzorku PLA bez příměsí [30]

	Hmotnost (g)	Hustota (kg/m ³)
PLA bez příměsí	29,91 ± 0,01	1190 ± 12,3

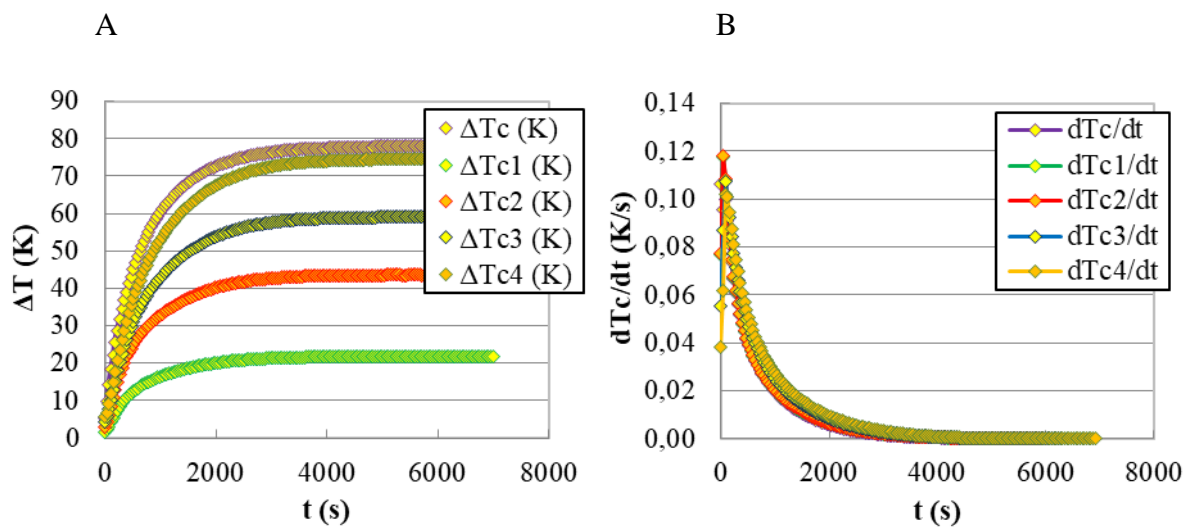
Vzorek byl vystaven definovanému teplotnímu programu s pěti pulzy dvouhodinového ohřevu a následného dvouhodinového chlazení vzorku. Tyto pulzy se lišily velikostí aplikovaného příkonu tepelného zdroje, který dosahoval hodnot 0,221 W; 0,992 W; 1,928 W; 3,185 W a 4,191 W. Celý experiment byl proveden v podmínkách vakua, aby bylo zabráněno případným tepelným ztrátám [30].

Obr. 17 A znázorňuje závislost rozdílu teplot na na čase při pulzu ohřevu s příkonem zdroje tepla 4,191 W. Z tohoto grafu je zřejmé, že s rostoucí vzdáleností mezi termočlánky v profilu vzorku rostla i velikost rozdílu teplot. V prvních 2000 s měření rozdíl teplot rychle vzrůstal, ale následně se hodnota této veličiny ustálila [30].

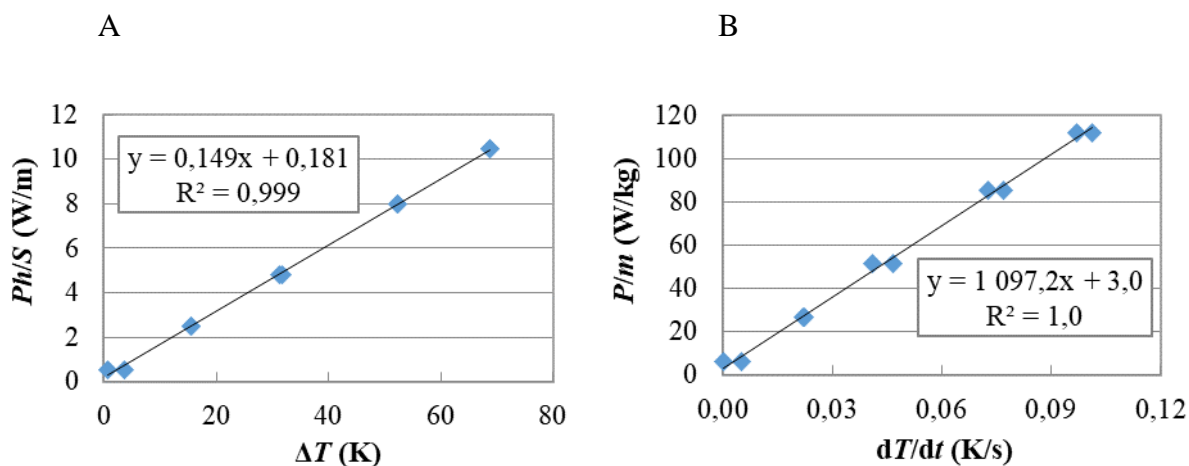
Ustálená hodnota rozdílu teploty ΔT je klíčová pro stanovení součinu tepelné vodivosti λ materiálu podle rovnice

$$\frac{Ph}{S} = \lambda\Delta T + \frac{P_0h}{S}, \quad (35)$$

kde P znázorňuje příkon zdroje ohřevu tepla, h tloušťku vzorku, S velikost ohřivané plochy vzorku a P_0 minimální příkon potřebný k průchodu tepla vzorkem. Podle této rovnice byla vynesena grafická závislost součinu příkonu zdroje ohřevu a vzdálenosti mezi termočlánky podděleného ohřivanou plochou vzorku Ph/S na průměrné hodnotě ustálené změny teploty ΔT mezi termočlánky, která je pro všechny pulzy ohřevu i chlazení vzorku znázorněna na Obr. 18 A. Tyto data byly proloženy lineární regresní přímkou, jejíž směrnice podle rovnice (35) odpovídá hodnotě součinitele tepelné vodivosti. Získaný součinitel tepelné vodivosti měl hodnotu 0,189 W/m/K, což odpovídá tabelovaným hodnotám pro PLA uvedeným v literatuře [30].



Obr. 17: A: Závislost rozdílu teplot mezi termočlánky na čase pro největší pulz ohřevu vzorku PLA bez příměsí, B: Závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase pro největší pulz ohřevu vzorku z PLA bez příměsí [30]



Obr. 18: A: Závislost Ph/S na ustálené hodnotě rozdílu teplot, B: Závislost P/m na maximu derivace rozdílu teplot podle času [30]

Na Obr. 17 B je znázorněna grafická závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase. Ze získaných dat vyplývá, že k nejrychlejšímu nárůstu teploty došlo hned na začátku měření. V prvních 100 s byla u všech termočlánků dosažena maximální hodnota této derivace. Po dosažení maxima hodnota klesala. Z hodnoty maxima derivace byla podle rovnice (36) vypočítána měrná tepelná kapacita c_p materiálu

$$\frac{P}{m} = c_p \frac{dT}{dt} + \frac{P_0}{m}, \quad (36)$$

kde P značí příkon zdroje tepla, m hmotnost měřeného vzorku, dT/dt derivaci rozdílu teplot podle času a P_0 minimální příkon zdroje tepla pro absorbování tepla do vzorku. Na obrázku (Obr. 18) B je znázorněna grafická závislost podílu příkonu zdroje ohřevu a hmotnosti vzorku P_0/m na aritmetickém průměru maximálních hodnot derivací rozdílu teplot podle času dT/dt všech pulzů ohřevu a chlazení. Tato data byla proložena lineární regresní přímkou a ze směrnice rovnice lineární regrese byla stanovena hodnota měrné tepelné kapacity. Výsledná měrná tepelná kapacita PLA je podle tohoto experimentu 1029,9 J/kg/K, což odpovídá tabelované hodnotě nalezené v literatuře [30].

Tabulka 7: Porovnání výsledků experimentu s tabelovanými hodnotami v literatuře [30]

	Výsledek experimentu	Tabelovaná hodnota
λ (W/m/K)	$0,189 \pm 0,009$	0,12
c_p (J/kg/K)	$1029,9 \pm 18,5$	1210

4.2 Vyhodnocení PCM

Následující řádky se již věnují vlastním výsledkům experimentů s vybranými materiály akumulujícími tepelnou energii fázových přeměn, tzv. latentní teplo.

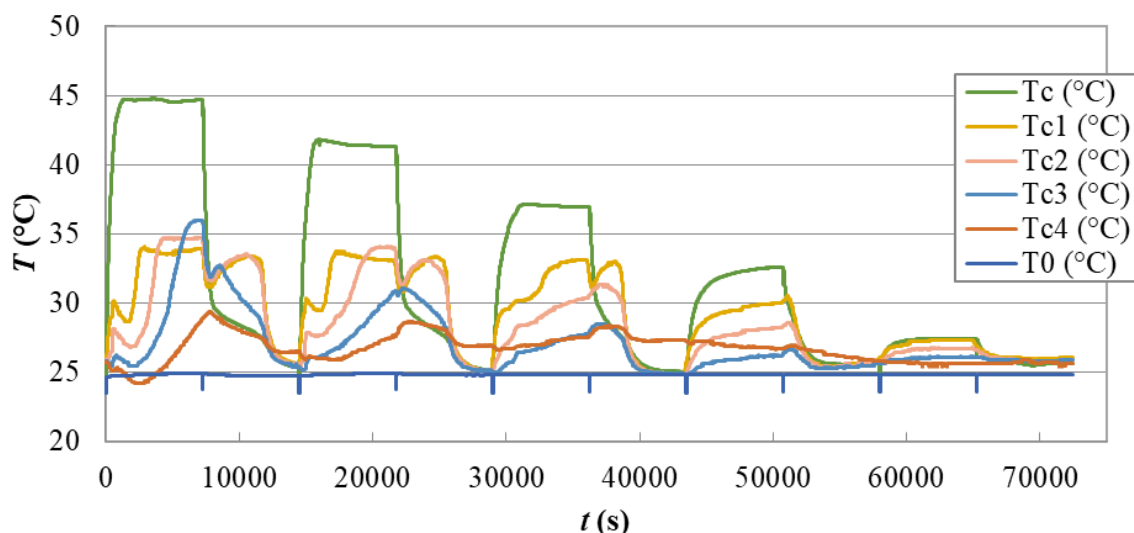
Na počátku magisterského studia jsem se podílela na tvorbě konferenčního příspěvku „Thermal Properties of MOC Composites with Polymer Shell Encapsulated Phase Change Material „Micronal“, který se zabývá studiem tepelných vlastností PCM materiálu „Micronal“ enkapsulovaného v kompozitu Sorelova cementu tranzientní metodou [31]. Micronal[®] je materiál akumulující latentní teplo fázové přeměny na bázi parafinových vosků. Jak pro pulzy ohřevu, tak chlazení, byla stanovena prakticky stejná hodnota součinitele tepelné vodivosti. Měrná tepelná kapacita stanovená tímto způsobem se pro pulzy ohřevu a chlazení naopak mírně liší. Pravděpodobně je tak, protože k jejímu stanovení byly použity tranzientní odezvy z počátku měření, které mohly být zatíženy chybou. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací materiálu Micronal[®] klesá součinitel tepelné vodivosti, a naopak roste hodnota měrné tepelné kapacity. Těchto vlastností materiálu lze využít ve stavebnictví k chlazení vnitřních prostor a k minimalizování teplotních výkyvů bez další spotřeby energie [31].

V rámci této diplomové práce navazují na výše zmíněný příspěvek. Byly provedeny měření tranzientních odezvy s materiály akumulujícími latentní teplo na bázi parafinových vosků řady Rubitherm[®] RT, jejichž vlastnosti jsou více specifikovány v experimentální části této práce. V této práci jsme se pokusili o studium vlastností tohoto materiálu použitím tranzientní metody jak v pevném a kapalném skupenství, tak při samotné fázové přeměně.

Každý vzorek byl vystaven definovanému teplotnímu programu pěti dvouhodinových cyklů ohřevu a dvouhodinových cyklů chlazení s různým příkonem zdroje tepelné energie dodávané vzorku. V průběhu teplotního programu byl měřen rozdíl teplot ΔT na termočláncích uložených v profilu vzorku. Ze získaných dat byly následně vyhodnoceny tepelné parametry zkoumaných materiálů. Experimenty byly úspěšně realizovány pouze se vzorky Rubitherm[®] RT35HC a Rubitherm[®] RT28HC. Vzorek Rubitherm[®] RT18HC byl proměřen, ale byla zvolena nevhodná referenční teplota a výsledky nebylo možné dostatečně přesně vyhodnotit.

