

STANOVENÍ TERMODYNAMICKÝCH PARAMETRŮ  
ANORGANICKÝCH SOLÍ VYUŽITELNÝCH PRO AKUMULACI  
TEPELNÉ ENERGIE

Ing. Lucie Oravové

---

Doktorská disertační práce Ing. Lucie Oravové je zaměřena na studium termodynamických vlastností vybraných anorganických sloučenin, které mohou být potenciálně využity pro akumulaci tepelné energie. Studované sloučeniny jsou rozděleny z hlediska případných aplikací na nízkoteplotní (tetrahydrát dusičnanu vápenatého a hexahydrát dusičnanu hořečnatého) a na vysokoteplotní (dusitan sodný a uhličitan lithný). Vzhledem k tomu, že pro odhad celkové akumulované energie v souvislosti s ohřevem zvolené pracovní látky je třeba znát teplotní závislost tepelné kapacity a hodnotu enthalpie tání byla v disertační práci věnována značná pozornost způsobům stanovení těchto termodynamických veličin. Z tohoto pohledu byly posuzovány dvě experimentální metody založené na kalorimetrii s tepelným tokem a diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC).

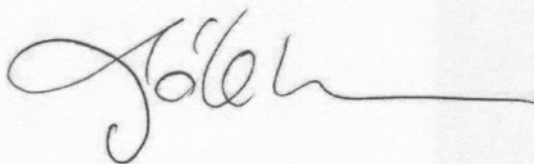
Práce Ing. Oravové je přehledně a jasně koncipována a to jak v teoretické, tak i experimentální části. Poměrně podrobně jsou popsány praktické aspekty použití PCM v různých průmyslových oblastech. Použité experimentální metody jsou adekvátně zvoleny a aplikovány. Část výsledků je tabelována v příloze disertační práce. Některé experimentální výsledky již byly publikovány ve formě dvou prací v imapktovaných časopisech a dvou sdělení ve Sborníku vědeckých prací Univerzity Pardubice. O aktivitě doktorandky též svědčí poměrně bohatá účast na domácích (17) a zahraničních odborných konferencích (8).

K předložené disertaci mám následující připomínky:

- a) V teoretické části postrádám zmínku o dalších alternativních metodách měření tepelné kapacity pevných látek z nichž některé jsou sice na pracovišti doktorandky nedostupné (např. adiabatická kalorimetrie), ale v práci tohoto typu jistě stojí za zmínku. Další metody jsou relativně dostupnější a poskytují výsledky s velmi uspokojivou přesností (např. teplotně modulované DSC).
- b) Uvítal bych, kdyby se doktorandka vyjádřila podrobněji k přesnosti a reprodukovatelnosti měření teplotních závislostí tepelné kapacity standardů a studovaných materiálů.

- c) Chybová rozpětí uvedená na obr.40 u některých bodů neodpovídají údajům uvedeným v tabulce 18.
- d) Autorka uvádí (str.76), že její experimentální data pro  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jsou v relativně dobré shodě s daty naměřenými Angellem a Tuckerem. Z obr. 43 však plyne, že rozdíl převyšuje 7 % a navíc se zřejmě jedná o systematickou odchylku.
- e) Označení chybového rozpětí u hodnot  $C_p$  v tabulkách P12 – P19 neodpovídá obvyklým standardům. Pokud je velikost chyby v jednotkách nelze uvádět přesnost na desetinná místa.

Výše uvedené připomínky v žádném případě nesnižují hodnotu předložené disertační práce, kterou lze považovat za kvalitně a samostatně zpracovaný příspěvek ke studiu anorganických solí využitelných k akumulaci tepelné energie. Je potěšitelné, že doktorandka část výsledků již publikovala v recenzovaných časopisech a prezentovala na odborných konferencích. Disertační práci Ing. Lucie Oravové doporučuji přijmout k obhajobě.



prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.

*Oponentní posudek disertační práce*

## STANOVENÍ TERMODYNAMICKÝCH PARAMETRŮ ANORGANICKÝCH SOLÍ VYUŽITELNÝCH PRO AKUMULACI TEPELNÉ ENERGIE

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra anorganické technologie,  
2010

**Vědní obor:** Anorganická technologie

**Doktorand:** Ing. Lucie Oravová

**Školitel:** Doc.Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

**Rozsah práce:** 160 stran textu včetně 35-ti tabulek, 79-ti obrázků a 64 citací literatury a 23 příloh

---

Disertační práce studuje vybrané anorganické soli jako potenciální média pro akumulaci tepla, přičemž prvořadá (experimentální) pozornost je věnována kvantifikaci jejich tepelných kapacit, teplot a entalpií fázových přeměn. Takovéto zaměření práce pokládám za zajímavé a - s ohledem na klíčové postavení energie v dnešní společnosti a naléhavost jejího hospodárného využívání – také za bezpochyby aktuální. Stěžejní experimentální metodou při splnění vytčených cílů disertace se celkem pochopitelně stala kalorimetrie, konkrétně technika diferenčně kompenzační (skenovací) kalorimetrie (DSC) respektive kalorimetrie tepelné vodivosti (Calvetova).

