

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vlastnosti vybraných hydrátů síranů
Bakalářská práce

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Plachta**
Osobní číslo: **C18040**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Vlastnosti vybraných hydrátů síranů**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Charakterizujte základní vlastnosti vybraných hydrátů síranů, jako je jejich struktura, charakteristické teploty fázových změn a hustota. Dále pak stanovte vlastnosti důležité pro akumulaci tepla – tepelnou vodivost, vratnost cyklů nabíjení a vybíjení.
3. Získané informace a experimentální výsledky zpracujte a předložte formou bakalářské práce

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

Seznam doporučené literatury:

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

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

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 2. 7. 2021

Jakub Plachta

PODĚKOVÁNÍ

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

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



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

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Bakalářská práce je zaměřena na studium vlastností důležitých pro akumulaci latentního tepla: tepelná vodivost, teploty tání/krytalizace, změny entalpie tání/krytalizace a podchlazení. Vlastnosti byly sledovány u hydrátů síranu a thiosíranu: heptahydrát síranu hořečnatého, heptahydrát síranu kobaltnatého, heptahydrát síranu železnatého, tetrahydrát síranu ceričitého, pentahydrát síranu mědnatého, dodekahydrát síranu draselno-hlinitého, hexahydrát síranu nikelnatého, pentahydrát thiosíranu sodného.

KLÍČOVÁ SLOVA

Teploty tání/krytalizace, latentní teplo, akumulace, hydráty.

TITLE

Properties of selected sulphates hydrates

ANNOTATION

The bachelor work is focused on properties important for the accumulation of latent heat: the thermal conductivity, the melting and crystallization temperature, the enthalpy change of melting and crystallization, the subcooling. The work concentrates on characterisation of these properties of the hydrates: magnesium sulphate heptahydrate, cobalt (II) sulphate heptahydrate, ferrous (II) sulphate heptahydrate, cerium(IV) sulphate tetrahydrate, copper (II) sulphate pentahydrate, aluminum potassium sulphate dodecahydrate, nickel (II) sulphate hexahydrate, sodium thiosulphate pentahydrate.

KEYWORDS

Melting and crystallization temperature, latent heat, accumulation, hydrates.

OBSAH

Úvod.....	11
1. Teoretická část	12
1.1 Akumulace tepla	12
1.1.1 Akumulace citelného tepla.....	12
1.1.2 Akumulace latentního tepla	13
1.2 Materiály s fázovým přechodem.....	15
1.2.1 Vlastnosti tepelně akumulčních materiálů	16
1.2.1.1 Teplotně fyzikální vlastnosti.....	16
1.2.1.2 Kinetické vlastnosti.....	17
1.2.1.3 Chemické vlastnosti.....	17
1.2.2 Dělení PCM	18
1.2.2.1 Organické materiály.....	18
1.2.2.2 Anorganické materiály.....	19
1.2.2.3 Eutektika	19
1.3 Vybrané hydráty	19
1.4 Charakterizace PCMs	23
1.4.1 Rentgenová difrakční analýza.....	23
1.4.2 Hustota	24
1.4.3 Tepelná vodivost.....	25
1.4.4 Termogravimetrie	25
1.4.5 Diferenční skenovací kalorimetrie.....	26
2. Experimentální část.....	28
2.1 Použité chemikálie.....	28
2.2 Rentgenová difrakční analýza.....	28
2.3 Termogravimetrie	31
2.4 Hustota.....	34
2.5 Tepelná vodivost.....	35
2.6 Diferenční skenovací kalorimetrie.....	35
3. Výsledky a diskuse	41
3.1 Rentgenová analýza	41
3.1.1 Heptahydrát síranu hořečnatého	41

3.1.2 Heptahydrát síranu kobaltnatého	41
3.1.3 Heptahydrát síranu železnatého	42
3.1.4 Tetrahydrát síranu ceričitého	42
3.1.5 Pentahydrát síranu mědnatého	42
3.1.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého	42
3.1.7 Hexahydrát síranu nikelnatého	42
3.1.8 Pentahydrát thiosíranu sodného	42
3.2 Termogravimetrie	42
3.2.1 Heptahydrát síranu hořečnatého	43
3.2.2 Heptahydrát síranu kobaltnatého	43
3.2.3 Heptahydrát síranu železnatého	44
3.2.4 Tetrahydrát síranu ceričitého	45
3.2.5 Pentahydrát síranu mědnatého	45
3.2.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého	46
3.2.7 Hexahydrát síranu nikelnatého	46
3.2.8 Pentahydrát thiosíranu sodného	47
3.3 Hustota	48
3.4 Tepelná vodivost	48
3.5 Diferenční skenovací kalorimetrie	49
3.5.1 Heptahydrát síranu hořečnatého	49
3.5.2 Hexahydrát síranu kobaltnatého	50
3.5.3 Heptahydrát síranu železnatého	51
3.5.4 Tetrahydrát síranu ceričitého	52
3.5.5 Pentahydrát síranu mědnatého	53
3.5.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého	53
3.5.7 Hexahydrát síranu nikelnatého	54
3.5.8 Pentahydrát thiosíranu sodného	55
3.5.9 Směs hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a pentahydrátu thiosíranu sodného ..	56
Závěr	57
Použitá literatura	58

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1 Rozdělení akumulace tepla.....	12
Obr. 2 Akumulace latentního tepla pro fázovou změnu pevná látka-kapalina.....	14
Obr. 3 Rozdělení PCMs, teploty tání a množství akumulované energie jednotlivých druhů ..	16
Obr. 4 Změna fáze pro ohřev a chlazení.....	17
Obr. 5 Rozdělení PCM.....	18
Obr. 6 Fázový diagram $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	21
Obr. 7 Fázový diagram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	21
Obr. 8 Fázový diagram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21
Obr. 9 Fázový diagram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22
Obr. 10 Spektrum rentgenové záření	23
Obr. 11 Princip odrazu záření v krystalové mřížce	24
Obr. 12 Termogravimetrická křivka hexahydrátu síranu nikelnatého.....	26
Obr. 13 Teplotní cyklus DSC pro PCM – fázové změny na ohřevu a chlazení	27
Obr. 14 XRD spektra $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C).....	29
Obr. 15 XRD spektra $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C)	30
Obr. 16 XRD spektra $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B).....	31
Obr. 17 TG/DSC křivky $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (C)	32
Obr. 18 TG/DSC křivky $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C)..	33
Obr. 19 TG/DSC křivky $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B)	34
Obr. 20 Vyhodnocení DSC cyklu – ohřev 1 pro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36
Obr. 21 Vyhodnocení DSC cyklu 1 pro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36
Obr. 22 DSC cykly $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (B)	37
Obr. 23 DSC cykly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (B)	38
Obr. 24 DSC cykly $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (B).....	39
Obr. 25 DSC cykly $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B)	40
Obr. 26 DSC cykly $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	41
Tabulka 1 Porovnání materiálu pro akumulaci citelného tepla	13
Tabulka 2 Fázové přechody a jejich vlivy	16
Tabulka 3 Porovnání teploty tání samostatných hydrátů a eutektika	19
Tabulka 4 Souhrnná tabulka vybraných hydrátů se základními parametry jako je hustota, teplota tání a molární hmotnost.....	20
Tabulka 5 Vlastnosti směsi hydrátů.....	20
Tabulka 6 Rozsahy teplot cyklů a navážka hydrátů a eutektické směsi	35
Tabulka 7 Termogravimetrická data heptahydrátu síranu hořečnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	43
Tabulka 8 Termogravimetrická data hexahydrátu síranu kobaltnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	44
Tabulka 9 Termogravimetrická data heptahydrátu síranu železnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	44
Tabulka 10 Termogravimetrická data tetrahydrátu síranu ceričitého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	45

Tabulka 11 Termogravimetrická data pentahydrátu síranu mědnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	45
Tabulka 12 Termogravimetrická data dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	46
Tabulka 13 Termogravimetrická data pentahydrátu síranu nikelnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	47
Tabulka 14 Termogravimetrická data pentahydrátu thiosíranu sodného. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu.	47
Tabulka 15 Hodnoty rozměrů tablety a její hmotnosti pro stanovení hustoty vybraných hydrátů, včetně vypočítané hustoty a hodnoty z literatury.	48
Tabulka 16 Změřené hodnoty tepelné vodivosti spolu s molární hmotností látek a tepelnou kapacitou.	49
Tabulka 17 Hodnoty DSC cyklů heptahydrátu síranu hořečnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	50
Tabulka 18 Hodnoty DSC cyklů hexahydrátu síranu kobaltnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	51
Tabulka 19 Hodnoty DSC cyklů heptahydrátu síranu železnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	52
Tabulka 20 Hodnoty DSC cyklů tetrahydrátu síranu ceričitého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	52
Tabulka 21 Hodnoty DSC cyklů pentahydrátu síranu mědnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	53
Tabulka 22 Hodnoty DSC cyklů dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	54
Tabulka 23 Hodnoty DSC cyklů hexahydrátu síranu nikelnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	55
Tabulka 24 Hodnoty DSC cyklů pentahydrátu thiosíranu sodného: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	55
Tabulka 25 Hodnoty DSC cyklů směsi hexahydrátu dusičnanu a pentahydrátu thiosíranu sodného: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace	56

Úvod

Nedávné predikce předpovídají, že spotřeba primární energie vzroste v roce 2040 o 48 %. Na druhou stranu chce Evropská unie zpomalit vyčerpání fosilních zdrojů a jejich negativní dopad na životní prostředí. V posledních letech dochází ke zvýšení povědomí o ochraně životního prostředí, což vede k posunu směrem k udržitelným zdrojům. Mezi ně můžeme zařadit sluneční záření, vlny oceánu, vítr a bioplyn, které hrají hlavní roli k zajištění potřeb rostoucí poptávky energie populace. [1]