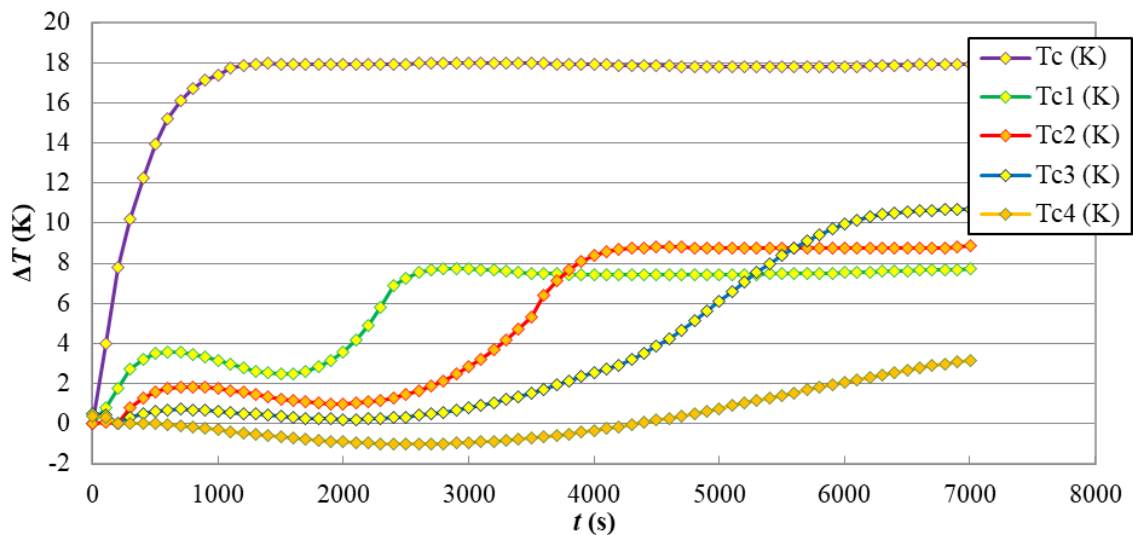
4.2.1 Materiál Rubitherm[®] RT35HC

Obr. 19 znázorňuje grafickou závislost teploty T na čase t v průběhu celého teplotního programu. Teplotní odezva T_0 značí referenční teplotu 25 °C, na kterou byl vzorek temperován před začátkem měření a jeho celém průběhu. Teplotní odezva T_c znázorňuje změnu teploty celého systému (měřící cela a studovaný materiál). Teplotní odezvy na termočláncích uložených v profilu vzorku jsou označeny jako T_{c1} až T_{c4} .

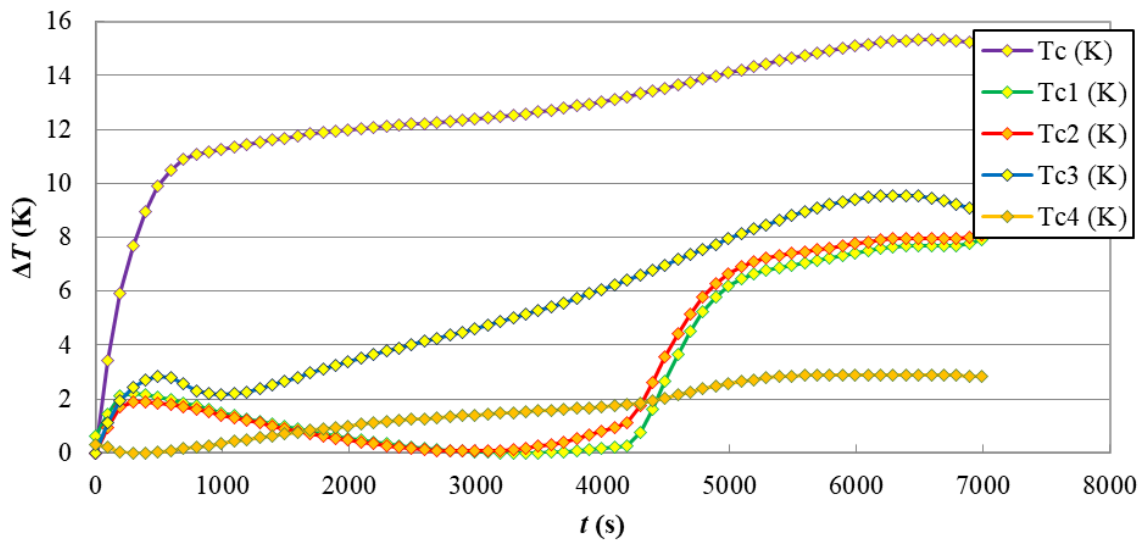


Obr. 19: Závislost teploty na čase v průběhu celého teplotního programu pro vzorek Rubitherm® RT35HC

Při ohřevu prvním pulzem o příkonu $P = 4,191$ W dochází postupně směrem od zdroje tepla ($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3} \rightarrow T_{c4}$) k přechodu z pevné do kapalné fáze, což se projeví postupným **snížováním teploty** (latentní teplo). Nejpozději tato změna nastane pro teplotu T_{c4} . Následně jsou již měřeny teplotní odezvy v kapalném stavu (citelné teplo), teplota T_{c4} již nedosáhla ustálené hodnoty. Při chlazení na referenční teplotu je proces opačný. Fázová přeměna se projeví postupným **zvýšením, resp. zpomalením poklesu teploty** (latentní teplo) opět v pořadí teplot ($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3} \rightarrow T_{c4}$). Pak následují teplotní odezvy v pevné fázi související s citelným teplem. Obdobná situace je i pro druhý a třetí pulz. Zde dochází pro teploty T_{c3} a T_{c4} pouze ke zpomalení ohřevu, resp. chlazení a následně k přechodu do kapalného, resp. tuhého stavu. Pro čtvrtý a pátý pulz již zůstává měřený PCM po celou dobu v tuhé fázi. Detailnější zobrazení prvního pulzu ohřevu je na Obr. 20, kde lze sledovat klesající rychlost ohřevu vzorku s rostoucí vzdáleností termočlánku od zdroje tepelné energie. Na Obr. 21 je detailnější zobrazení prvního pulzu chlazení. Z tohoto obrázku vyplývá, že k fázové přeměně tuhnutí došlo při vyšší teplotě a probíhala delší čas než fázová přeměna tání.



Obr. 20: Závislost změny teploty na čase pro první interval ohřevu pro vzorek Rubitherm[®] RT35HC

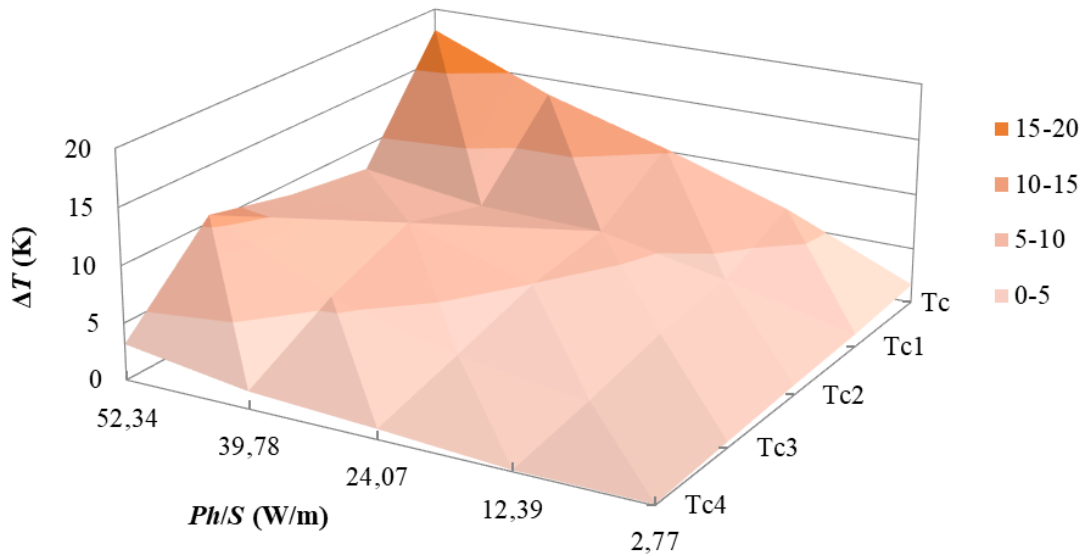


Obr. 21: Závislost změny teploty na čase pro první interval chlazení pro vzorek Rubitherm[®] RT35HC

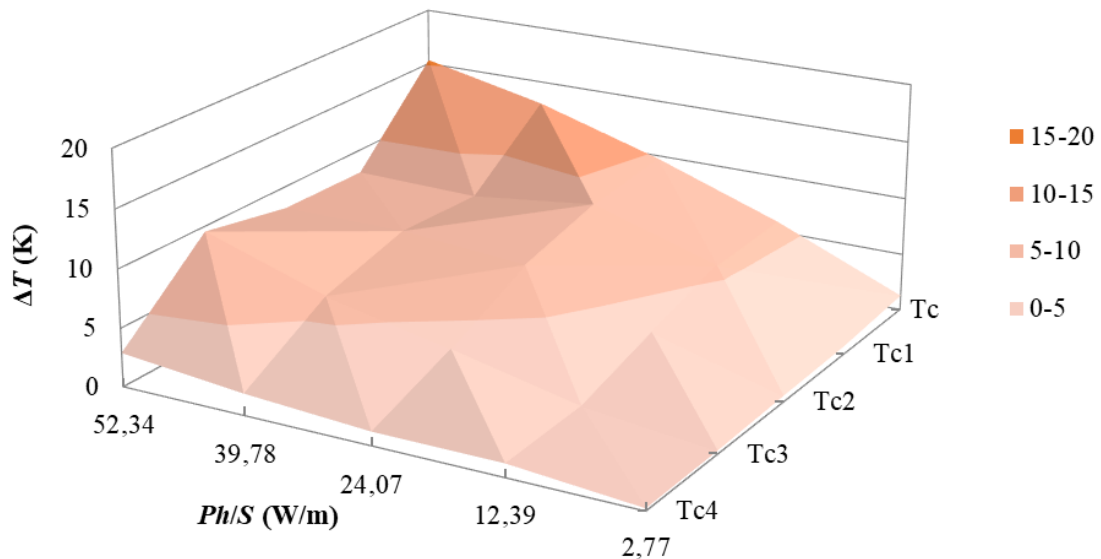
Součinitel tepelné vodivosti λ byl stanoven z ustálených hodnot rozdílu teplot podle rovnice (35). Vyjádřením grafické závislosti Ph/S na ustálené hodnotě rozdílu teplot ΔT a jejím proložením přímkou získáme rovnici přímky, jejíž směrnice a je shodná s hodnotou součinitele tepelné vodivosti. Absolutní člen b vyjadřuje minimální příkon zdroje ohřevu nezbytný k prostupu tepla do vzorku.

Na Obr. 22 je 3D graf znázorňující vztah Ph/S , ustáleného rozdílu teplot ΔT a polohy termočlánu v profilu vzorku pro všechny pulzy ohřevu. Můžeme sledovat, že s rostoucím příkonem ohřevu dodávaným do vzorku roste ustálená hodnota rozdílu teplot. Složitější je ovšem vztah ustáleného rozdílu teplot a polohy termočlánu. Například při největším příkonu ohřevu rozdíl teplot s rostoucí vzdáleností termočlánu roste ve směru od zdroje ohřevu

($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3}$). U T_{c4} je následně viditelný pokles této hodnoty. Snížení ustálené hodnoty rozdílu teplot v blízkosti zdroje ohřevu pro velké příkony ohřevu souvisí se změnou fáze z pevné na kapalnou. Obdobný graf pro všechny pulzy chlazení je znázorněn na Obr. 23. Z tohoto obrázku lze vyvodit podobné závěry.

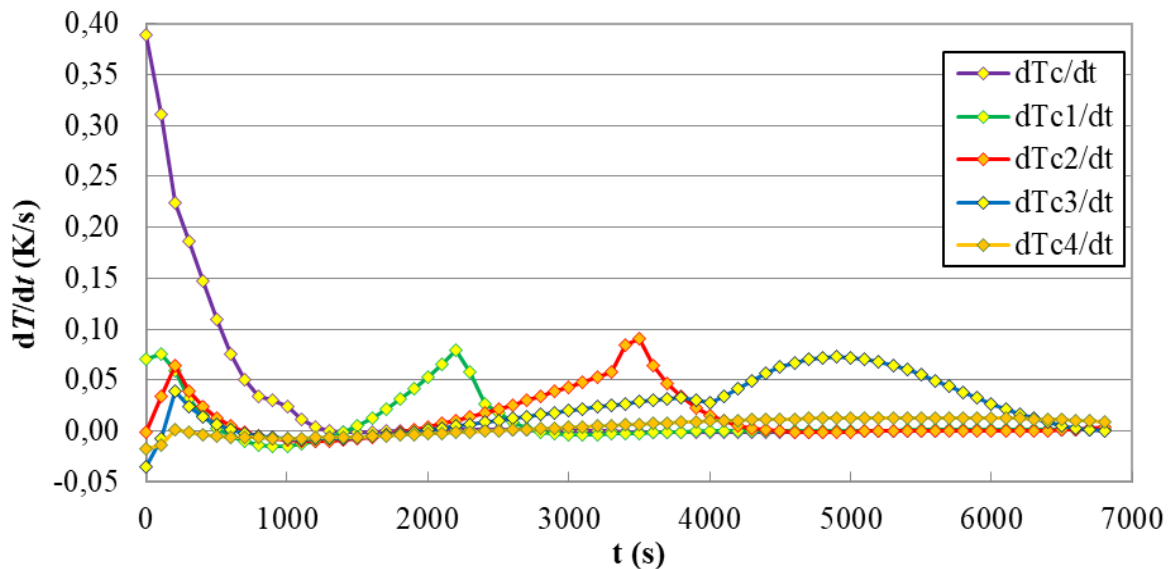


Obr. 22: 3D graf znázorňující vztah ustáleného rozdílu teplot, Ph/S a polohy termočládku v profilu vzorku pro pulzy ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT35HC