Disertační práce je experimentálního charakteru a má věcnou a logickou stavbu. Je napsána velice přehledně, s minimem písařských překlepů, obrázky jsou příkladně názorné. Velmi oceňuji autorčino úsilí o dosažení (maximálně) věrohodných experimentálních dat a důsledné uvádění experimentální nepřesnosti, se kterou byla tato data naměřena (v té souvislosti ale nepokládám za odůvodněnou prezentaci některých výsledků v přílohách P12, P13 či P19 s přesností na 5 desetinných míst, když experimentální chyba činí nejisté již první z nich, např.  $1141,2 \pm 1016,7$ ). Z dosažených výsledků pokládám za nejprínosnější (z teoretického i praktického hlediska) především poznatky o chování studovaných solí, jak byly zjištěny z opakovaných teplotních cyklů (až 100 x) s využitím techniky DSC.

K vlastní práci mám jen drobné připomínky (např. přimlouval bych se, aby záhlaví v převzatých tabulkách (str. 22, 23, 25 a jinde) bylo napsáno v češtině; bylo také vhodné odlišit symboliku pro označení teplot v termodynamické a Celsiově teplotní škále (str. 85, 106, 108,...)), které nikterak nesnižují celkově příznivý dojem, který ve mně práce zanechala.

Neodpustím si (ale) okomentovat některé „fyzikálně-chemické aspekty“, které vnímám v poněkud jiném světle nežli samotná autorka:

- V textu práce a vlastně již v jejím názvu je používáno slovní spojení „tepelná energie“. Domnívám se, že vhodnější je hovořit „pouze“ o teple. Spojením „tepelná energie“ totiž (m.j.) dáváme dohromady nestavovou a stavovou veličinu, což nepovažuji za zrovna šťastné.
- Na str. 20 je uvedeno „Zda-li látka po ustálení do rovnováhy za daných podmínek bude existovat v pevném nebo kapalném stavu, rozhoduje velikost Gibbsovy energie. Jestliže

změna Gibbsovy energie ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) bude mít zápornou hodnotu, krystal roztaje /2<sup>4</sup>. Formulaci nepokládám za zcela korektní, vlastní proces tání krystalu by se totiž měl odehrávat (stejně jako proces krystalizace) rovnovážným způsobem, tj. *beze změny* Gibbsovy energie (za konstantní teploty a stálého tlaku). Právě fázové přeměny jsou (obecně) uváděné jako příklad přírodních procesů, jejichž průběh se dá pokládat za reversibilní, tudíž probíhající při *konstantní* hodnotě Gibbsovy energie.

- V souvislosti s dusitanem sodným autorka uvádí dvě fázové transformace odehrávající se okolo 164°C: a) přechod z ferroelektrické na antiferroelektrickou fázi, b) přechod z antiferroelektrické na paraelektrickou fázi (str. 48). V dalším textu (str. 107) je pak upřesněno, že první z přeměn je fázovou transformací *prvního* řádu, zatímco ta druhá je fázovou transformací *druhého* řádu. Jistý nesoulad ovšem spatřuji v tom, že pro obě tyto transformace jsou uváděny hodnoty *změn* entalpie  $\Delta H$  (str. 107). Diskrétní hodnoty  $\Delta H$  totiž znamenají, že při *obou* fázových přeměnách se „skokem“ mění (i) entropie (změna entropie =  $\Delta H/T$ ), což by ale mělo být typické „pouze“ pro fázové přeměny *prvého* řádu ?!

Můj následně uváděný dotaz necht' pak je prosím chápán jako námět do diskuze při vlastní obhajobě.

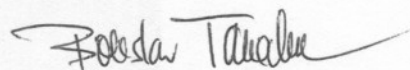
Pro (přesné) stanovení obsahu vody v hydrátech dusičnanu vápenatého a dusičnanu hořečnatého autorka zvolila (vtipně) nepřímou metodu chelatometrické titrace příslušných kationtů. V obou případech byly zjištěny mírně vyšší hodnoty, nežli odpovídají přesně stochiometrickému poměru zastoupení vody v příslušném hydrátu (tj. konkrétně 4,15 namísto 4 pro tetrahydrát dusičnanu vápenatého, respektive 6,07 namísto 6 pro hexahydrát dusičnanu hořečnatého). Zajímala by mne experimentální chyba těchto stanovení a jak se zjištěný „stechiometrický nepoměr“ (zřejmě) projevil na výsledcích vlastních kalorimetrických šetření.

### **Celkové hodnocení:**

*Zaměření doktorské práce na problematiku akumulace tepla s využitím fázových přeměn anorganických solí pokládám za aktuální. Autorce se podařilo získat kvalitní, přesvědčivé experimentální údaje, z nichž pokládám za nejprínosnější (a to jak z teoretického, tak z praktického hlediska) poznatky o chování anorganických solí při opakovaných teplotních cyklech.*

Práci doporučuji přijmout k obhajobě.