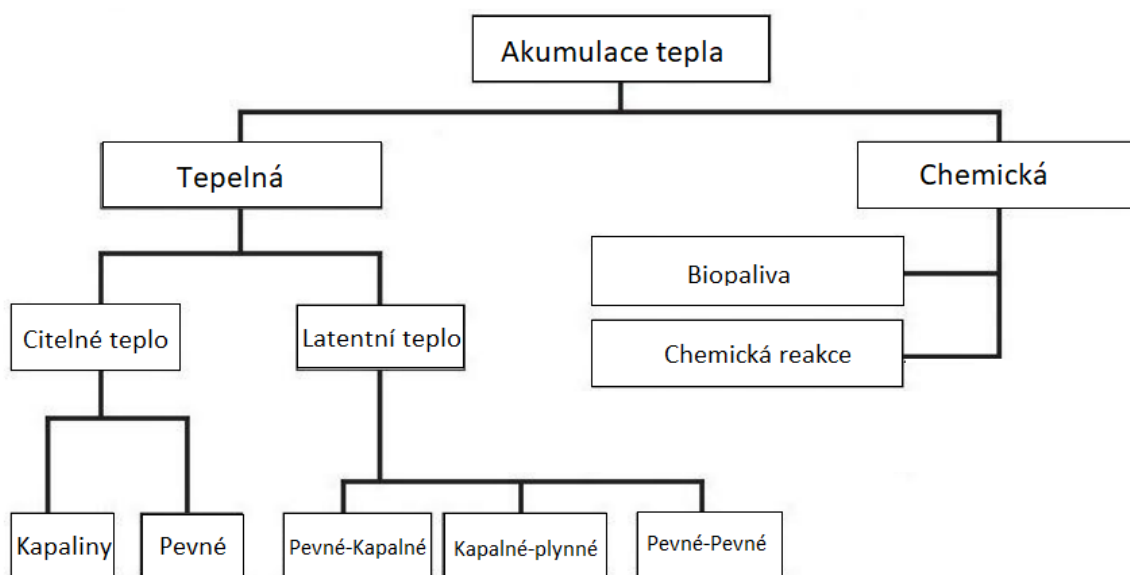
Skládování sluneční energie není až tak jednoduché, proto je potřeba vyvinout nové metody skladování energie. Skladování energie se stalo důležitou součástí technologických systémů pro obnovitelné zdroje energie.

Tato práce se zabývá schopností hydrátů síranů a thiosíranu akumulovat teplo při fázové přeměně. Takto akumulovaná energie může být používána pro vytápění a chlazení budov, ale taky nalezne využití i v jiných odvětvích (textilní, potravinářský průmysl).

1. Teoretická část

1.1 Akumulace tepla

Akumulace tepla umožňuje uchovávat teplo (energii) v čase, kdy uskladní energii z období energetického přebytku (léto, den). Výhodné pro stavby v letním období je, že můžeme akumulovat i chlad, což vede ke snížení energetické náročnosti, při využívání klimatizací, které jsou velice účinné avšak i energeticky náročné. K akumulaci energie můžeme využít libovolný vratný nebo cyklický proces, při němž vzrůstá vnitřní energie systému. Podle využívaného fyzikálně chemického principu můžeme rozdělit akumulaci tepelné energie do několika typů, dle Obr. 1. [2]



Obr. 1 Rozdělení akumulace tepla

1.1.1 Akumulace citelného tepla

Akumulace citelného tepla je nejjednodušší forma akumulace tepla. Jedná se pouze o ohřev pracovní látky. Využívá měrné teplo pracovní látky. Protože princip je snadno pochopitelný, byl tento způsob akumulace historicky první, který byl využíván. Vhodná pracovní látka má mít velkou tepelnou kapacitu a nízkou cenu, nejčastěji se jako pracovní látka využívá voda. Známy je elektrický zásobníkový ohřivač teplé vody (bojler) nebo zásobník solárního

kolektoru. Voda má ze všech látek největší měrnou tepelnou kapacitu 4,2 kJ/(kgK). V menší míře se používá kamenivo nebo jiná pevná látka. Jejich výhodou je především vyšší rozsah provozních teplot a jednodušší konstrukce akumulátoru, mají však výrazně nižší tepelnou kapacitu, pouze 0,8 až 1 kJ/(kgK). Na rozdíl od zásobníku s vodou systém nemůže být poškozen mrazem. Klasické pece na pečení chleba, akumulční kamna nebo kachlová kamna využívají akumulaci tepla v pevných látkách. [4]

Výhody akumulace citelného tepla jsou obvykle – nízká cena pracovní látky. Hlavní nevýhodou je značný objem akumulátoru a skutečnost, že využitelná teplota v průběhu vybíjení klesá. V tabulce 1 můžeme vidět nejpoužívanější materiály pro akumulaci citelného tepla.

Tabulka 1 Porovnání materiálu pro akumulaci citelného tepla [1]

Materiál	Rozsah teplot	Hustota	Měrná tepelná kapacita
	[°C]	[kg/m ³]	[J/kgK]
Písek	20	1555	800
Kámen	20	2560	879
Cihla	20	1600	840
Hliník	20	2707	896
Beton	20	2240	880
Litina	20	7900	837
Voda	0-100	1000	4190

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

$$Q_s = \int_{t_i}^{t_f} mc_p dt = mc_p (t_f - t_i) \quad (1)$$

Kde Q_s je množství akumulovaného tepla [J], m je hmotnost tepelného akumulčního média [kg], c_p je měrná tepelná kapacita [J/kgK], t_i je počáteční teplota [°C] a t_f je konečná teplota [°C]. [1]

1.1.2 Akumulace latentního tepla

Akumulace tepelné energie při použití materiálů s fázovou změnou je odlišná oproti klasickým stavebním materiálům v tom, že pro akumulaci energie se využívá mimo prostého ohřevu látky, vratných skupenských změn. Akumulace latentního tepla využívá entalpii

fázové změny pracovní látky. V čistých chemických látkách jsou možné tři druhy fázových změn: tání/tuhnutí, vypařování/kondenzace a sublimace/resublimace. [3,2]

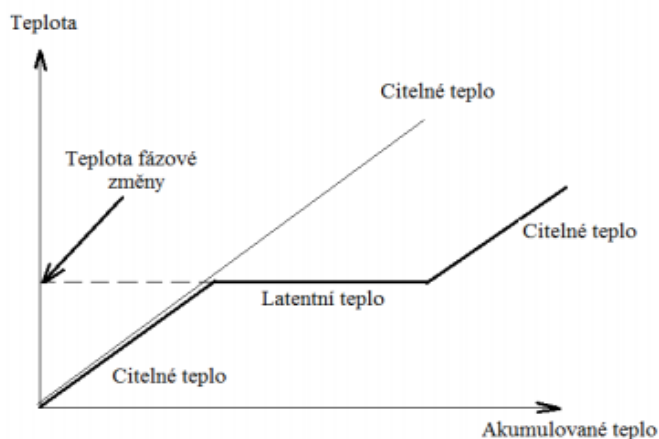
Teplu, které se při fázové změně uvolní/spotřebuje počítáme, dle Rovnice 2:

$$Q_s = m[c_{ps}(t_m - t_i) + f\Delta q + c_{pl}(t_f - t_m)] \quad (2)$$

kde m je hmotnost pracovní látky [kg], t_m je teplota tání [°C], c_{ps} je průměrná měrná tepelná kapacita pevné fáze mezi teplotami t_m a t_i [J/kgK], c_{pl} je průměrná měrná tepelná kapacita kapalné fáze mezi teplotami t_f a t_m [J/kgK], Δq je skupenské teplo [J/kg], f je frakce taveniny. [1]

Nejběžnější je využívání transformace z pevného stavu na kapalný a obráceně. Při transformaci pevná – kapalná látka, plynná – kapalná látka je možno ze všech způsobů akumulace na bázi latentního tepla naakumulovat nejvíce energie (ukázka množství akumulované energie a změny teploty je uvedena na Obr. 2). Ale skladování plynné fáze je obtížné a náročné na prostor. [3,2]

Výhodou oproti akumulaci citelného tepla je konstantní teplota a menší objem náplně. Pracovní teplotu akumulátoru lze určit vhodnou volbou pracovní látky. Jistou nevýhodou je vyšší cena pracovní látky ve srovnání s akumulací citelného tepla. V praxi se ukazuje, že chemicky čisté látky se snadno znečistí, což ovlivní teplotu fázové přeměny, obvykle dojde k rozšíření rozsahu teplot. [2]



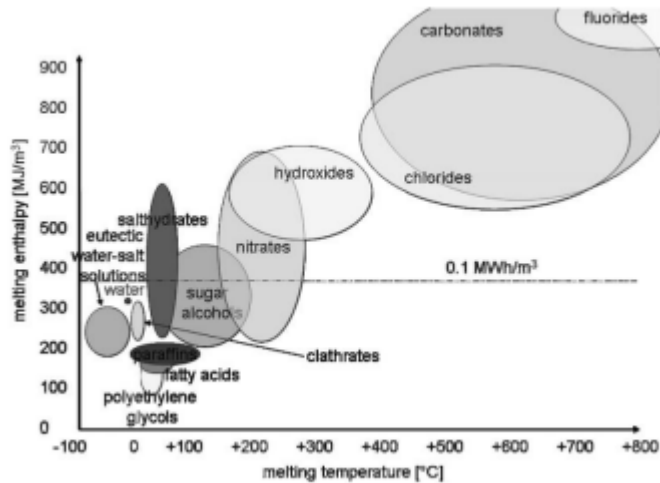
Obr. 2 Akumulace latentního tepla pro fázovou změnu pevná látka-kapalina [8]

1.2 Materiály s fázovým přechodem

Materiály s fázovým přechodem bývají označovány jako PCMs (PhaseChangeMaterials). Jedná se o látky schopné absorbovat a uvolňovat velké množství tepla během fázové přeměny. Typickým znakem těchto materiálu je téměř konstantní teplota tání a tuhnutí. Teprve po změně fáze dochází u těchto materiálů k růstu nebo poklesu teploty. Z tohoto důvodu může být využito latentního tepla k vytvoření chladicího efektu pomocí absorpce tepla v průběhu tavení PCM, nebo naopak ohřevu uvolněním tepla při tuhnutí PCM. [5]