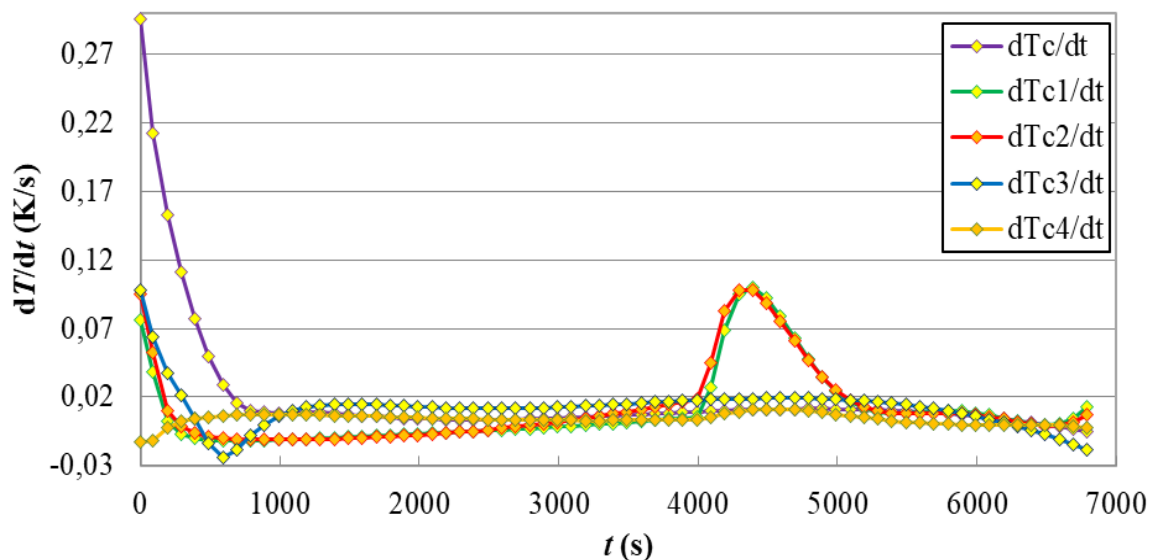


Obr. 23: 3D graf znázorňující vztah ustáleného rozdílu teplot, Ph/S a polohy termočládku v profilu vzorku pro pulzy chlazení pro vzorek Rubitherm® RT35HC

Průběh derivace rozdílu teplot podle času dT/dt pro interval ohřevu s příkonem zdroje tepla $P = 4,191 \text{ W}$ v závislosti na čase t je zobrazen na Obr. 24. Maximální hodnoty derivací odpovídají inflexním bodům závislosti rozdílu teplot na čase. V daný moment je vzorek ohříván největší rychlostí. Vzhledem k probíhající fázové přeměně z pevné fáze na kapalnou pozorujeme u křivek dT_{c1}/dt , dT_{c2}/dt a dT_{c3}/dt dvě lokální maxima. Obdobná závislost pro první interval chlazení je znázorněna na Obr. 25.



Obr. 24: Derivace rozdílu teplot podle času na čase pro první interval ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT35HC

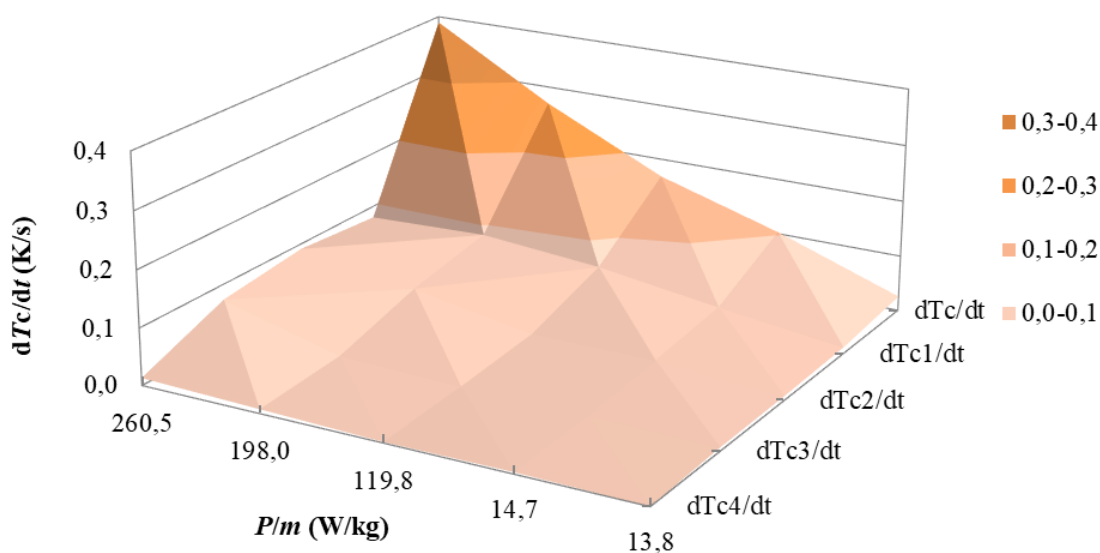


Obr. 25: Derivace rozdílu teplot podle času na čase pro první interval chlazení pro vzorek Rubitherm® RT35HC

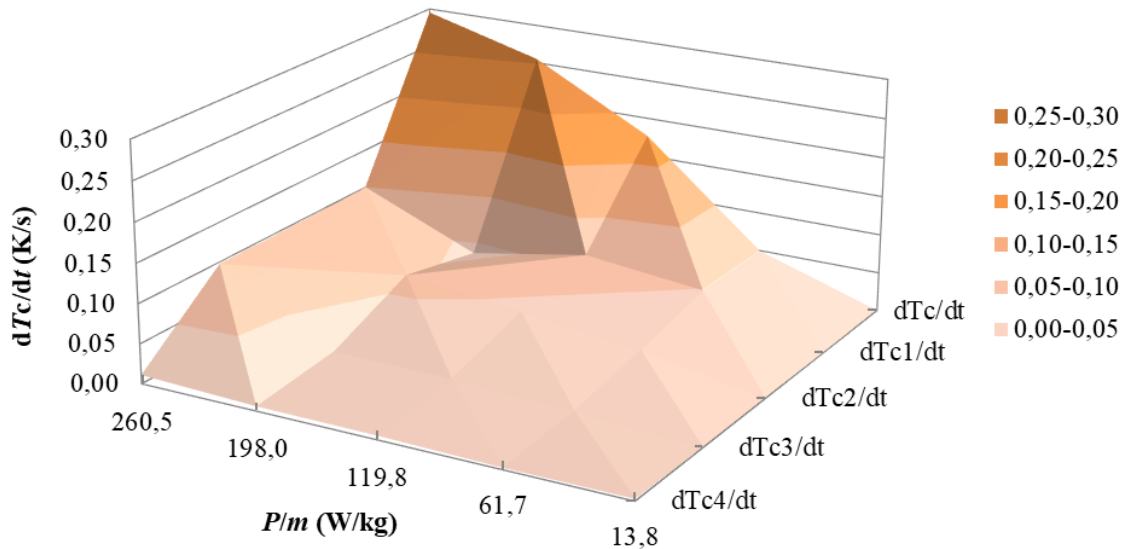
Měrná tepelná kapacita byla stanovena podle rovnice (36). Při výpočtu měrné tepelné kapacity vycházíme z maximálních hodnot derivací dT/dt , kterým je měrná tepelná kapacita nepřímo úměrná. Pokud při daném pulzu ohřevu, resp. chlazení došlo k fázové přeměně, průběh derivace dosahuje dvou maxim. První maximum derivace na Obr. 24 je nepřímo úměrné měrné tepelné kapacitě pro pevnou fázi. Druhé maximum je nepřímo úměrné této veličině pro kapalnou fázi. Analogicky první maximum derivace na Obr. 25 je nepřímo úměrné měrné tepelné kapacitě pro kapalnou fázi. Druhé maximum je nepřímo úměrné této veličině pro pevnou fázi.

Vyjádřením grafické závislosti P/m na maximálních hodnotách derivací dT/dt byly získány závislosti, jejichž směrnice se shodují s hodnotami měrné tepelné kapacity.

Obr. 26 znázorňuje trojrozměrný graf popisující vztah P/m , maxima derivací a polohy termočlánku v profilu vzorku pro pulzy ohřevu. Čím větší tepelná energie je do vzorku dodávána, tj. čím větší je příkon zdroje ohřevu, tím větší je maximální hodnota derivace. Obdobný graf pro pulzy chlazení je znázorněn na Obr. 27.

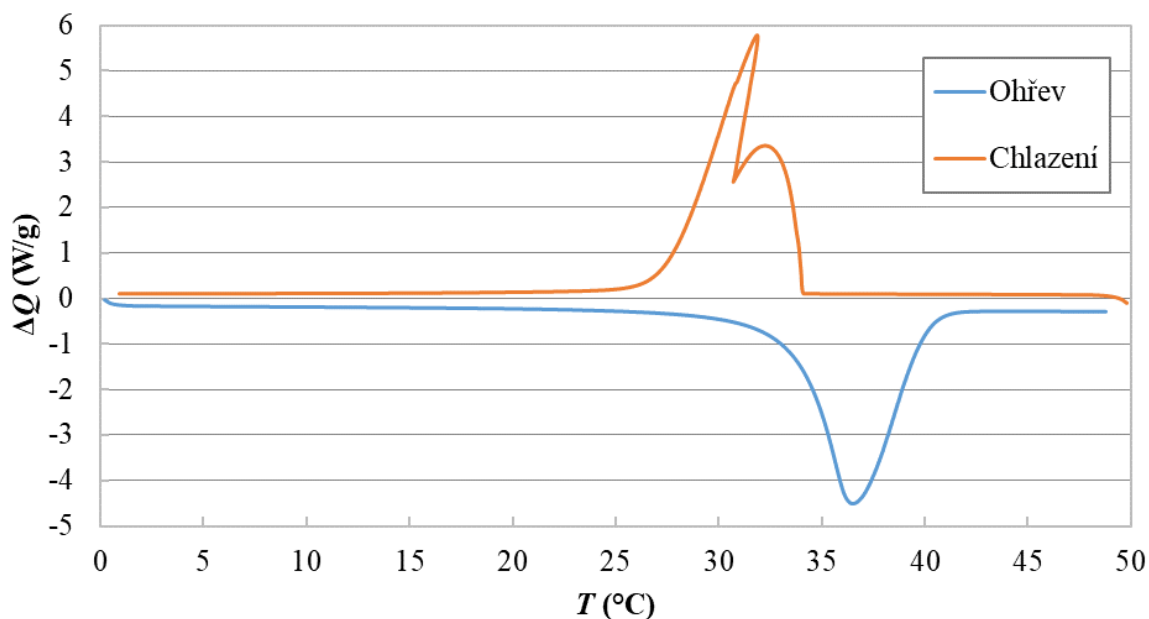


Obr. 26: 3D graf znázorňující vztah derivace rozdílu teplot podle času, P/m a polohy termočlánku v profilu vzorku pro všechny pulzy ohřevu pro vzorek Rubitherm[®] RT35HC



Obr. 27: 3D graf znázorňující vztah derivace rozdílu teplot podle času, P/m a polohy termočlánku v profilu vzorku pro všechny pulzy chlazení pro vzorek Rubitherm® RT35HC

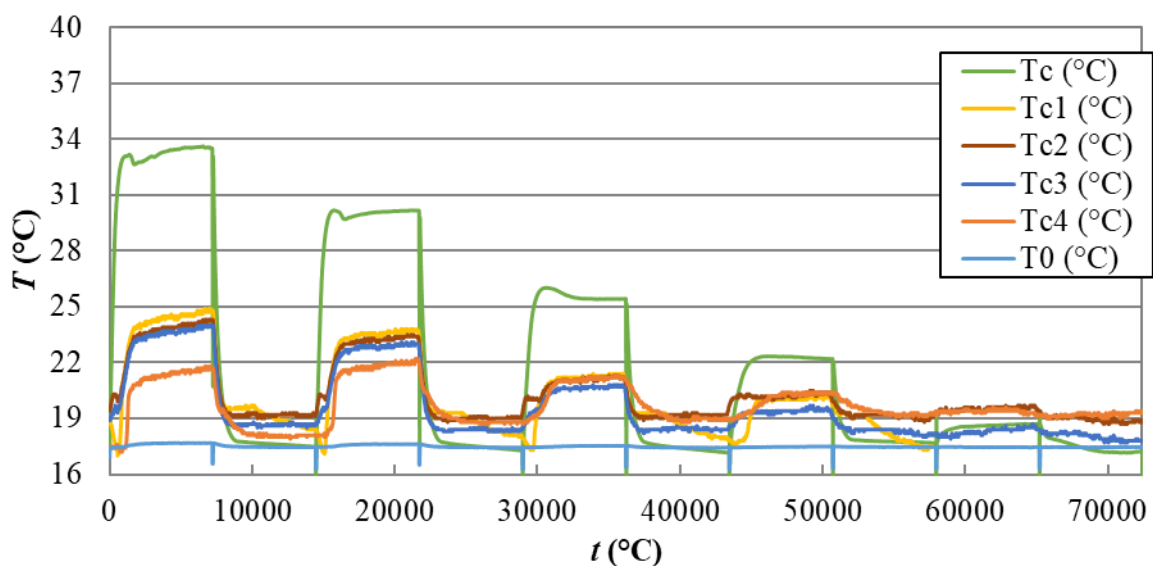
Následně byl vzorek analyzován pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Obr. 28 znázorňuje závislost normalizovaného tepelného toku ΔQ na čase t . Nejprve byl vzorek roztaven při teplotě 50 °C a poté rychlostí 5 °C/min ochlazován z 50 °C na 0 °C. V průběhu chlazení můžeme sledovat dva exotermní píky při 31,86 °C a 32,28 °C, které souvisí s fázovou přeměnou tuhnutí [31]. Normalizovaná hodnota změny entalpie ΔH tohoto píku je 222,19 J/g. Poté byl vzorek zahříván z 0 °C na 50 °C. V průběhu ohřevu byl pozorován pouze jeden endotermní pík při teplotě 36,51 °C, který souvisí s fázovou přeměnou tání. Z plochy píku byla stanovena normalizovaná změna entalpie ΔH rovna 213,46 J/g. Z tohoto měření vyplývá, že k tání tohoto materiálu dochází při vyšší teplotě než k jeho tuhnutí a ΔH se mohou lišit až o 20 % podle rychlosti podchlazení vzorku. Hodnoty těchto veličin jsou srovnatelné s příslušnými hodnotami v materiálovém listu výrobce [20],[33].