Ostrava 25. února 2010



Boleslav Taraba (Prof., Ing., CSc.)  
katedra chemie PřF  
Ostravská univerzita  
30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1

(Oponentem ustanoven **Doc. Ing. B. Bernauerem, CSc.**,  
předsedou komise pro obhajoby dis. prací ve studijním programu  
P2832 na základě dopisu ze dne 9.2.2010, zn. CH-0088-C/35-10)

## Oponentský posudek disertační doktorské práce

Mezi nejdůležitější trendy v energetice v současné době bezesporu patří využívání alternativních zdrojů energie. Hlavním důvodem zvýšeného zájmu o tyto zdroje je především možnost vhodně doplnit a hlavně omezit využívání klasických zdrojů energie.

Disertační práce paní Ing. Lucie Oravové s názvem „Stanovení termodynamických parametrů anorganických solí využitelných pro akumulaci tepelné energie“ má přímou návaznost na tzv. tepelné zásobníky s fázovou přeměnou, které využívají buď tepla fázových přechodů nebo krystalizačních a rozpouštěcích tepel. Předložená práce se zabývá termodynamickou studií některých anorganických solí, které by mohly nalézt uplatnění při akumulaci tepelné energie. Pozornost byla věnována dusičnanu vápenatému tetrahydrátu, dusičnanu hořečnatému hexahydrátu, dusičnanu sodnému a uhličitanu lithnému. Jelikož pro energetické výpočty je nutno znát hodnoty tepelných kapacit studovaných látek a jejich závislosti na teplotě a dále jejich enthalpie tání, byla tato data stanovena nejmodernějšími kalorimetrickými metodami s použitím DSC kalorimetru Pyris 1 s Intracoolerem 2P americké firmy Perkin-Elmer a kalorimetru s tepelným tokem C 80 francouzské firmy Setaram. Dále byl použit přístroj pro simultanní TG a DTA zn. STA Jupiter 449 německé firmy Netzsch, rentgenový difrakční spektrometr D8 německé firmy Bruker AXE, DSC kalorimetr 822 americké firmy MetlerToledo a přístroj pro simultanní TG/ DSC francouzské firmy Setaram.

V teoretické části předložené práce je diskutována problematika akumulace tepelné energie, jsou podrobně vysvětleny potřebné pojmy nutné pro pochopení tohoto problému (tepelné kapacity, jejich závislost na teplotě, problematika tání a enthalpie tání krystalických látek, rozdíl mezi tzv. citelným a latentním teplem atd.) V této kapitole jsou rovněž podrobně diskutovány výsledky dosavadního využití anorganických solí pro akumulaci tepelné energie a metody charakterizace anorganických solí.

V experimentální části disertační práce je popsáno použité přístrojové vybavení a dále jsou vysvětleny použité pracovní postupy. V části práce nazvané „Výsledky a diskuse“ je diskutováno ověření správnosti použitých měření na jednotlivých přístrojích běžnými používanými metodami a konečně v kapitole „Vlastnosti studovaných solí“ jsou uvedeny a diskutovány výsledky termodynamických měření vybraných anorganických solí vzhledem k jejich využitelnosti pro akumulaci tepelné energie. V závěrečné kapitole je provedeno kritické zhodnocení dosažených výsledků a již na tomto místě mohu s potěšením konstatovat, že přínos dosažených výsledků pro eventuální úvahy o použití čtyř studovaných anorganických solí pro akumulaci tepelné energie je značný.

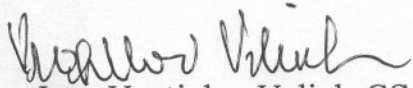
Hodnocení disertační práce: rozsah předložené práce je značný a zcela odpovídá požadavkům kladeným na doktorskou disertaci. Zpracování provedené rešerše a diskusi dosavadních poznatků považuji za velmi kvalitní. Potvrzuje značné zkušenosti autorky se zpracováním podobných studií, o čemž svědčí četné aktivní účasti autorky na řadě zahraničních kalorimetrických konferencích. Také je třeba upozornit na aktivní spolupráci s katedrou fyzikální chemie Technické univerzity ve Freibergu, která

společně s pracovištěm na Univerzitě Ulm patří k tradičním „baštám“ německé kalorimetrie.

Další části práce jsou rovněž zpracovány velmi pečlivě, dosažené výsledky jsou prezentovány převědčivě a osobně jsem přesvědčen, že budou cenným vodítkem pro technology, řešící akumulaci tepelné energie. K práci nemám žádnou vážnější kritickou připomínku. Velmi lituji, že v době zpracování tohoto tématu byl již ukončen výzkum problematiky akumulace tepelné energie v teamu doc. Skopala na katedře fyzikální chemie zdejší univerzity, který probíhal v letech 1994-2000. Jsem přesvědčen, že spojení sil obou teamů by bylo velmi produktivní.

Závěr: předloženou disertační práci paní Ing. Lucie Oravové hodnotím jednoznačně kladně a doporučuji ji k obhajobě pro získání hodnosti PhD.

V Pardubicích dne 3. března 2010.

  
Doc. Ing. Vratislav Velich, CSc.