PCMs jsou vyvíjeny pro různé aplikace v různých odvětvích – např. ve stavebnictví se dají využít k tepelné pohodě v budovách, k ochraně či chlazení budov. Bavíme-li se o použití ve stavebnictví k chlazení/ohřevu budov, požadavky na materiály je teplotní rozsah fázové změny v oblasti teplot 20-30 °C. Existují i další požadavky, které představují technické či ekonomické zhodnocení. Teplota fázového přechodu je stav, kdy materiál bude schopen akumulovat a následně uvolňovat tepelnou energii. Jedná se o důležitý parametr při výběru, bereme-li v úvahu nejvyšší denní teplotu vzduchu v místnosti v letním období v nevýrobních prostorech 27 °C, je oblast teploty tání vhodná právě v okolí této hodnoty. Dále se mohou uplatnit v klimatizačních jednotkách a solárních systémech. Další velkou aplikační oblast představuje textilní a sportovní průmysl, kde se předpokládá využití pro vylepšení termoregulačních vlastností oblečení zvyšující komfort při nošení. V západní Číně využívají pastevci PCM získané z jačího másla a rostlinných tuků. Tento materiál je vetkán do jejich oděvu a při pohybu, kdy ženou svá stáda na horské pastviny taje a následně při hlídání svého stáda opět krystalizuje a zahřívá svého nositele. V roce 1965 byly patentovány ohřívací vložky s hydridem lithia pro horolezce a polární badatelé. Dále pak solární systémy sloužící například pro ohřev vody. Tyto systémy jsou široce využívány díky snadné výrobě a nízkým nákladům na údržbu. Dále pak v elektrárnách jako prostředek ke snížení rozdílů mezi poptávkou po energii a dodávkou energie. Další aplikační oblast představují lékařské aplikace, kde se látky používají např. k ohřevu a chlazení operačních stolů, k přenosu léku k různým terapiím. Volba a výběr tepelně akumulačních materiálů závisí na daných teplotních podmínkách aplikace. [5, 6, 7, 8]

Hodnoty změny entalpie vynesené v závislosti na teplotě tání jsou pro různé skupiny látek uvedeny na Obr. 3.



Obr. 3 Rozdělení PCMs, teploty tání a množství akumulované energie jednotlivých druhů [8]

1.2.1 Vlastnosti tepelně akumulčních materiálů

Základní požadavky na PCM je nehořlavost, netoxický materiál, chemická stabilita, vysoké měrné skupenské teplo fázového přechodu, vysoká tepelná kapacita, recyklovatelnost, odolnost proti podchlazení a přijatelná cena.

Vlastnosti můžeme dělit do skupin: teplotně-fyzikální vlastnosti, kinetické vlastnosti, chemické vlastnosti a ekonomické vlastnosti. [7]

1.2.1.1 Teplotně fyzikální vlastnosti

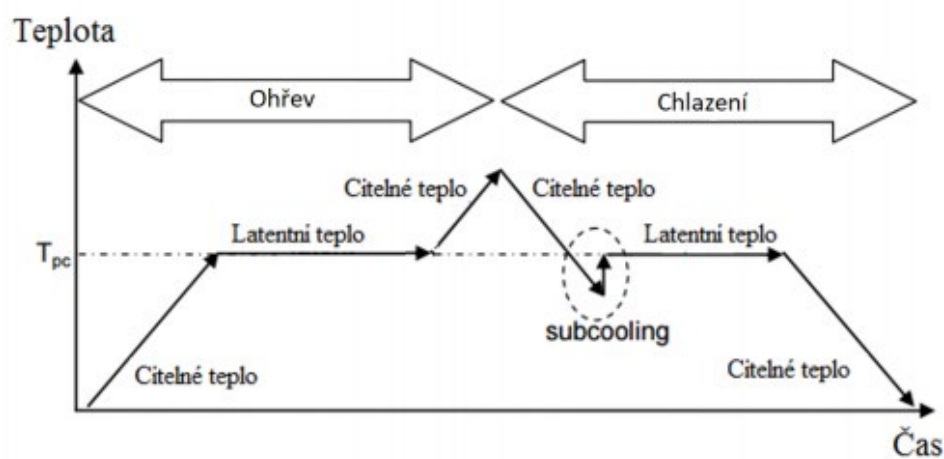
Mezi teplotně fyzikální vlastnosti řadíme teplotu tání ve využitelné oblasti viz. (obr. 3), velké latentní teplo tání viz. (tabulka 2), vysoká tepelná kapacita, vysoká tepelná vodivost v obou skupenstvích, malé objemové změny viz. (tabulka 2), nízký tlak tvořících se par. [7]

Tabulka 2 Fázové přechody a jejich vlivy

Přechod skupenství		Objemové změny	Latentní teplo	Poznámky
Pevné	Plynné	Velké	Velké	Kvůli obrovským objemovým změnám nepoužitelné
Kapalné	Plynné	Velké	Velké	Kvůli obrovským objemovým změnám nepoužitelné
Pevné	Kapalné	Malé	Střední	Objemová změna dosahuje maximálně 10 %

1.2.1.2 Kinetické vlastnosti

Mezi kinetické vlastnosti řadíme vysokou nukleaci (odolnost proti podchlazení) a vysokou rychlost růstu krystalů. Podchlazení (supercooling, subcooling) je stav, který nastane, když je materiál podchlazen pod teplotu fázové přeměny a proces tuhnutí nenastane, viz Obr. 4. Podchlazení se nejčastěji vyskytuje u hydrátů solí. Tento problém řešíme přidáním nukleačních činitelů. V případě organických materiálů tento problém nenastává. [7,8]



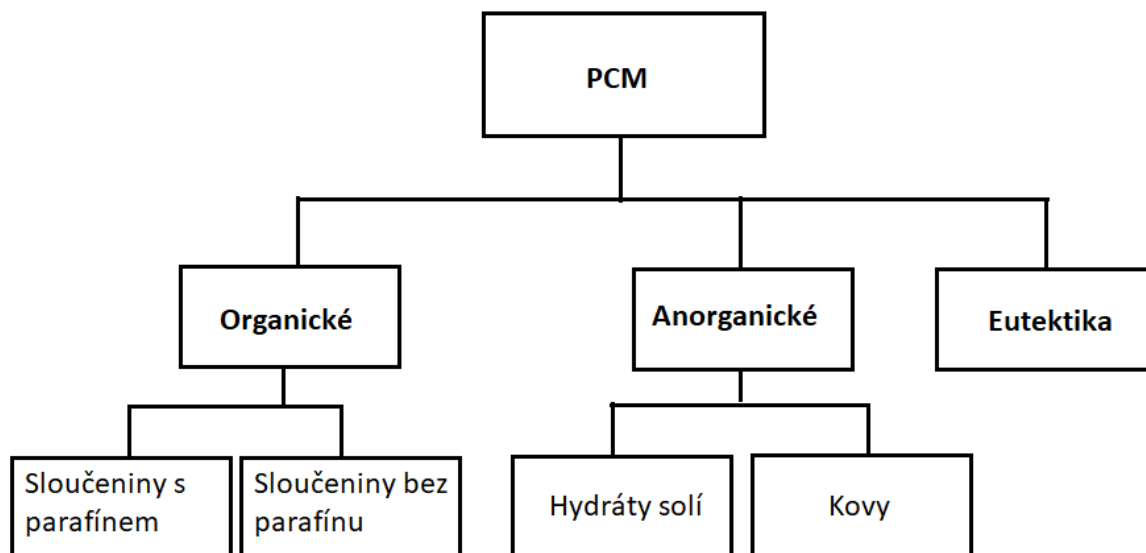
Obr. 4 Změna fáze pro ohřev a chlazení [8]

1.2.1.3 Chemické vlastnosti

Mezi chemické vlastnosti patří požadavek na absolutně vratný cyklus krystalizace a tání, stálost vlastností i s rostoucím počtem cyklů, materiál nesmí být korozivní ve vztahu k ostatním materiálům, netoxický, nezápalný a nevýbušný. [7]

1.2.2 Dělení PCM

Při splnění výše popsaných vlastností dělíme PCMs podle chemického složení (Obr. 5)



Obr. 5 Rozdělení PCM [7]

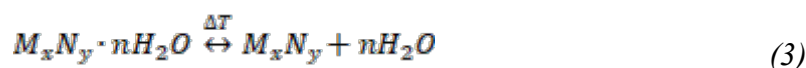
1.2.2.1 Organické materiály

Organické materiály můžeme dělit dle Obr. 5 na sloučeniny s parafínem a sloučeniny bez parafínu. Velkou výhodou těchto sloučenin je jejich vlastní nukleace. Díky této vlastnosti nedochází k problémům s podchlazováním. Organické PCMs jsou obvykle dražší než anorganické. Většina parafinových vosků jsou vedlejším produktem z ropných rafinérií, a proto jsou k dispozici v hojném množství, ale za relativně vysokou cenu (1882 USD/kg). Mezi PCMs z mastných kyselin můžeme zařadit kyselinu stearovou, kyselinu palmitovou a kyselinu olejovou. Nevýhodou organických materiálu je nižší hodnota latentního tepla a měrné skupenské teplo. Mohou reagovat s betonem a mohou být hořlavé (tento problém může být řešen pomocí vhodného zapouzdření a omezit tak kontakt s betonem). Tepelná vodivost je nižší než u hydrátových solí, což omezuje výměnu tepla a rychlost nabíjení a vybíjení. Problém s vodivostí můžeme řešit pomocí přípravy disperze s vysoce vodivých částic (měď, hliník, grafit atd.). Výhody těchto materiálu je jejich chemická stabilita, nekoroziivnost, neobsahují podchlazovací jevy a jsou recyklovatelné. Navíc organické PCMs, jako jsou mastné kyseliny, lze získat z obnovitelných zdrojů (rostlinné, živočišné tuky). [7,9]

1.2.2.2 Anorganické materiály

Anorganické PCMs s fázovou změnou pevná látka-kapalina zahrnují solné hydráty a kovy.