Obr. 28: Závislost normalizovaného tepelného toku na teplotě v průběhu teplotního programu DSC pro vzorek Rubitherm® RT35HC

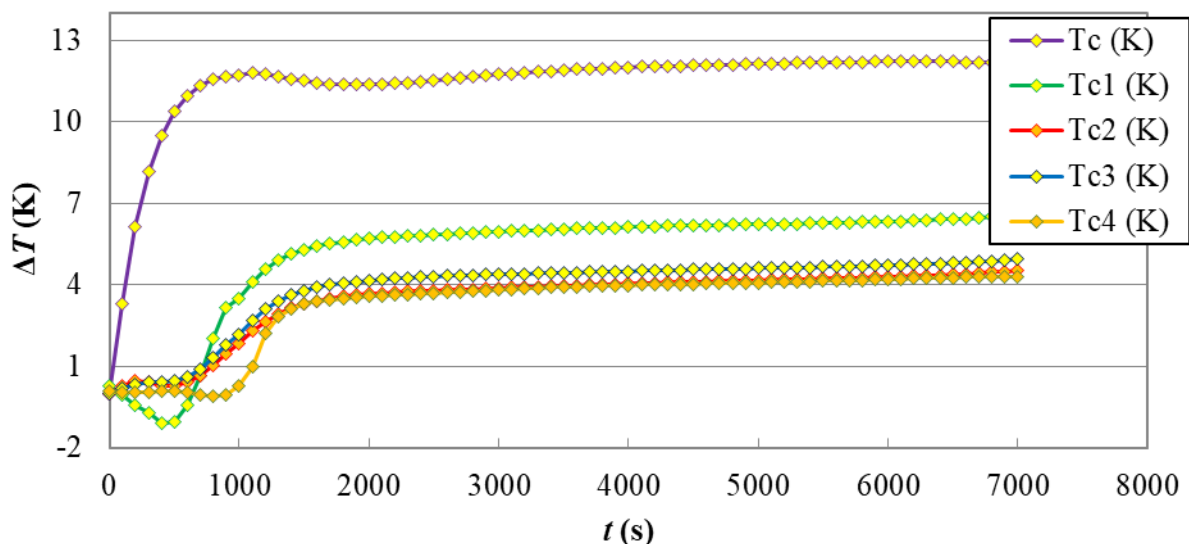
4.2.2 Materiál Rubitherm® RT28HC

Obr. 29 znázorňuje závislost teploty T na jednotlivých termočláncích na čase t v průběhu celého teplotního programu. Teplotní odezva T_0 značí referenční teplotu, která byla po celou dobu měření udržována na hodnotě 18 °C. Teplotní odezva T_c znázorňuje změnu teploty celého systému (měřící cela a studovaný materiál). Průběh této křivky byl při prvních třech intervalech ohřevu ovlivněn fázovým přechodem tání. Teplotní odezvy na termočláncích uložených v profilu vzorku jsou označeny jako T_{c1} až T_{c4} . V průběhu prvních tří intervalů ohřevu, resp. chlazení došlo v celé tloušťce vzorku k fázové přeměně tání, resp. tuhnutí. Při čtvrtém intervalu ohřevu došlo k fázovému přechodu jen na termočláncu v přímé blízkosti zdroje tepelné energie, tj. T_{c1} . Při posledním pulzu ohřevu, resp. chlazení zůstal vzorek v pevném skupenství.

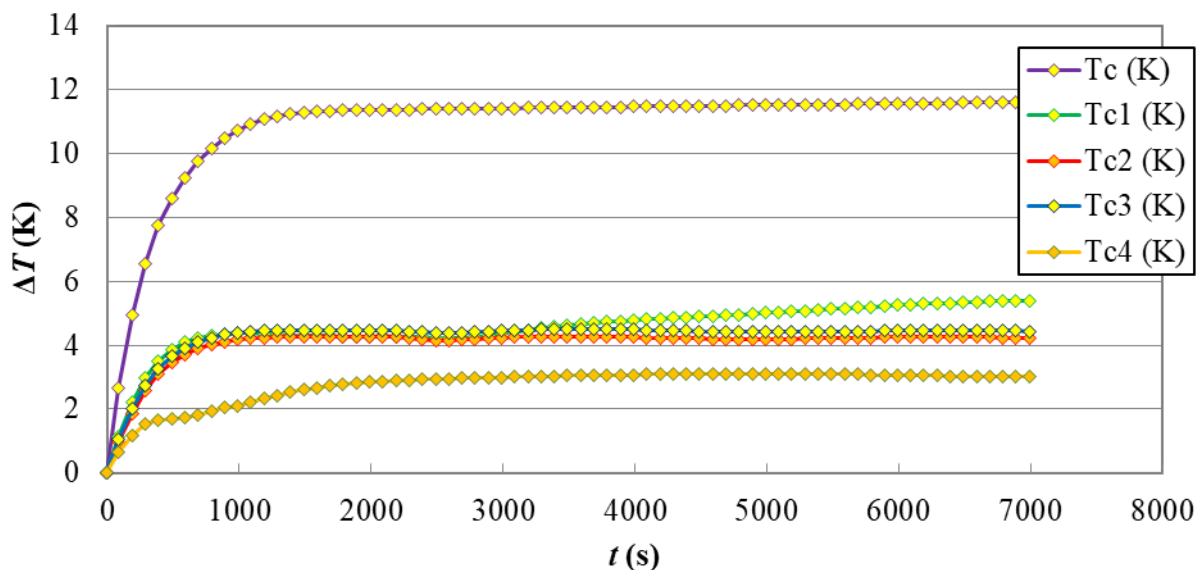


Obr. 29: Závislost teploty na čase pro celý teplotní program pro vzorek Rubitherm® RT28HC

Podrobnější průběh prvního pulzu ohřevu s příkonem $P = 4,191$ W je znázorněn na Obr. 30. Ve směru od zdroje tepla postupně dochází k přechodu z pevné do kapalné fáze ($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3} \rightarrow T_{c4}$), což se projeví postupným snižováním teploty (latentní teplo). U termočlánků T_{c2} až T_{c4} je v tomto případě pokles velmi mírný. Následně jsou zaznamenány teplotní odezvy v kapalném stavu (citelné teplo). Obr. 31 znázorňuje následující proces chlazení na referenční teplotu. Fázová přeměna se projeví postupným zvýšením, resp. zpomalením poklesu teploty (latentní teplo). Podle průběhu křivky lze předpokládat, že nedošlo k úplnému ztuhnutí vzorku. Měření by bylo vhodné opakovat při nižší referenční teplotě.



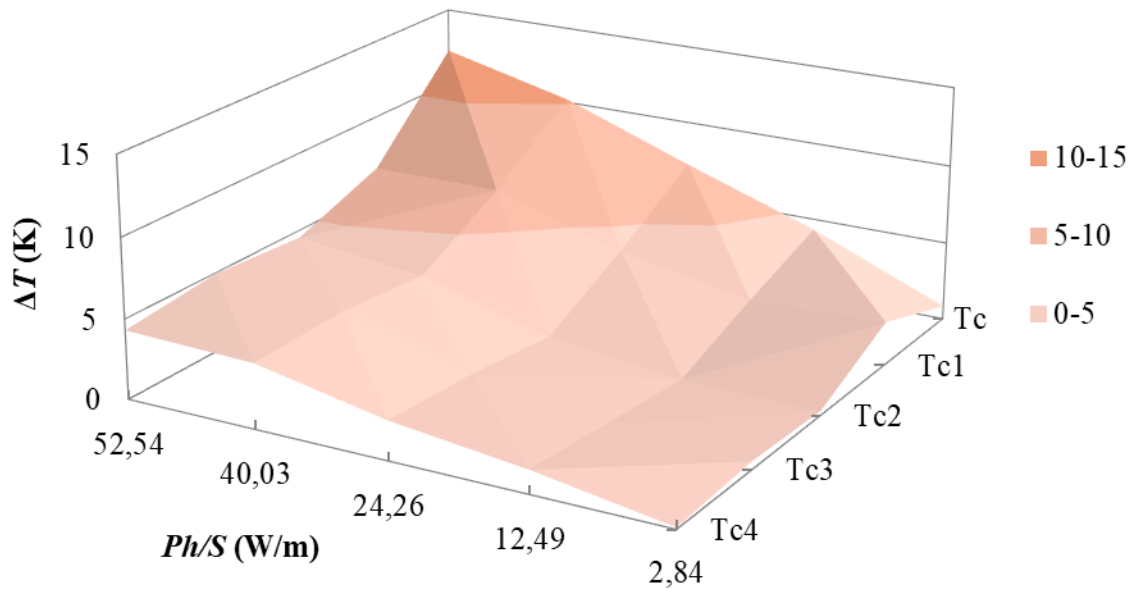
Obr. 30: Závislost rozdílu teplot na termočláncích na čase pro první interval ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT28HC



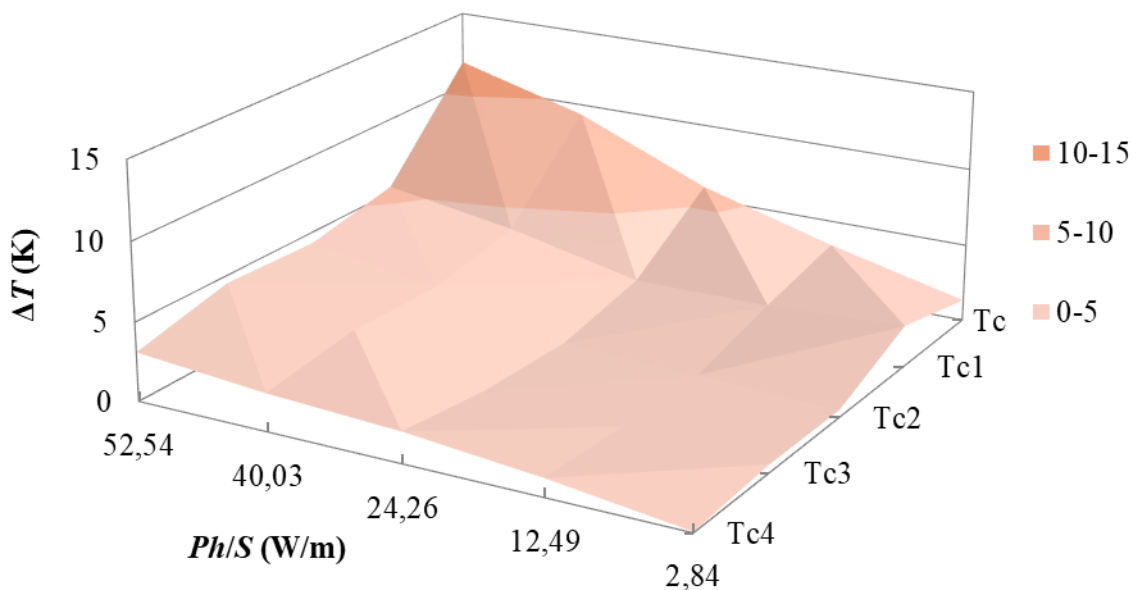
Obr. 31: Závislost rozdílu teplot na termočláncích na čase pro první interval chlazení pro vzorek Rubitherm® RT28HC

Obdobně jako bylo zmíněno u vzorku Rubitherm® RT35HC, podle rovnice (35) lze stanovit hodnotu součinitele tepelné vodivosti λ . Ustálený rozdíl teplot ΔT je nepřímo úměrný hodnotě součinitele tepelné vodivosti. Vynesáním grafické závislosti Ph/S na ΔT a jejím proložení přímkou získáme rovnici přímky, jejíž směrnice a je shodná s hodnotou součinitele tepelné vodivosti a absolutní člen b odpovídá minimálnímu příkonu zdroje tepla potřebnému k prostupu tepla do vzorku.

Na Obr. 32 je 3D graf znázorňující vztah Ph/S , ustáleného rozdílu teplot ΔT a polohy termočláncu v profilu vzorku pro všechny pulzy ohřevu. S rostoucí vzdáleností od zdroje tepla je zřetelný postupný pokles hodnoty rozdílu teplot ($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3} \rightarrow T_{c4}$). Ustálený rozdíl teplot roste se zvyšujícím se příkonem zdroje tepla. Obdobný graf pro všechny pulzy chlazení je na Obr. 33.



Obr. 32: 3D graf znázorňující vztah Ph/S , rozdílu teplot a polohy termočlánků pro všechny pulzy ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT28HC

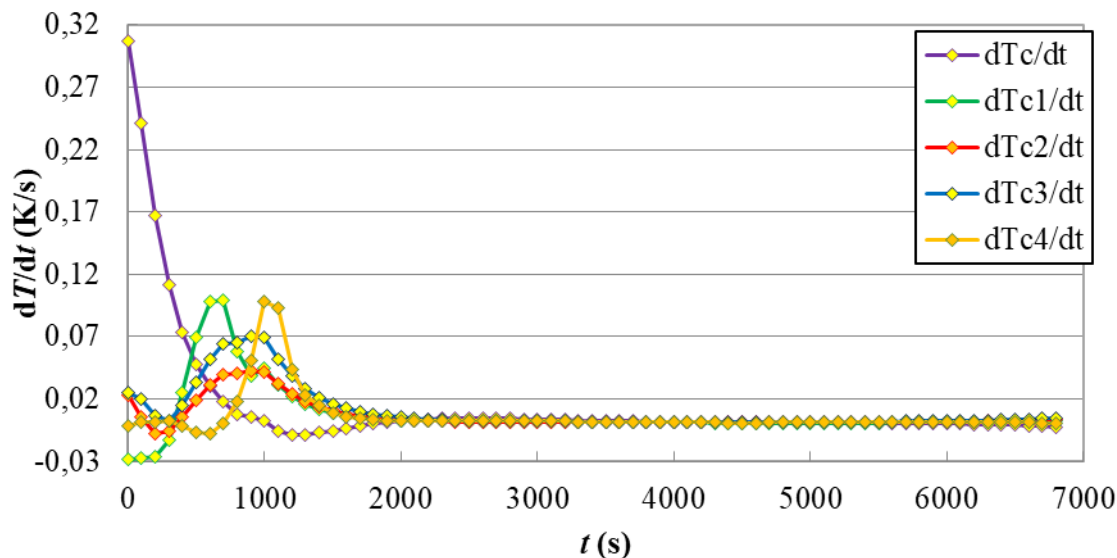


Obr. 33: 3D graf znázorňující vztah Ph/S , rozdílu teplot a polohy termočlánků pro všechny pulzy chlazení pro vzorek Rubitherm® RT28HC

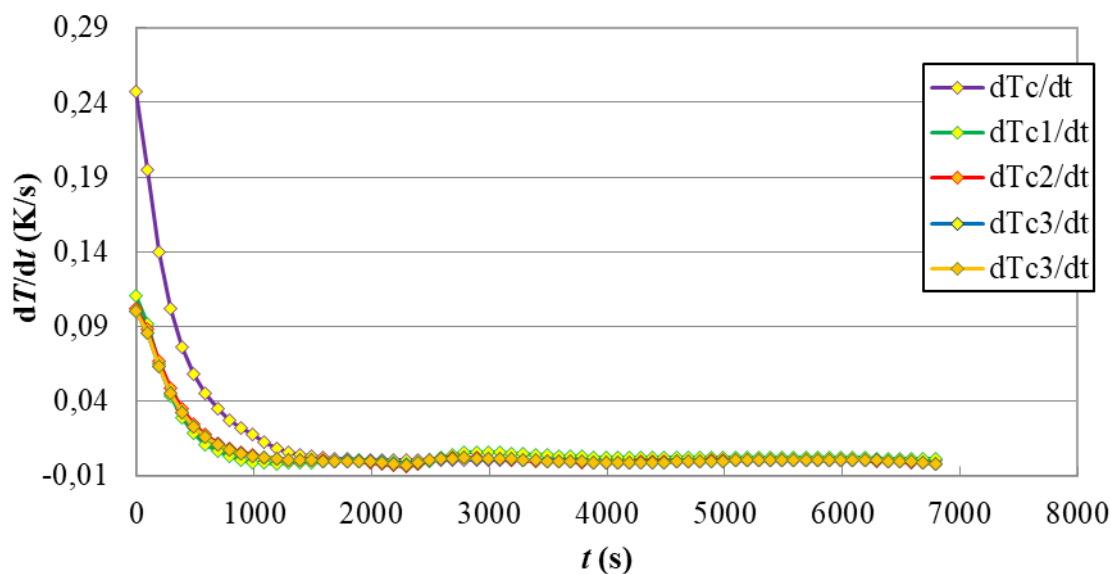
Obr. 34 znázorňuje průběh derivace rozdílu teplot podle času v závislosti na čase. Maximální hodnoty derivací jsou nepřímo úměrné měrné tepelné kapacitě pro kapalnou fázi. Vlivem příliš vysoké referenční, tj. počáteční teploty závislost nevystihuje celý fázový přechod z pevné fáze na kapalnou. Ačkoliv v čase $t = 0$ s na některých termočláncích sledujeme lokální maximum, pravděpodobně se nejedná o maximální hodnotu derivace, ze které by bylo možné určit měrnou

tepelnou kapacitu pevné fáze. Na Obr. 35 je obdobná závislost pro následující interval chlazení, který potvrzuje, že nedošlo k úplnému ztuhnutí vzorku.

Obdobně jako bylo popsáno u vzorku Rubitherm[®] RT35HC je měrná tepelná kapacita stanovena z maximálních hodnot derivací podle rovnice (36).



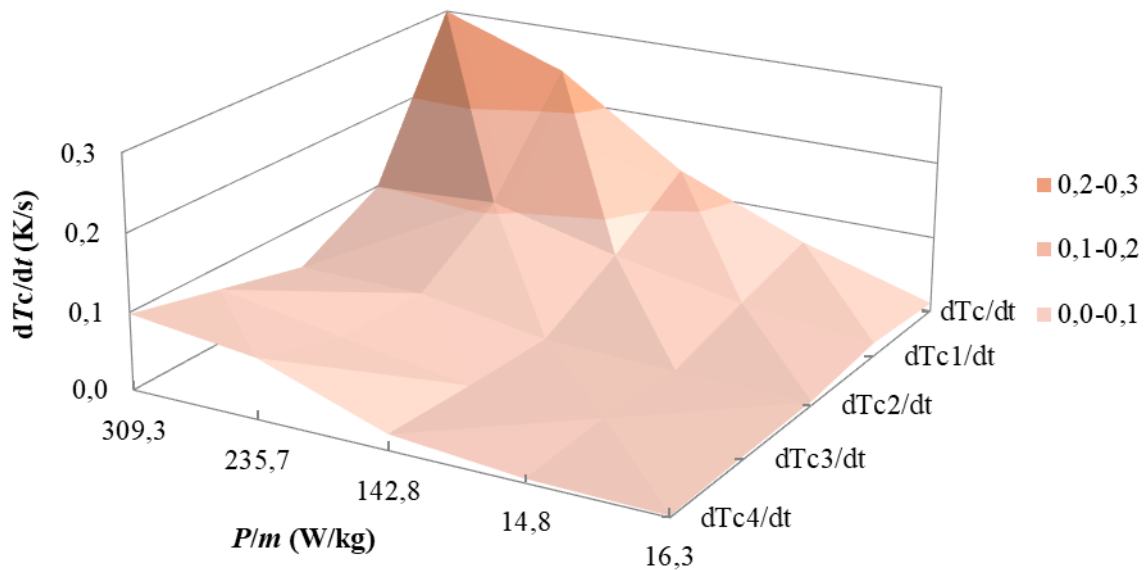
Obr. 34: Závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase pro první interval ohřevu pro vzorek Rubitherm[®] RT28HC



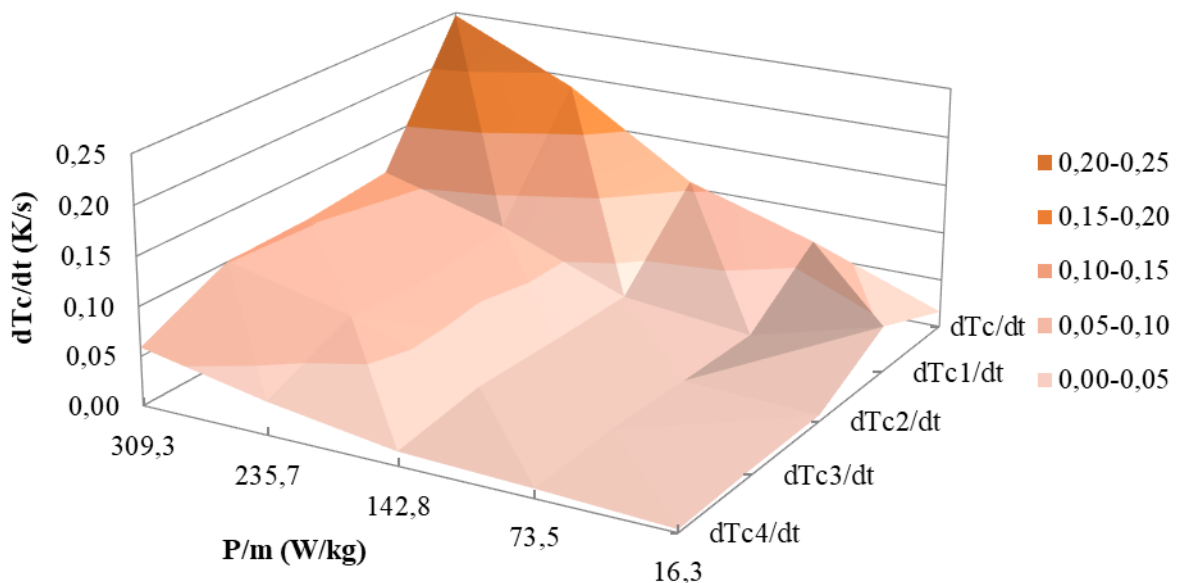
Obr. 35: Závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase pro první interval chlazení pro vzorek Rubitherm[®] RT28HC

Vztah maximálních hodnot derivací rozdílu teplot podle času, P/m a polohy termočlánku je znázorněn prostřednictvím třídídimenzionálního grafu na Obr. 36 pro intervaly ohřevu a na Obr. 37 pro intervaly chlazení. Nejrychlejší nárůst teploty v profilu vzorku pozorujeme u dT_{m1}/dt

a dT_{m4}/dt . Rychlost chlazení postupně klesá s rostoucí vzdáleností od zdroje ohřevu ($dT_{m1}/dt \rightarrow dT_{m2}/dt \rightarrow dT_{m3}/dt \rightarrow dT_{m4}/dt$).



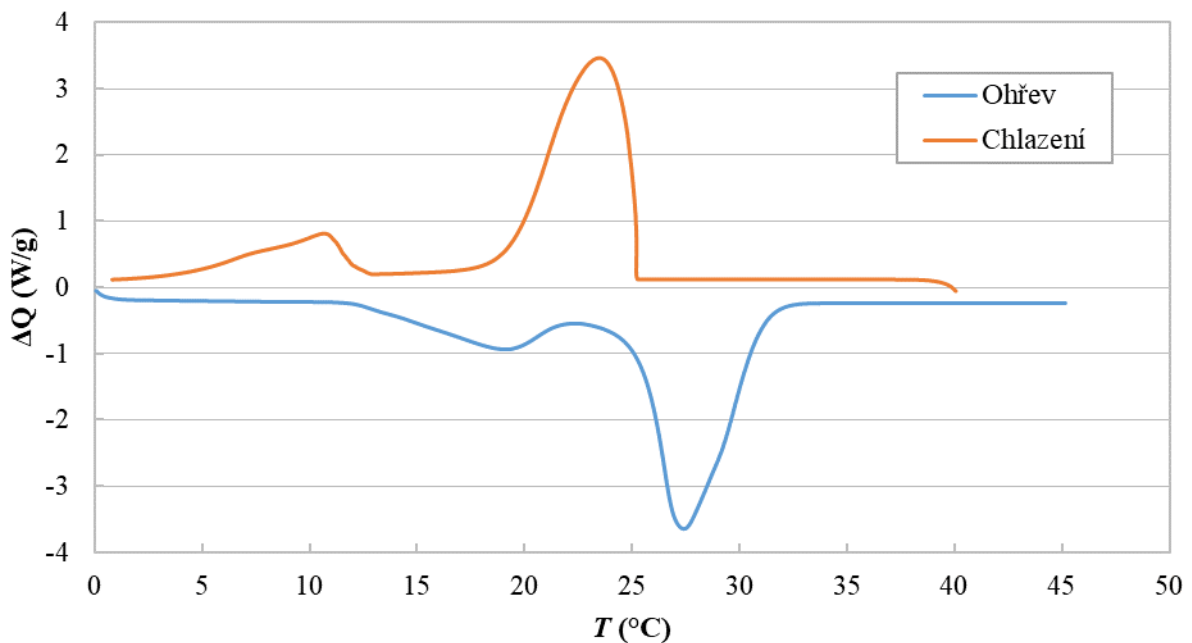
Obr. 36: 3D graf znázorňující vztah P/m , derivace rozdílu teplot podle času a polohy termočlánků pro všechny intervaly ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT28HC



Obr. 37: 3D graf znázorňující vztah P/m , derivace rozdílu teplot podle času a polohy termočlánků pro všechny intervaly chlazení pro vzorek Rubitherm® RT28HC

Na obrázku (Obr. 38) je znázorněna závislost normalizovaného tepelného toku na teplotě získaná analýzou vzorku pomocí DSC s definovaným tepelným programem. Nejprve byl vzorek roztaven při teplotě 40 °C a poté rychlostí 5 °C/min ochlazován z 40 °C na 0 °C. V průběhu tohoto procesu, tj. tuhnutí, můžeme pozorovat dva exotermní píky při teplotě

23,51 °C a 10,68 °C. Normalizovaná změna entalpie ΔH prvního píku spojená s fázovým přechodem tuhnutí kapalina – tuhá látka byla 159,46 J/g. U druhého píku, který představuje krystalizaci vzorku, byla ΔH stanovena 34,863 J/g [19],[32],[33]. Druhá křivka znázorňuje postupné zahřívání vzorku z 0 °C na 45 °C, kde pozorujeme dva endotermní píky 18,88 °C a 27,43 °C. Normalizovaná změna entalpie ΔH prvního píku byla 30,894 J/g. Pro přesné určení bude v budoucnu nutné provést další analýzu, například XRD. Druhý endotermní pík odpovídající tání vzorku měl hodnotu normalizované změny entalpie ΔH 143,14 J/g. Tento pík koresponduje s fázovým přechodem pevná látka – kapalina a získaná hodnota odpovídá hodnotám, které uvádí výrobce v materiálovém listu 27 °C až 29 °C [21].