Soli hydrátu byly nejvíce zkoumány pro účel akumulace tepla při nízkých teplotách. Za solné hydráty lze považovat slitiny anorganických solí a vody, což vede k typické krystalické pevné látce obecného vzorce $AB \cdot xH_2O$. Jejich přechod fázových změn lze ve skutečnosti považovat za dehydrataci nebo hydrataci soli (dle rovnice 3), i když tento proces lze přirovnat k roztavení nebo zmrazení sloučeniny. Solné hydráty se obvykle taví buď na solný hydrát s menším počtem vod nebo na bezvodý hydrát. Během fázového přechodu je uvolňována kapalná voda z hydratované soli a rozpouští zbylé molekuly nehydrátové soli. [7, 10, 11]



1.2.2.3 Eutektika

Eutektikum je tuhá směs dvou látek, jejichž krystaly se vytváří při tuhnutí společně. Čisté eutektikum vzniká v takovém mísicím poměru obou složek, při kterém je teplota tuhnutí směsi nejnižší. Pokud je mísicí poměr odlišný, vzniká směs podeutektická, u které je tuhá fáze tvořena směsí eutektika a krystalů jedné složky nebo směs nadeutektická, u které je tuhá fáze tvořena směsí eutektika a krystalů druhé složky. Výhodou eutektických směsí je snížení teploty tání/krystalizace směsi (viz. Tabulka 3), nevýhodou použití těchto směsí jsou korozivní vlastnosti. [7]

Tabulka 3 Porovnání teploty tání samostatných hydrátů a eutektika

Chemický vzorec	Teplota tání [°C]	Zdroj
$MgNO_3 \cdot 6H_2O$	89,9-95	[12]
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48	[17]
$MgNO_3 \cdot 6H_2O + Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (80 : 20)	47,3	[13]

1.3 Vybrané hydráty

Pro práci byly vybrány hydráty síranu, thiosíranu a směs pentahydrátu thiosíranu sodného a hexahydrátu dusičnanu hořečnatého (složení dle tabulky 3). Vybrané vlastnosti studovaných hydrátů jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Souhrnná tabulka vybraných hydrátů se základními parametry jako je hustota, teplota tání a molární hmotnost.

Název	xH ₂ O	Triviální název	Vzhled/Forma	Hustota při 25 °C	Teplota tání	Molární hmotnost [17]
				[g/cm ³]	[°C]	[g/mol]
MgSO ₄	7	Epsomská sůl	Bílé krystaly	1,680 [14]	48,5 [15]	246,48
CoSO ₄	7	Červená skalice	Oranžočervené krystaly	1,956 [16]	96,8 [16]	281,10
FeSO ₄	7	Zelená skalice	Zelený prášek	1,898 [17]	64 [17]	278,05
Ce(SO ₄) ₂	4	x	Žlutooranžové krystaly	2,433 [17]	180 [17]	404,30
CuSO ₄	5	Modrá skalice	Modré krystaly	2,286 [17]	110 [17]	249,69
KAl(SO ₄) ₂	12	Kamenec	Bílé krystaly	1,757 [17]	92 [17]	474,39
NiSO ₄	6	x	Modrozelené krystaly	2,07 [17]	53 [17]	262,85
Na ₂ S ₂ O ₃	5	x	Bílé krystaly	1,69 [17]	48 [17]	248,19
Mg(NO ₃) ₂	6	Hořečnatý ledek	Bílé krystaly	1,46 [17]	89 [17]	256,41

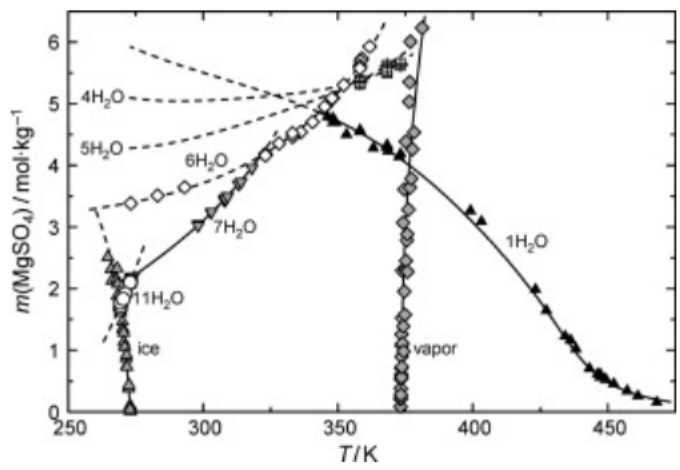
V tabulce můžeme vidět jednotlivé podobnosti síranů, avšak jejich odlišnosti jsou viditelné v bodě tání. Bod tání je důležitou vlastností pro aplikaci jednotlivých síranů.

V tabulce 5 jsou uvedeny vlastnosti připravené výše zmiňované směsi dusičnanu a thiosíranu. Přídavkem thiosíranu k dusičnanu došlo k poklesu teploty tání dusičnanu a zároveň se vyřešil problém nukleačních center v čistém thiosíranu

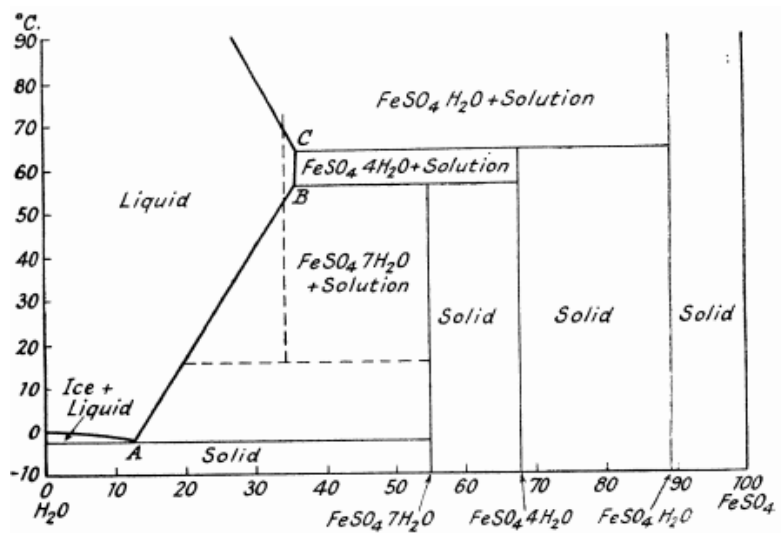
Tabulka 5 Vlastnosti směsi hydrátů

Název	Poměr	Teplota tání	Zdroj
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	80:20	47,3 °C	[13]

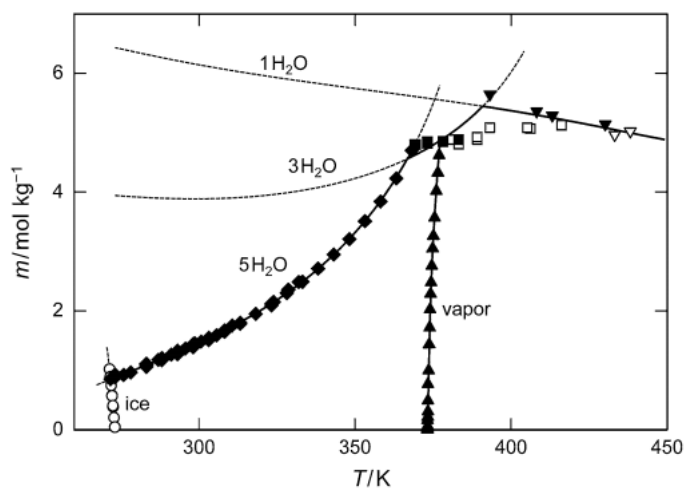
Pro předpověď chování jednotlivých hydrátů je důležité znát fázové diagramy (Obrázky 6-9), abychom mohli předpovědět chování při fázových přechodech, stanovit teplotu fázové změny a teploty rozkladu daných hydrátů.



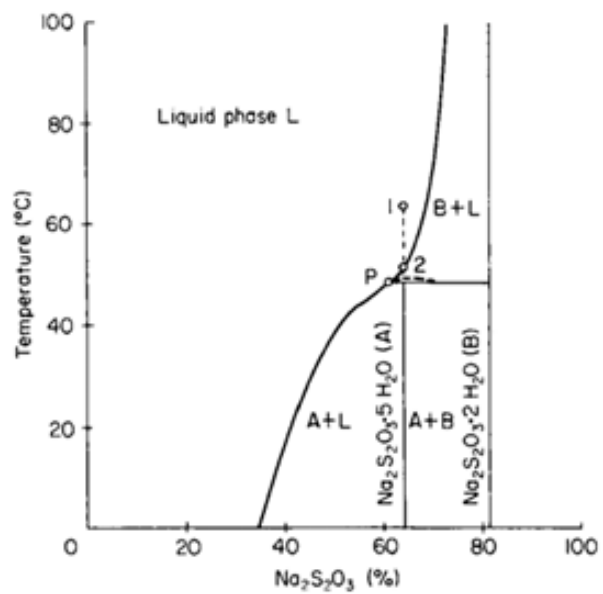
Obr. 6 Fázový diagram $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [18]



Obr. 7 Fázový diagram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [19]



Obr. 8 Fázový diagram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]



Obr. 9 Fázový diagram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21]

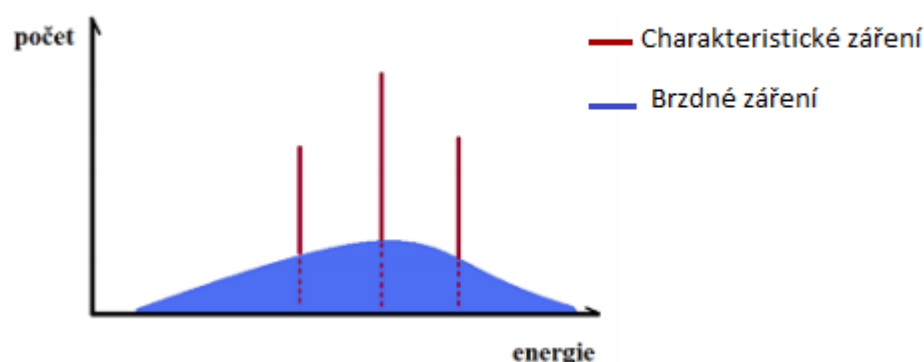
1.4 Charakterizace PCMs

1.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je určena ke stanovení kvantitativního a kvalitativního složení látek. XRD vychází z principu krystalografického uspořádání látek a interakce rentgenového záření s částicemi, které tvoří krystalickou mřížku látek. Metoda poskytuje informace o rozměrech atomové mřížky, ze kterých lze získat informace o mřížkové konstantě materiálu, krystalové orientaci, velikostech krystalitů, o přesném složení směsi různých fází, ale i o tom o jaký materiál se jedná. [22, 23]

Rentgenové paprsky jsou generovány v rentgenové trubici žhavením katodového vlákna, což vede k emisi elektronů. Použitím urychlovacího napětí jsou elektrony urychleny směrem k terčíku, který je těmito elektrony bombardován. Má-li dopadající elektron dostatek energie k uvolnění elektronu z obalu atomů terčíku, dojde k jeho vyražení a jeho místo zaujme elektron z vyšší energetické hladiny. Rozdíl těchto energií je vyzářen ve formě fotonu charakteristické rentgenového záření. Každý materiál používaný jako terčík v tomto procesu vyzářuje vlastní jedinečné vlnové délky rentgenového záření. [22, 23]

Pro XRD se používá charakteristické rentgenové záření, které obsahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami, které jsou dány materiálem antikatody. Mimo jiné vzniká i brzdné záření, které se ke stanovení nepoužívá, protože je spojeno pouze se změnou rychlosti elektronu (viz. Obr. 10). [22, 23]



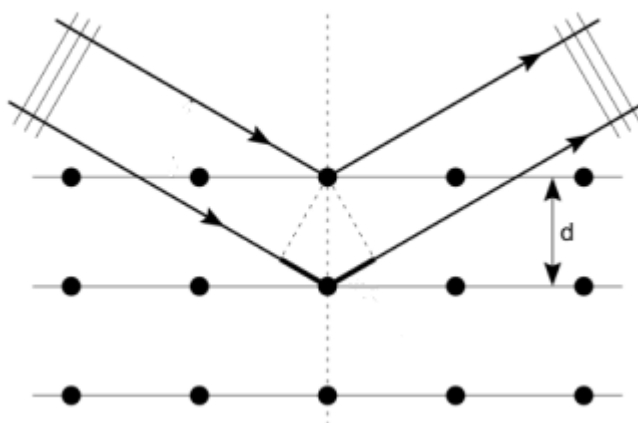
Obr. 10 Spektrum rentgenové záření [23]

Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření odraženého od krystalické struktury vzorku. Interakci dopadajících paprsků se vzorkem způsobí jejich odraz, což vyústí v konstruktivní interferenci, ale pouze

v případě, že je splněna podmínka Braggova zákona. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v 3D prostoru. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice (rovnice 4). Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížková konstanta (viz Obr. 11), která charakterizuje krystalovou soustavu

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (4)$$

kde d je mezivinná vzdálenost, ϑ difrakční úhel (Braggův úhel), n je reflexe, λ je vlnová délka a hkl jsou Millerovy indexy. [23]



Obr. 11 Princip odrazu záření v krystalové mřížce [23]

1.4.2 Hustota

Hustota ρ je poměr hmotnosti m tělesa k jeho objemu V , dle rovnice 5:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Takto získaná hodnota hustoty je ovšem průměrná hustota, která předpokládá rozložení hmoty v tělese stejnoměrné. Pro měření hustoty pevných látek používáme metodu přímého měření hustoty. Tato metoda spočívá ve využití vzorce pro stanovení průměrné hustoty tělesa. Je nutné přesné zvážení tělesa, případně redukci na vakuum (započítat vztakovou sílu vzduchu).

Pro výpočet hustoty tělesa ve tvaru válce využíváme upravenou rovnici (rovnice 6):

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (6)$$

kde r je poloměr válce [m], h je výška válce [m], m je hmotnost válce [kg]. [24]

1.4.3 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je charakteristická vlastnost materiálu, která určuje jeho schopnost vést teplo. Představuje rychlost, s jakou teplo prostupuje z jedné oblasti s vyšší teplotou do oblasti s nižší teplotou. Koeficient tepelné vodivosti k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] je definován jako množství tepla, které musí za jednotku času projít tělesem, aby na jednotkovou délku byl jednotkový teplotní spád. Předpokládáme, že se teplo šíří pouze jedním směrem. Koeficient tepelné vodivosti je mírně závislý na teplotě. U kovů se zvyšující se teplotou klesá, zatímco u polovodičů s rostoucí teplotou stoupá. Pokud použijeme zařízení typu modified plane source, kde plocha čipu slouží jako zdroj tepla i senzor, pak je primárně měřenou veličinou efuzivita e [$\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$], definičně jaké množství tepla jsme předali za daný čas na jednotku plochy a jednotkový teplotní spád. Efuzivita je materiálový parametr, který určuje schopnost materiálu vyměňovat tepelnou energii s jeho okolím, jedná se o experimentálně určenou veličinu. Je odvozená z tepelné vodivosti, tepelné kapacity a hustoty dle rovnice:

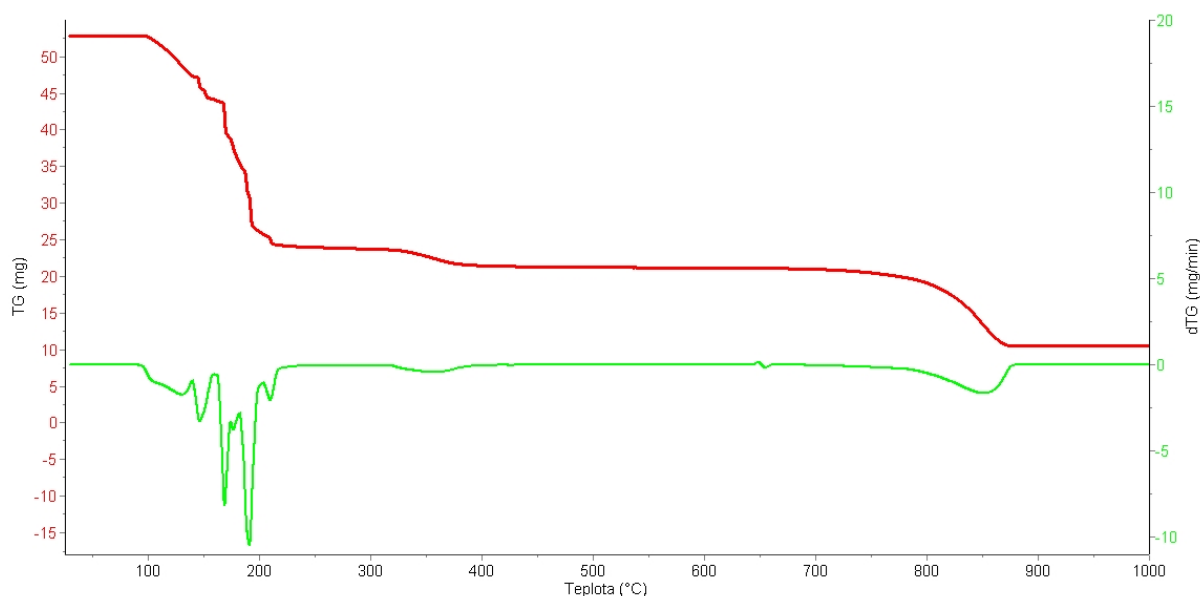
$$k = \frac{e^2}{\rho \cdot C_p} \quad (7)$$

kde C_p je měrná tepelná kapacita [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], e je efuzivita [$\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$].

Efuzivita materiálu souvisí s vnímáním tepla či chladu materiálu. Nízká hodnota odpovídá pocitu tepla materiálu, kdežto vyšší hodnoty odpovídají pocitu chladu materiálů. Využívá se k osobnímu vnímání tepla/chladu látek.

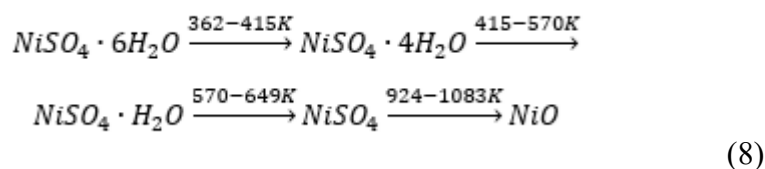
1.4.4 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TG) je jednou ze základních metod termické analýzy. Patří mezi dynamické analytické metody. Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání a ochlazování, případně při konstantní teplotě. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě (případně na čase) $m = f(T)$ nebo pomocí derivace termogravimetrických křivek dTG (Obr. 12). Termogravimetrické křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho teplotní stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikající při rozkladu.



Obr. 12 Termogravimetrická křivka hexahydrátu síranu nikelnatého

Na osu x se vynáší teplota ($^{\circ}\text{C}$; K) a na osu y hmotnost (mg; %). Zlomy na termogravimetrické křivce jsou úseky, kdy se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (změna hmotnosti). Suma zlomů představuje celkový úbytek hmotnosti. Jednotlivé zlomy na Obr. 12 odpovídají dehydrataci a rozkladu hexahydrátu síranu nikelnatého, dle rovnice 8.