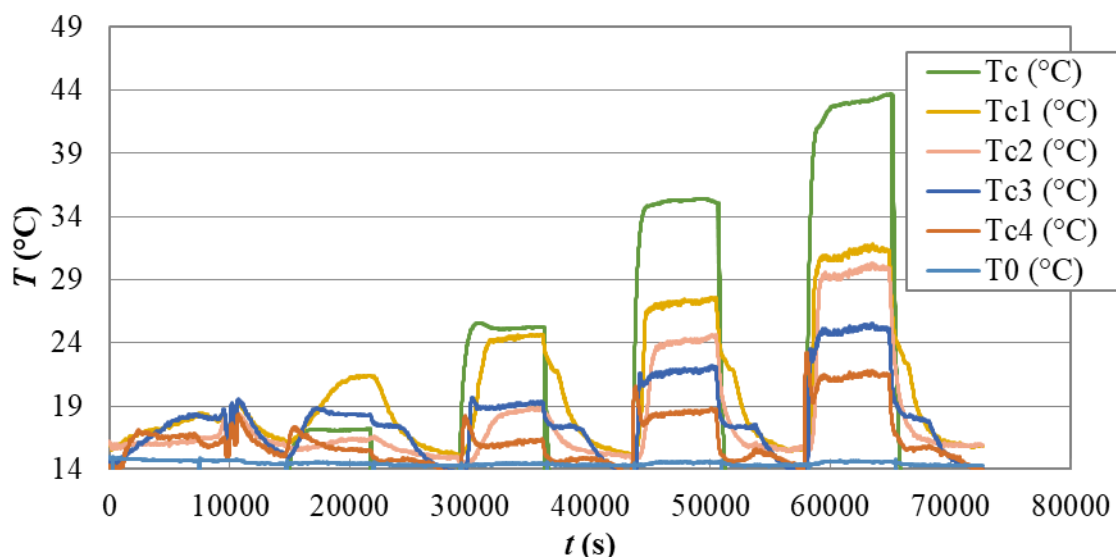


Obr. 38: Závislost normalizovaného tepelného toku na teplotě změřená pomocí DSC pro vzorek Rubitherm® RT28HC

4.2.3 Materiál Rubitherm® RT18HC

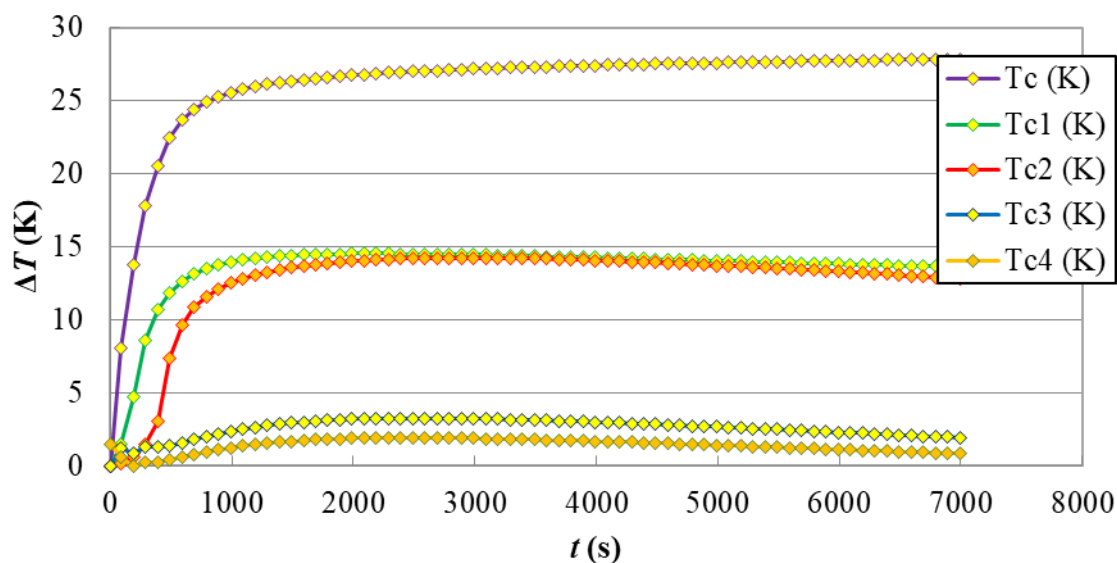
Teplotní program pro tento vzorek byl mírně pozměněn. Pulzy ohřevu probíhaly od nejmenšího po největší s výkony ohřevu 0,540 W; 0,990 W; 1,936 W; 3,195 W a 4,203 W.

Na Obr. 39 vidíme závislost teploty T na čase t v průběhu celého teplotního programu. Referenční teplota T_0 byla v průběhu celého měření udržována na hodnotě 15 °C. Teplotní odezva T_c znázorňuje změnu teploty celého systému (měřící cela a studovaný materiál). Teplotní odezvy na termočláncích uložených v profilu vzorku jsou označeny jako T_{c1} až T_{c4} . Odezvy na termočláncích nejsou zcela jednoznačné. U některých intervalů sledujeme průběh, který nasvědčuje fázové přeměně mezi pevnou a kapalnou fází, ovšem ve většině případů setrvává vzorek v kapalném skupenství.

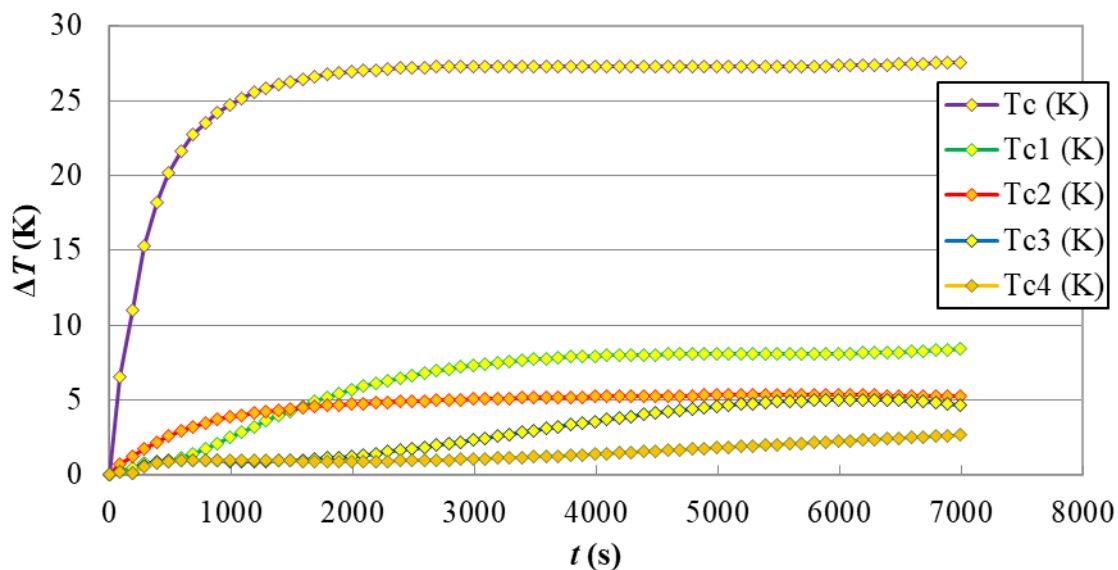


Obr. 39: Závislost změny teploty na čase pro všechny intervaly ohřevu a chlazení pro vzorek Rubitherm® RT18HC

Na Obr. 40 je detailněji zobrazen rozdíl teplot v závislosti na čase pro interval ohřevu s výkonem zdroje tepla $P = 4,203 \text{ W}$. Sledujeme typický průběh pro látku v kapalném skupenství. Ve směru od zdroje ohřevu dochází postupně k nárůstu teploty ($T_{c1} \rightarrow T_{c2} \rightarrow T_{c3} \rightarrow T_{c4}$). Po určité době dojde k ustálení.



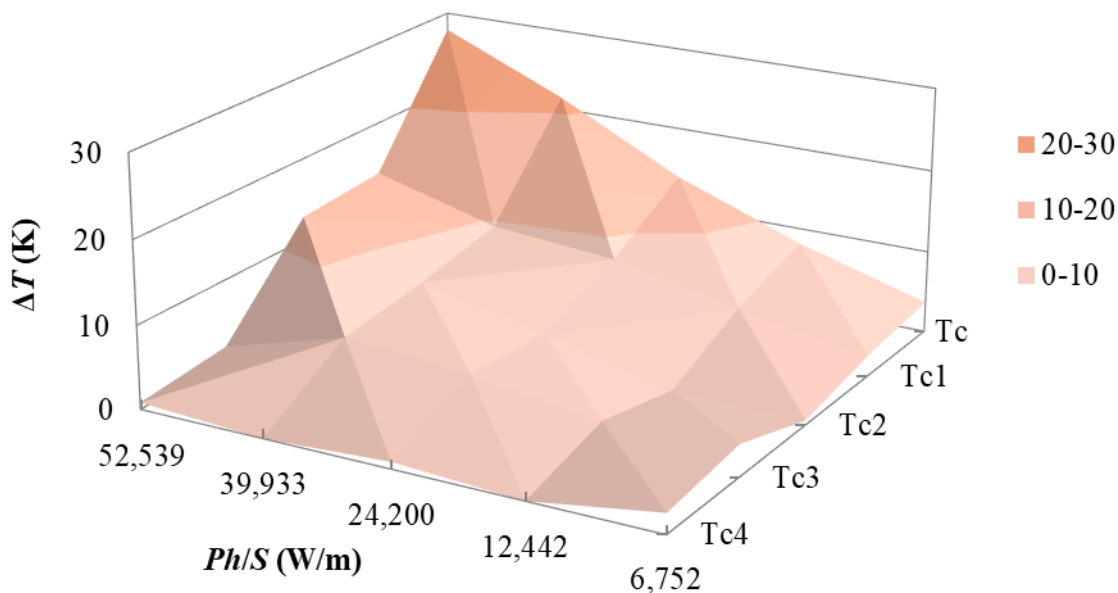
Obr. 40: Závislost rozdílu teplot na termočláncích na čase pro největší interval ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT18HC



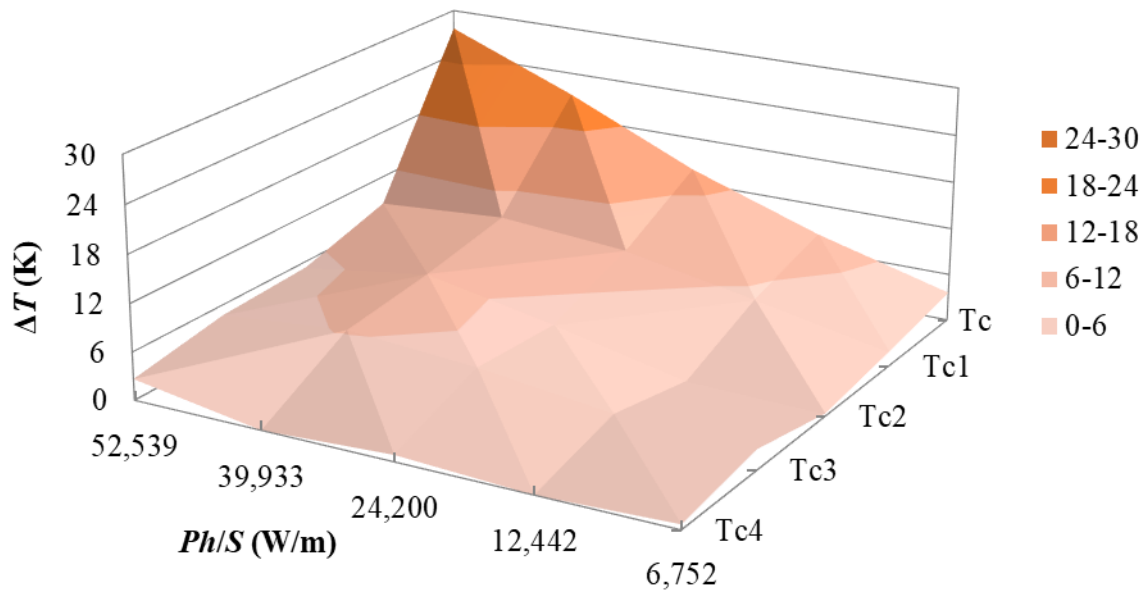
Obr. 41: Závislost rozdílu teplot na termočláncích na čase pro největší interval chlazení pro vzorek Rubitherm® RT18HC

Součinitel tepelné vodivosti byl stanoven obdobným způsobem, jako u předchozích vzorků podle rovnice (35).