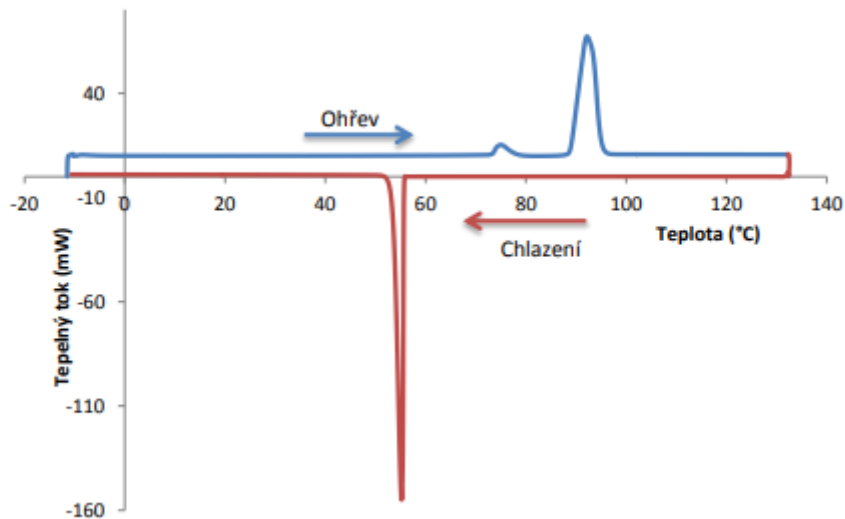


Zařízení tvoří elektrická pec, analytické váhy, nosič vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení. Vlastní termogravimetrická analýza probíhá na termováhách. Měřený vzorek je v kelímku umístěném v blízkosti termočlánku, který snímá aktuální teplotu. Materiál kelímku je nejčastěji platina, korund, keramika. Měření probíhá v inertní atmosféře vzácného plynu (nejčastěji Ar) nebo N_2 , případně na vzduchu nebo v atmosféře reakčního plynu. [12]

1.4.5 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie je nejběžnější kalorimetrickou experimentální technikou používanou pro charakterizaci látek a při studiu kinetiky nejrůznějších procesů. Tato metoda je využívána pro určení teploty tání a teploty krystalizace PCM. Výstupním signálem této

metody je tepelný tok mezi vzorkem a referenčním materiálem v závislosti na teplotě nebo na čase (Obr. 13). Pro použití přístroje je potřeba nakalibrovat teplotu a to pomocí tání čistých kovů. Tání čistých kovů se také používá ke kalibraci změny entalpie procesu.



Obr. 13 Teplotní cyklus DSC pro PCM – fázové změny na ohřevu a chlazení [12]

Z jednotlivých píků (které odráží probíhající proces), lze určit teploty tání, krystalizace a pomocí výpočtu plochy pod píkem, lze určit změnu entalpie daného procesu. Pomocí této metody dále můžeme stanovit tepelnou kapacitu pomocí tepelného toku a rychlosti ohřevu. [12, 26]

2. Experimentální část

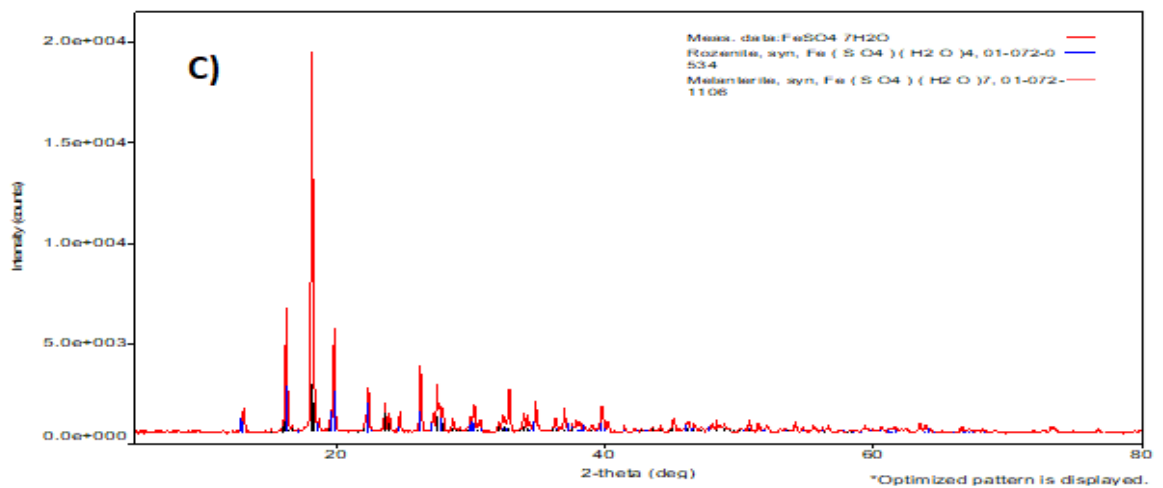
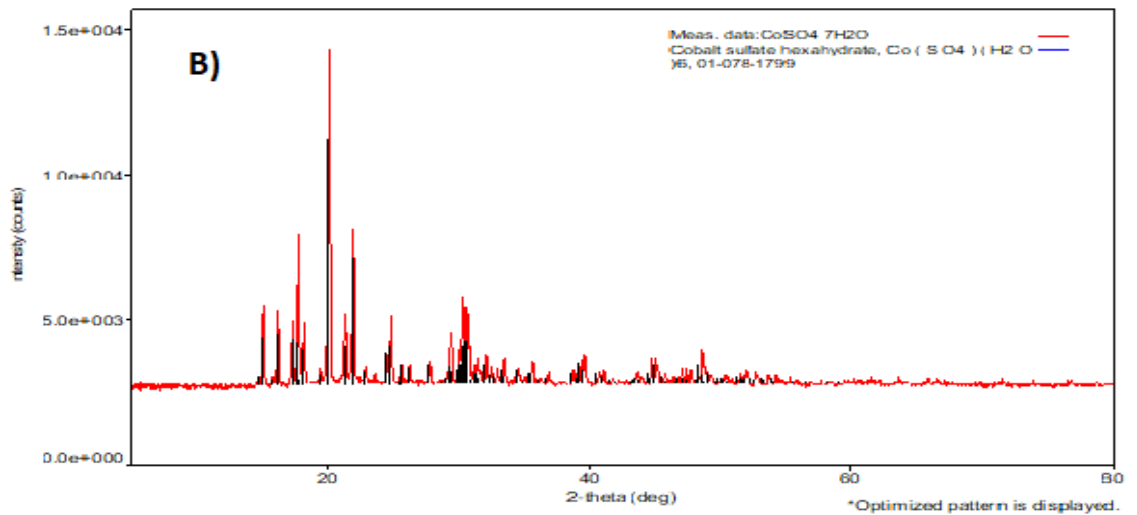
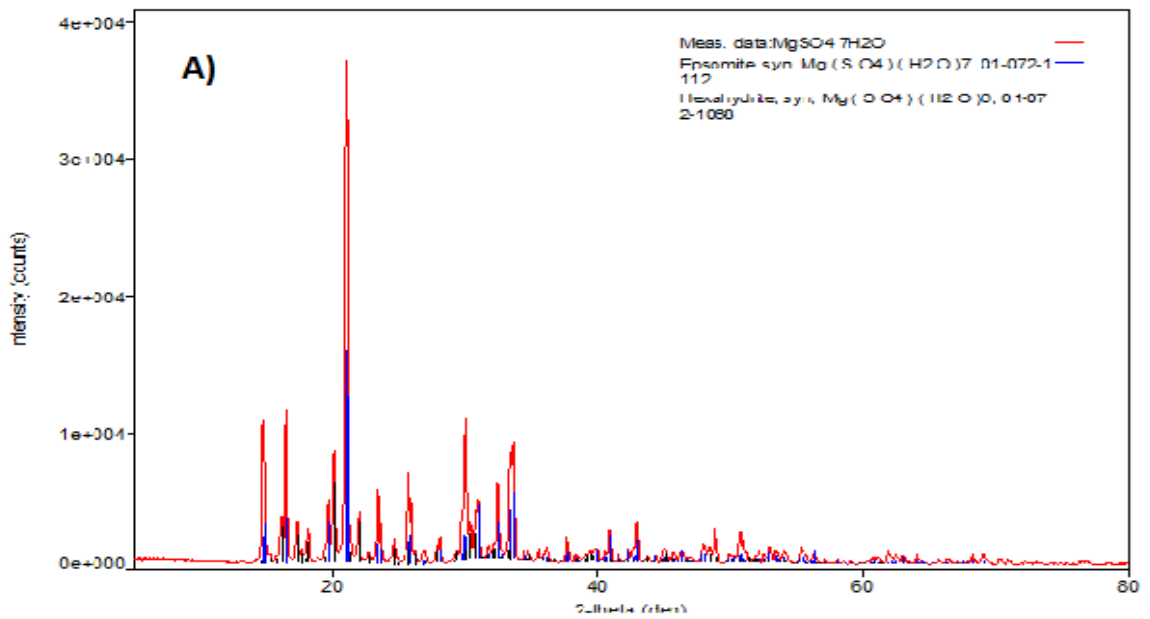
2.1 Použité chemikálie

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	Lachema, Brno (p.a.)
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	Penta, Chrudim (p.a.)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	Lachema, Brno (p.a.)
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	Lachema, Brno (98%)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Lach – Ner s.r.o. (p.a.)
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	Lachema, Brno
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	Sigma – Aldrich, Praha (p.a.)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Lachema, Brno

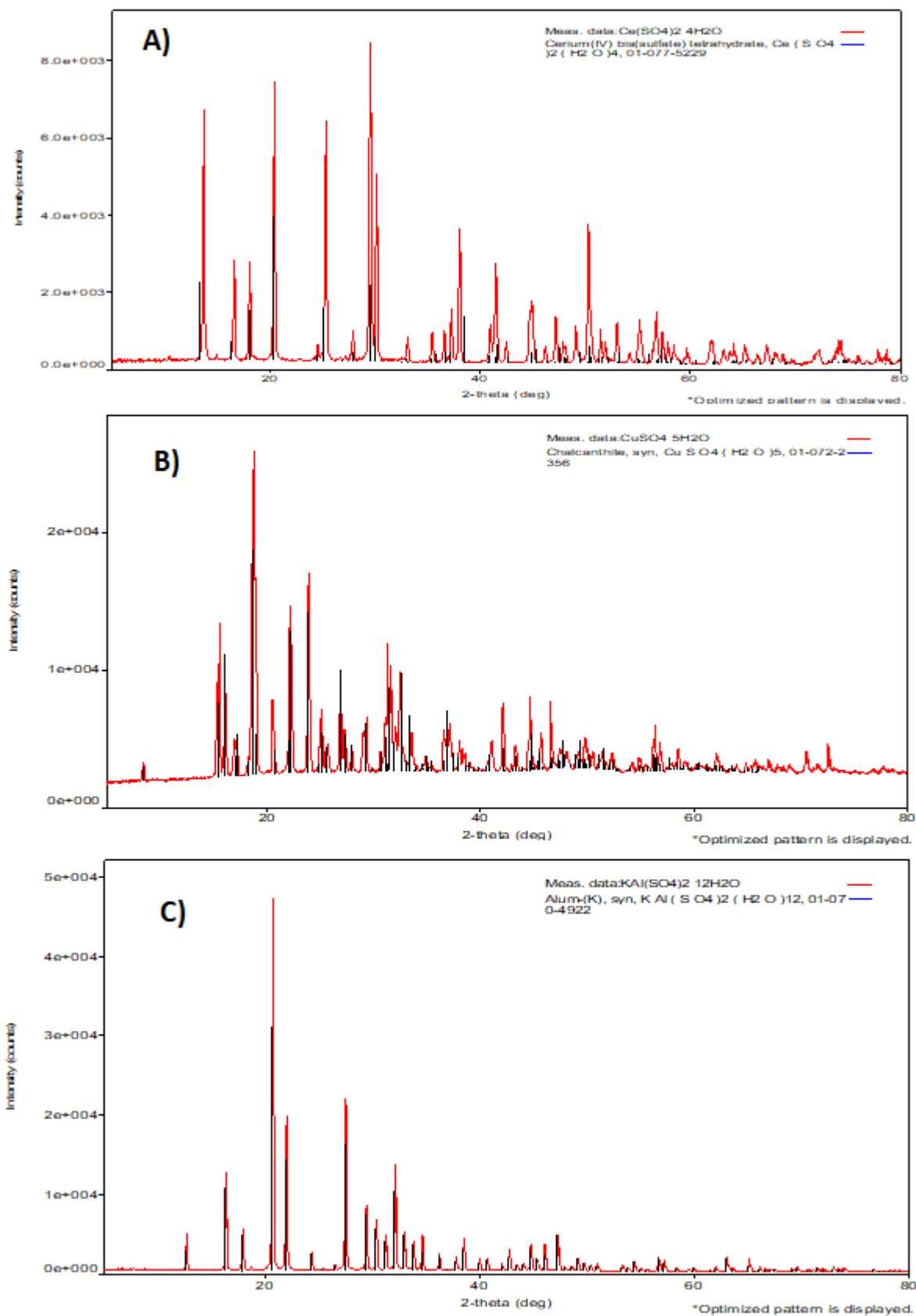
2.2 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo charakterizováno složení jednotlivých hydrátů síranů a thiosíranu. Byla stanovena kvalita složení a jednotlivý počet vod, dle krystalické mřížky.

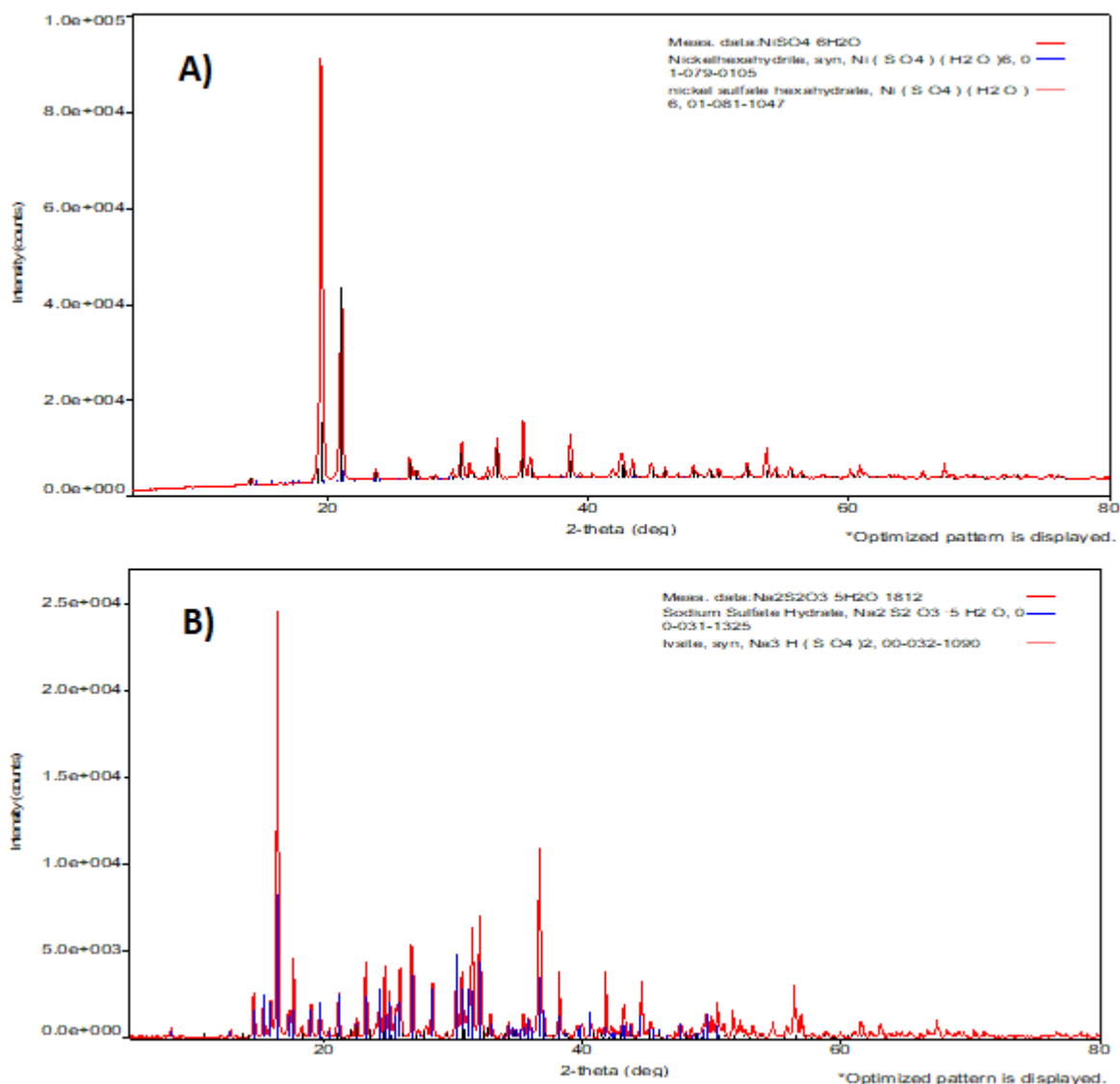
Vzorky všech osmi studovaných látek byly pro XRD měření upraveny rozdrčením v achátové třecí misce, tak abychom získali práškový materiál, který byl následně nanášen na tenké sklíčko, na kterém byly látky vloženy do přístroje Rigaku MiniFlex 600. Měření rentgenovými paprsky bylo provedeno při teplotě 25 °C, v celkovém rozsahu 5-80 ° 2 θ , s velikostí kroku 0,02 °, rychlostí 10 °/min, při napětí 40 kV a hodnotě proudu 15 mA. Po změření rentgenových spekter byly zmíněné spektra porovnány z databází v počítači (PFL 4+). Jednotlivé XRD spektra hydrátů jsou znázorněny na obr. 14-16.



Obr. 14 XRD spektra MgSO₄ · 7H₂O (A), CoSO₄ · 7H₂O (B), FeSO₄ · 7H₂O (C)



Obr. 15 XRD spektra $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C)



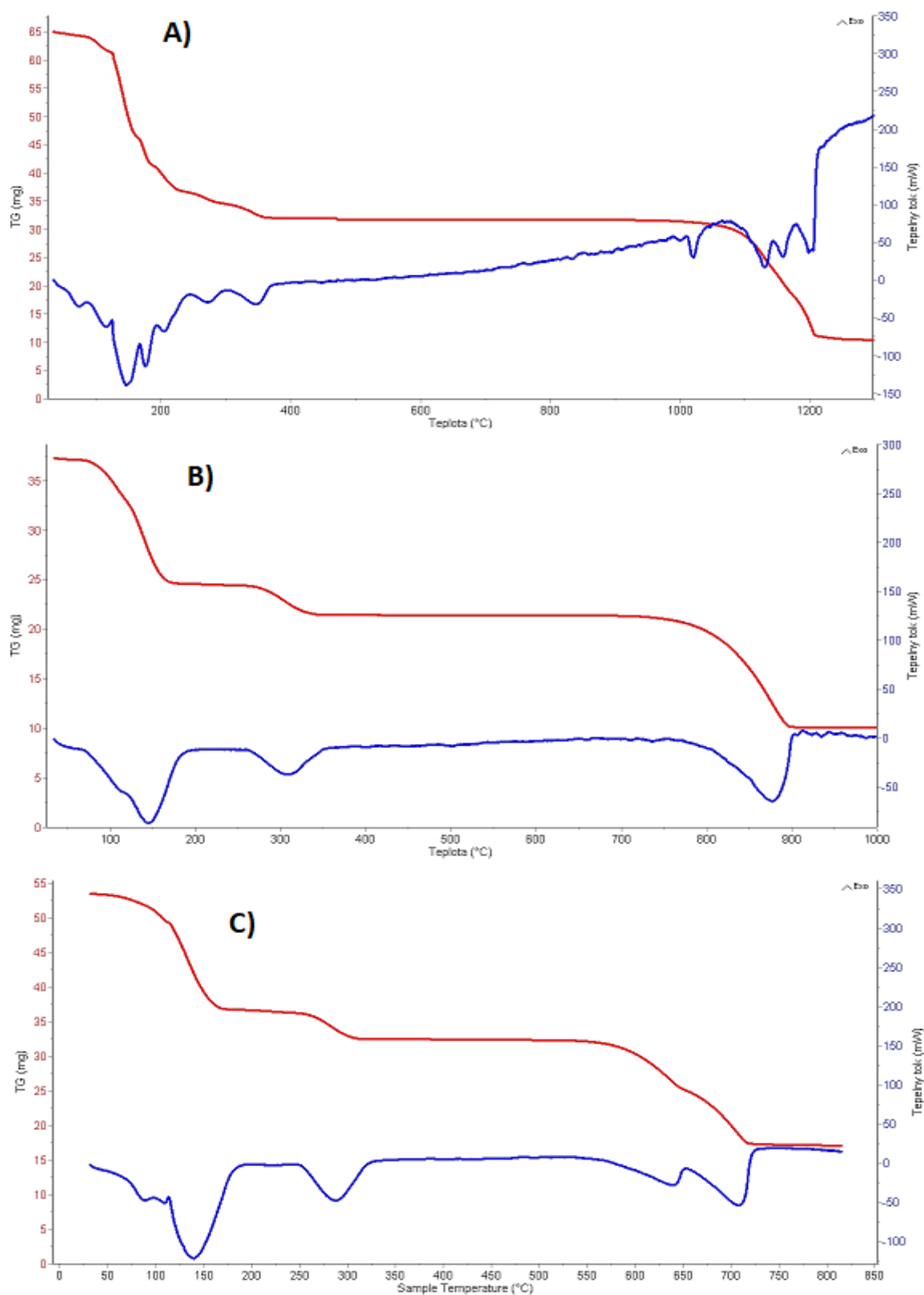
Obr. 16 XRD spektra $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B)