Vztah Ph/S , polohy termočláncu a ustálené hodnoty rozdílu teplot pro intervaly ohřevu je znázorněn na Obr. 42 a pro intervaly chlazení na Obr. 43. Ustálený rozdíl teplot ve vzorku postupně klesá ve směru od zdroje ohřevu.



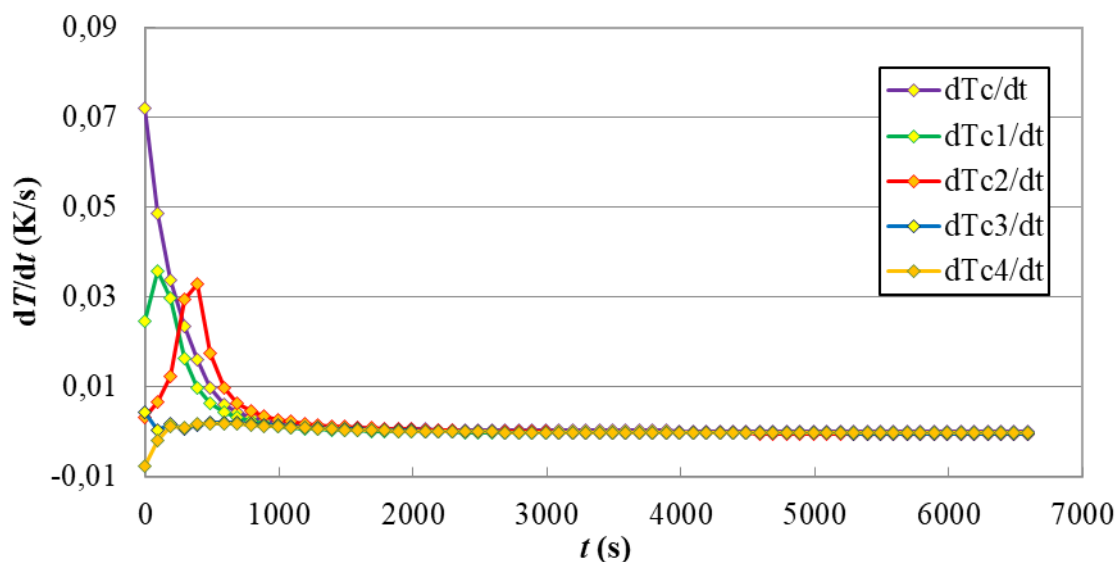
Obr. 42: 3D graf znázorňující vztah Ph/S , ustáleného rozdílu teplota a polohy termočláncu pro všechny intervaly ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT18HC



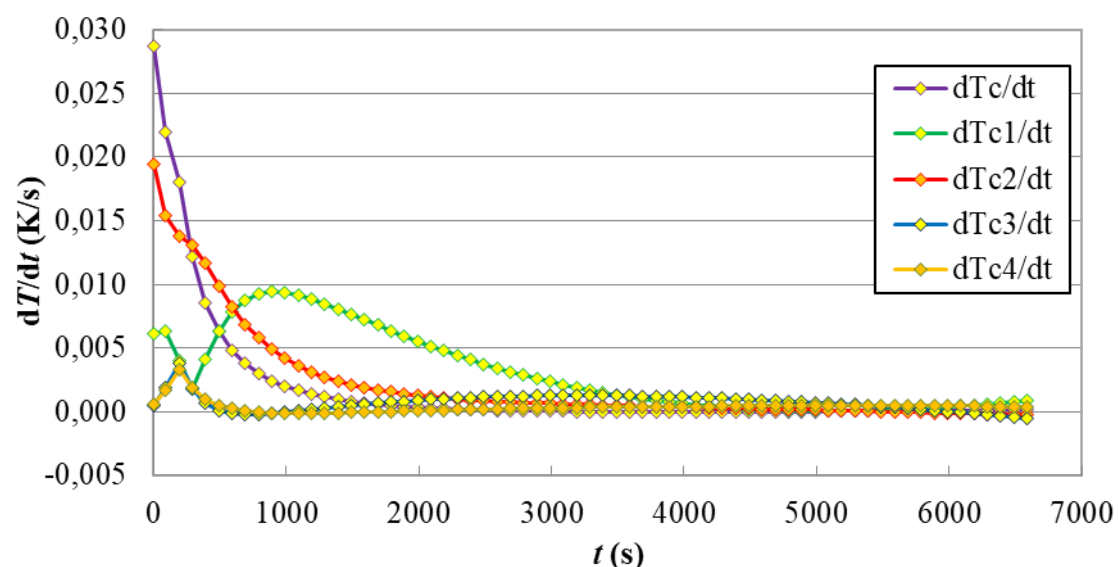
Obr. 43: 3D graf znázorňující vztah Ph/S , ustáleného rozdílu teplot a polohy termočláňku pro všechny intervaly chlazení pro vzorek Rubitherm® RT18HC

Obr. 44 znázorňuje derivaci rozdílu teplot podle času v závislosti na čase pro interval ohřevu s výkonem zdroje $P = 4,203$ W. Obdobná závislost pro intervaly chlazení je na Obr. 45. Při ohřevu sledujeme jedno maximum derivace, což potvrzuje, že nedošlo k fázové přeměně a látka po celou dobu setrvala v kapalném skupenství. Derivace dosahují svého maxima postupně směrem od zdroje ohřevu. Při chlazení sledujeme u prvního termočláňku dvě maxima, což poukazuje na to, že v této oblasti došlo ke ztuhnutí vzorku.

Měrná tepelná kapacita byla stanovena podle rovnice (36), obdobným způsobem jako u předchozích vzorků.

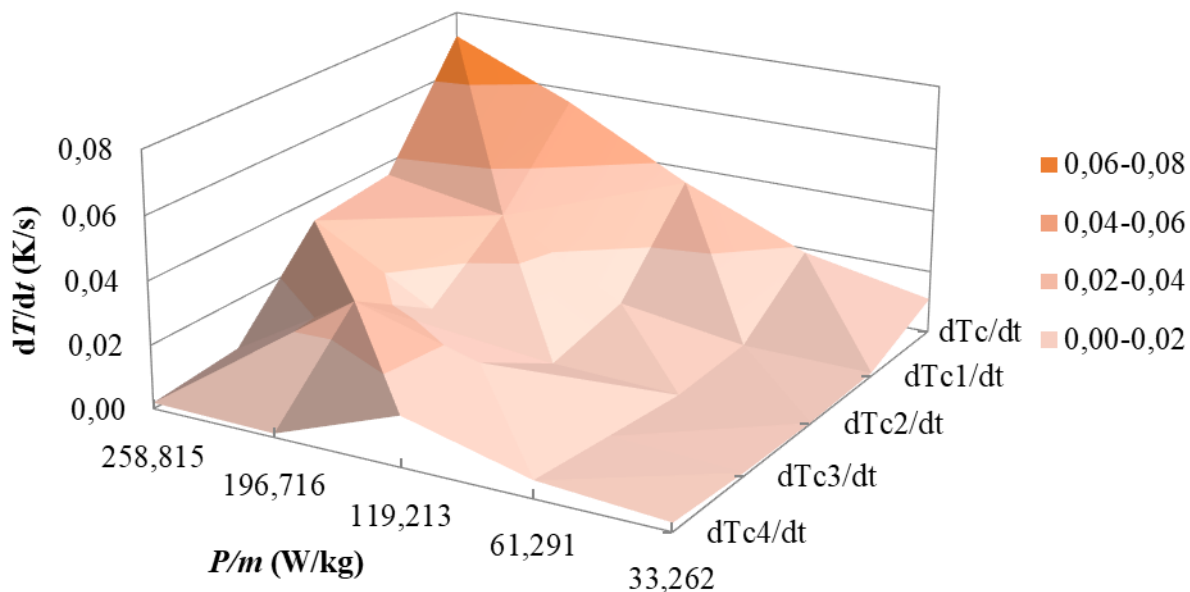


Obr. 44: Závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase pro největší interval ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT18HC

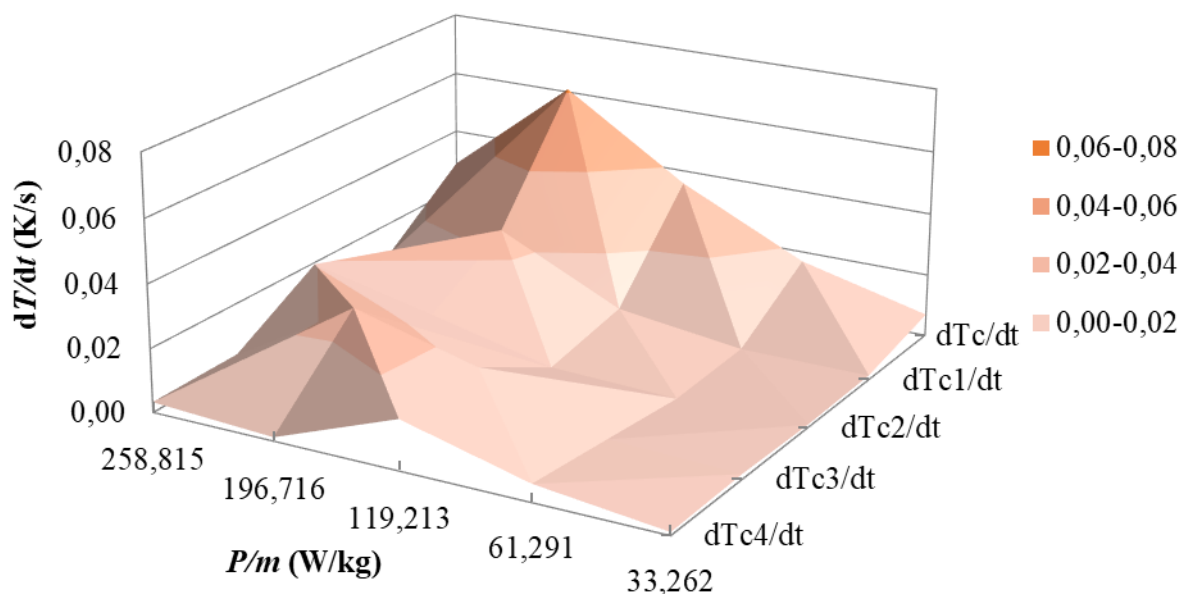


Obr. 45: Závislost derivace rozdílu teplot podle času na čase pro největší interval chlazení pro vzorek Rubitherm® RT18HC

Vztah P/m , ustáleného rozdílu teplot a derivace rozdílu teplot podle času je pro intervaly ohřevu uveden na Obr. 46 a pro intervaly chlazení na Obr. 47. Obecně platí, že s rostoucí vzorku od zdroje tepla klesá hodnota derivace, což znamená, že se vzorek zahřívá, resp. ochlazuje pomaleji. Na dT_{c3}/dt a dT_{c4}/dt ovšem sledujeme anomálii, kdy je při třetím a čtvrtém intervalu ohřevu jejich hodnota větší než u dT_{c2}/dt . To je pravděpodobně způsobeno fázovou přeměnou.



Obr. 46: 3D graf znázorňující vztah P/m , derivace rozdílu teplot podle času a polohy termočlánku pro všechny intervaly ohřevu pro vzorek Rubitherm® RT18HC



Obr. 47: 3D graf znázorňující vztah P/m , derivace rozdílu teplot podle času a polohy termočlánku pro všechny intervaly chlazení pro vzorek Rubitherm® RT18HC

Analýza tohoto vzorku pomocí DSC nebyla provedena, protože vzorek byl v průběhu posledního měření znehodnocen.

4.3 Shrnutí výsledků PCM

V tabulce (Tabulka 8) jsou shrnuty stanovené tepelné parametry studovaných materiálů. Z těchto hodnot vyplývá, že součinitel tepelné vodivosti i měrná tepelná kapacita daného

materiálu nabývá větších hodnot v kapalně fázi než v pevně fázi. Tepelná difuzivita a naopak dosahuje větších hodnot v pevně fázi. Jak u vzorku RT35HC, tak u vzorku RT28HC byla stanovena teplota tání vyšší než teplota tuhnutí. Při tuhnutí bylo akumulováno větší množství energie. Dle výsledků DSC akumuluje vzorek RT35HC větší množství tepla fázové přeměny (latentní teplo) než vzorek RT28HC. Stanovené tepelné parametry jsou porovnatelné s hodnotami uvedenými v materiálových listech výrobce [20],[21],[22].

Tabulka 8: Souhrnná tabulka výsledků

	RT35HC		RT28HC		RT18HC	
	<i>pevná fáze</i>	<i>kapalná fáze</i>	<i>pevná fáze</i>	<i>kapalná fáze</i>	<i>pevná fáze</i>	<i>kapalná fáze</i>
ρ (kg/m ³)	880,7	767,2	878,6	762,3	876,5	762
λ (W/m/K)	0,21	0,23	---	0,24	---	0,27
c_p (J/kg/K)	1980	1995	---	2001	---	2010
a (m ² /s)	0,093	0,089	---	0,092	---	0,103
ΔH (J/g)	213,46	222,19	143,14	159,46	---	---
T (°C)	36,51	31,86	27,43	23,51	---	---

5 ZÁVĚR

V teoretické části této práce byly popsány způsoby uchovávání tepelné energie ve formě citelného a latentního tepla. Uchovávání tepelné energie prostřednictvím latentního tepla se z mnoha důvodů ukazuje jako výhodnější, například díky konstantní teplotě, při které k akumulaci tepla dochází. Pozornost byla dále věnována matematickému popisu procesu přenosu tepelné energie hmotou, jelikož znalost této problematiky úzce souvisí s praktickými aplikacemi PCM. Byly popsány základní vlastnosti PCM materiálů a látky, které se pro tyto účely používají. Následně jsem se v této práci věnovala studiu metod sloužících k charakterizaci termofyzikálních vlastností PCM a procesů fázových přeměn. Důležitou částí je kapitola zabývající se využitím těchto materiálů. PCM materiály nachází své uplatnění v celé řadě odvětví. Slibné jsou například jejich aplikace ve stavebnictví, kde jsou používány pro termoregulaci budov bez spotřeby elektrické energie.

V rámci experimentální části této práce byly nejprve provedeny úpravy použité měřicí aparatury, tj. termofyzikálního tranzientního testeru prostupu tepla, tak, aby bylo možné jej použít pro potřeby studia materiálů, které v průběhu experimentu mění své skupenství. Zkoumanými materiály byly komerčně dostupné PCM na bázi parafinových vosků Rubitherm[®] RT35HC, Rubitherm[®] RT28HC a Rubitherm[®] RT18HC lišící se teplotou tání. Oba vzorky byly vystaveny definovanému teplotnímu programu, který byl tvořen několika pulzy ohřevu a chlazení lišícími se příkonem zdroje tepelné energie. Získané tranzientní odezvy vykazují složitější průběh oproti tranzientním odezvám materiálů, jako je kyselina polymléčná (PLA). U vzorků RT35HC a RT28HC se v průběhu teplotního programu podařilo detekovat fázový přechod a pomocí termočlánků uložených v profilu vzorku sledovat jeho posun měřící celou ve směru od zdroje tepla. Ze získaných dat byly stanoveny vybrané teplotní parametry materiálů. Pro materiál Rubitherm[®] RT35HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v pevné fázi 0,21 W/m/K a v kapalně fázi 0,23 W/m/K. Hodnota měrné tepelné kapacity v pevné fázi byla stanovena 1980 J/kg/K a v kapalně fázi 1995 J/kg/K. Pro materiál Rubitherm[®] RT28HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v kapalně fázi 0,23 W/m/K a hodnota měrné tepelné kapacity v kapalně fázi 1997 J/kg/K. Pro materiál Rubitherm[®] RT18HC byla stanovena hodnota součinitele tepelné vodivosti v kapalně fázi 0,27 W/m/K a měrné tepelné kapacity v kapalně fázi 2010 J/kg/K. Stanovené tepelné parametry odpovídají hodnotám nalezeným v materiálovém listu. Součinitel tepelné vodivosti všech tří materiálů má v obou skupenství dle materiálového listu hodnotu 0,2 W/m/K a měrná tepelná kapacita hodnotu 2000 J/kg/K [20][21]. Pro ověření naměřených parametrů fázových přechodů byla provedena analýza vzorků pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Pro materiál Rubitherm[®] RT35HC byla při fázové přeměně tání stanovena normalizovaná změna entalpie 213,46 J/g při teplotě 36,51 °C. Tato hodnota zhruba odpovídá hodnotě teploty tání uvedené výrobcem (34 až 36 °C). Při tuhnutí tohoto vzorku byla stanovena normalizovaná změna entalpie 222,19 J/kg při teplotě 31,86 °C a 32,28 °C. Pro materiál Rubitherm[®] RT28HC byla při procesu tání stanovena normalizovaná změna entalpie 143,14 J/g a teplota tání 27,43 °C,

což odpovídá hodnotě udané výrobcem (27 °C až 29 °C). Při procesu tuhnutí tohoto materiálu byla stanovena normalizovaná změna entalpie 159,46 J/g a teplota tuhnutí 23,51 °C.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MEHLING, Harald a Luisa F. CABEZA. *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications* [online]. 1. 2008: Springer Berlin, Heidelberg, 2008 [cit. 2023-01-10]. ISBN 978-3-540-68557-9. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-68557-9>
- [2] FARID, Mohammed M., Amar M. KHUDHAIR, Siddique Ali K. RAZACK a Said AL-HALLAJ. a review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management* [online]. **2004**(45), 1597-1615 [cit. 2023-01-18]. ISSN 0196-8904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2003.09.015
- [3] HASNAIN, S.M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conversion and Management* [online]. 1998, **39**(11), 1127-1138 [cit. 2023-02-5]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/S0196-8904(98)00025-9
- [4] CARSLAW, H. S. a J. C. JAEGER. *Conduction of heat in solids*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 2003. ISBN 0198533683.
- [5] BARZ, Tilman, KRÄMER, Johannes a EMHOFER, Johann. Identification of Phase Fraction–Temperature Curves from Heat Capacity Data for Numerical Modeling of Heat Transfer in Commercial Paraffin Waxes. *Energies*, vol. 13 (2020), no. 19, s. 5149.
- [6] ZHAO, Jiaxin, ZHENPENP, Li a MA, Tao. Performance Analysis of a Photovoltaic Panel Integrated with Phase Change Material. *Energy Procedia*, vol. 158 (2019), s. 1093-1098.
- [7] CHIEW, Joel, CHIN, Cheng, Siong, TOH, Weida, GAO, Zuchang a JIA, Junbo. Low-temperature macro-encapsulated phase change material based thermal energy storage system without air void space design. *Applied Thermal Engineering*, vol. 141 (2018), s. 928-938.
- [8] FARID, M.M. a A.K. MOHAMED. Effect of natural convection on the process of melting and solidification of paraffin wax. *Chemical Engineering Communications* [online]. 2007, **57**(1-6), 297-316 [cit. 2023-02-19]. ISSN 0098-6445. Dostupné z: doi:10.1080/00986448708960492
- [9] FARID, Mohammed M., Yongsik KIM a Atsushi KANSAWA. Thermal Performance of a Heat Storage Module Using PCM's With Different Melting Temperature: Experimental. *Journal of Solar Energy Engineering* [online]. 1990, **112**(2), 125-131 [cit. 2023-02-19]. ISSN 0199-6231. Dostupné z: doi:10.1115/1.2929644
- [10] FARID, Mohammed M. a Rafah M. HUSIAN. An electrical storage heater using the phase-change method of heat storage. *Energy Conversion and Management* [online]. 1990, **30**(3), 219-230 [cit. 2023-02-19]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/0196-8904(90)90003-H
- [11] FELDMAN, D., M.M. SHAPIRO, D. BANU a C.J. FUKS. Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials*

- [online]. 1989, **18**(3-4), 201-216 [cit. 2023-02-19]. ISSN 01651633. Dostupné z: doi:10.1016/0165-1633(89)90054-3
- [12] FREUND, M., R. CSIKÓS, S. KESZTHELYI a G. Y. MÓZES. *Paraffin Products: Properties, technologies, applications* [online]. 1. Budapest: Elsevier, 1982 [cit. 2023-02-20]. ISBN 9780080868684. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/paraffin-products/mozes/978-0-444-99712-8>
- [13] SHARMA, Atul, V.V. TYAGI, C.R. CHEN a D. BUDDHI. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2009, **13**(2), 318-345 [cit. 2023-03-01]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2007.10.005
- [14] TANAKA, Satohiro. Theory of power-compensated DSC. *Thermochimica Acta* [online]. 1992, **210**, 67-76 [cit. 2023-03-18]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(92)80277-4
- [15] JELLE, B.P. a S.E. KALNÆS. Phase Change Materials for Application in Energy-Efficient Buildings. *Cost-Effective Energy Efficient Building Retrofitting* [online]. Elsevier, 2017, 2017, 57-118 [cit. 2023-03-18]. ISBN 9780081011287. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101128-7.00003-4
- [16] PLAS, Wito, BEYNE, Wim, COUVREUR, Kenny a DE PAEPE, Michel. Tracking of the phase change front of a PCM in a rectangular enclosure. *Eurotherm seminar: Advances in Thermal Energy Storage*, vol. 112 (2019), s. 1-10.
- [17] TIWARI, Rupali. *The development of physical models and methods for measuring the thermal properties of natural materials suitable for the energy storage of the thermal energy in the earth's bedrock*. Bratislava, 2020. Thesis for dissertation examination. Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Electrical Engineering and Information Technology.
- [18] JANČÍK, Petr, SCHMIRLER, Michal, HYHLÍK, Tomáš, BLÁHA, Adam, SLÁMA, Pavel et al. Experimental Investigation and Modelling of a Laboratory-Scale Latent Heat Storage with Cylindrical PCM Capsules. *Scientific Reports*, vol. 11 (2021), no. 1, s. 23267.
- [19] RAO, Zhonghao a ZHANG, Guoqing. Thermal Properties of Paraffin Wax-Based Composites Containing Graphite. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 33 (2011), no. 7, s. 587-593.
- [20] *Data sheet RT35HC* [online katalogový list]. Berlin: Rubitherm Technologies GmbH, 2020.
- [21] *Data sheet RT28HC* [online katalogový list]. Berlin: Rubitherm Technologies GmbH, 2020.
- [22] *Data sheet RT18HC* [online katalogový list]. Berlin: Rubitherm Technologies GmbH, 2020.
- [23] *Agilent Performance dc Power Supplies* [online katalogový list]. Berkshire: Agilent Technologies, 2002.,

- [24] *34420A Nano-Volt/Micro-Ohm Meter* [online katalogový list]. Santa Rosa: Keysight Technologies, 2023.
- [25] *LAUDA ECO Silver Immersion thermostat* [online katalogový list]. Lauda-Königshofen: Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, 2018.
- [26] *4-Channel Thermometer/Datalogger RTD and Thermocouple Inputs Model SDL200* [online katalogový list]. Nashua: Extech Instruments Corporation, 2011.
- [27] BUSCHOW, K. H. J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. 2001. Amsterdam: Elsevier, 2001 [cit. 2023-05-04]. ISBN 978-0-08-043152-9.
Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080431529/encyclopedia-of-materials-science-and-technology>
- [28] *Getting Started Guide for DSC2500, DSC250, DSC25* [manuál]. New Castle: TA Instruments, 2016.
- [29] LAPČÍKOVÁ, Tereza. *Studium tepelných vlastností materiálů pro 3D tisk*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.
- [30] VACULA Jan. *Studium transportu tepla v objemových materiálech s elektricky vodivými příměsemi*. Brno, 2022. Bakalářská práce, Fakulta chemická VUT v Brně, 45 s. Vedoucí práce Oldřich ZMEŠKAL.
- [31] ZMEŠKAL, Oldřich, LAPČÍKOVÁ, Tereza, MARÁČKOVÁ, Lucie, PAVLÍKOVÁ, Milena a PAVLÍK, Zbyšek. *Thermal Properties of MOC Composites with Polymer Shell Encapsulated Phase Change Material "Micronal"* [to be published]. [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: doi:to be published in 2024
- [32] WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practise*. Mettler Toledo, 2009. ISBN 978-1-56990-643-9
- [33] PENG, Yi, Feng WANG, Ziren WANG, Ahmed M. ALSAYED, Zexin ZHANG, Arjun G. YODH a Yilong HAN. Two-step nucleation mechanism in solid–solid phase transitions. *Nature Materials* [online]. 2015, **14**(1), 101-108 [cit. 2023-04-20]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4083

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A, S (m ²)	Plocha
a (mm ² /s)	Koeficient tepelné difuzivity
C (J/K)	Tepelná kapacita
C_p (J/K)	Tepelná kapacita za konstantního tlaku
c (J/kg/K)	Měrná tepelná kapacita
c_l (J/kg/K)	Měrná tepelná kapacita kapalné látky
c_p (J/kg/K)	Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
c_s (J/kg/K)	Měrná tepelná kapacita pevné látky
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ΔH (J)	Změna entalpie
Δh (J/kg)	Změna měrné entalpie
Δh_{fp} (J/kg)	Změna entalpie fázového přechodu
l (J)	Latentní teplo
M (kg/mol)	Molární hmotnost
m (kg)	Hmotnost
n_D	Index lomu
p (Pa)	Tlak
PCM	Phase Change Materials
PEG	Polyethylen glykol
PLA	Kyselina polymléčné
P (W)	Příkon
Q (J)	Teplo

\dot{Q} (J/m ²)	Tepelný tok
$\Delta Q, dQ$ (J)	Množství akumulovaného/uvolněného tepla
dq/dt (J/s)	Hustota tepelného toku
\dot{q} (J/s/m ²)	Hustota tepelného toku
R (m ² K/W)	Tepelný odpor
T (°C)	Teplota
ΔT (K)	Rozdíl teplot
T_{fp} (°C)	Teplota fázové přeměny
T_t (°C)	Teplota tání
T_0 (°C)	Počáteční teplota
dT/dt (K/s)	Derivace rozdílu teplot podle času
t (s)	Čas
Δt (s)	Časový interval
ΔT (K)	Změna teploty
V (m ³)	Objem
ΔV (m ³)	Změna objemu
x, h (m)	Vzdálenost
dx (m)	Posun o vzdálenost x
λ (W/m/K)	Součinitel tepelné vodivosti
ρ (kg/m ³)	Hustota
∇	Operátor nabra