2.3 Termogravimetrie

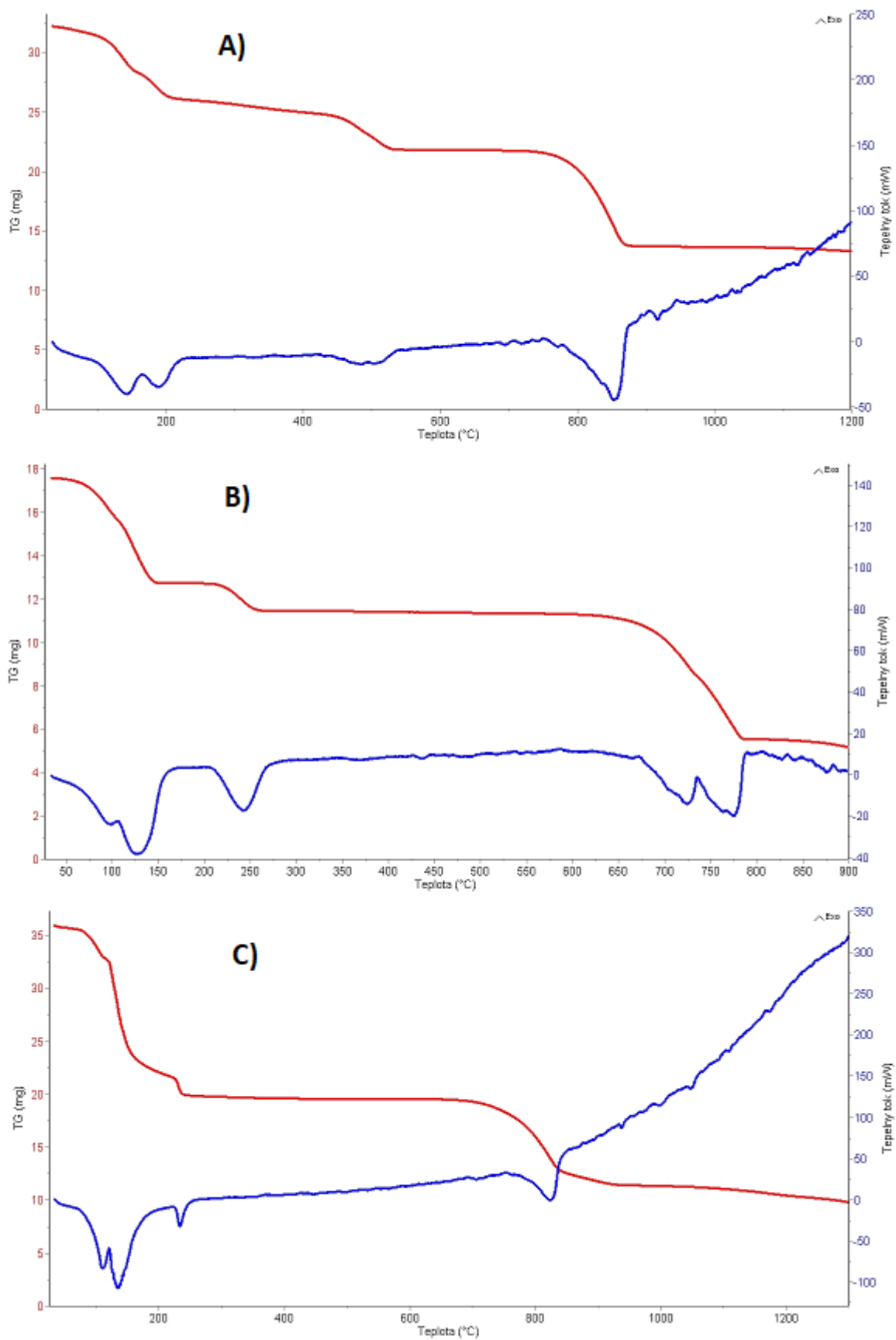
Měření termogravimetrických křivek spolu s DSC signálem bylo provedeno pomocí zařízení TG/DSC Labsys (Setaram, Francie). Měření probíhalo v korundových kelímcích v atmosféře argonu při konstantní rychlosti ohřevu 10 K/min. Kalibrace byla provedena vedoucím práce na indium pro změnu entalpie a pomocí 6 kovů pro kalibraci teploty v širokém rozmezí hodnot.

Při stanovení úbytku hmotnosti a procentuálního úbytku byla sestrojena i pomocná osa dTG (derivace TG křivky), která znázornila změny úbytků hmotností. K určení ΔH reakce byla plocha píku ohraničena sestrojením sigmoidy, která zohlednila průběh linie DSC signálu před

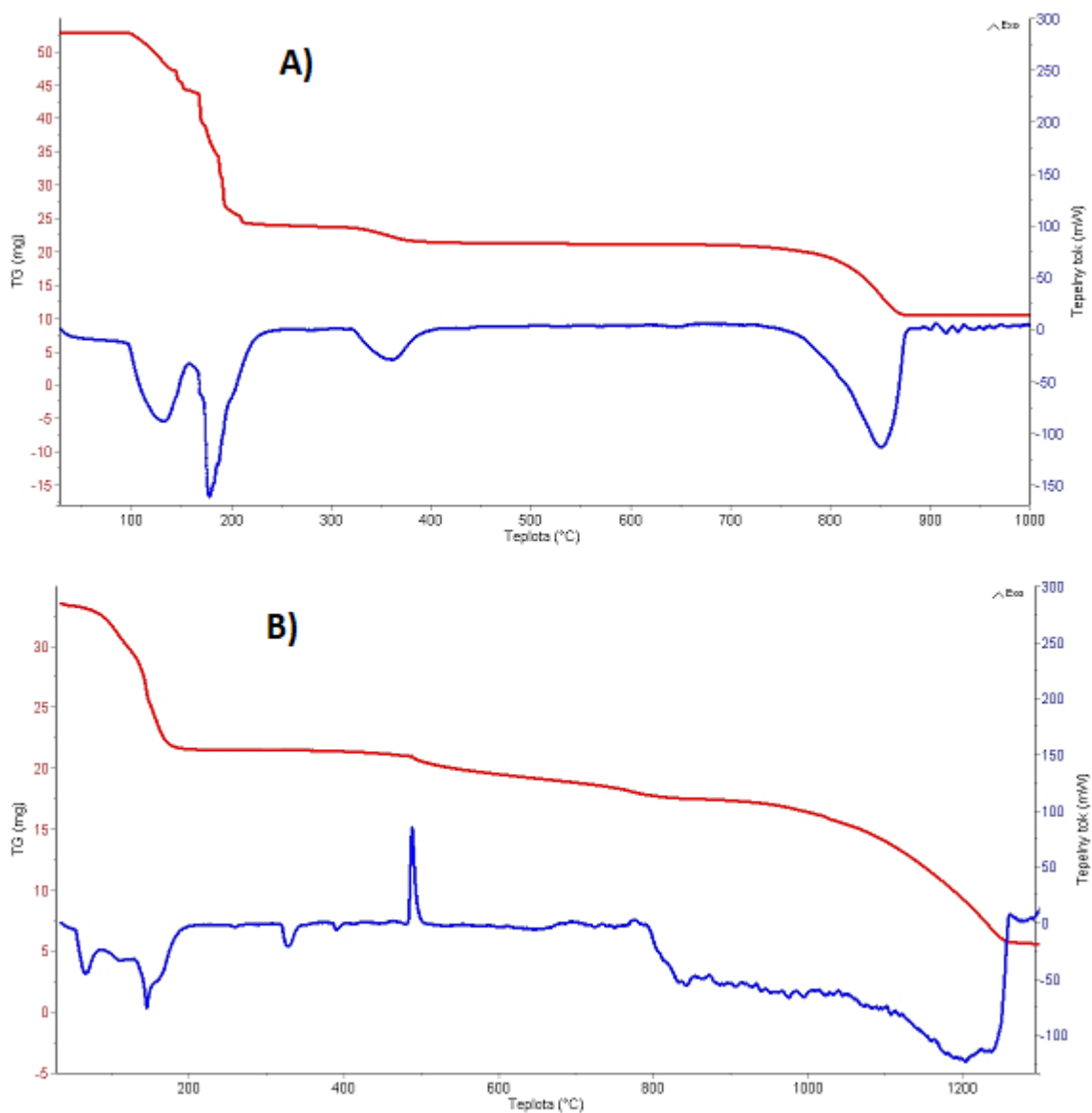
a za efektem. Jednotlivé TG/DSC křivky všech studovaných hydrátů jsou znázorněny na Obr. 17-20.



Obr. 17 TG/DSC křivky $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (A), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (B), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (C)



Obr. 18 TG/DSC křivky $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (A), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (B), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (C)



Obr. 19 TG/DSC křivky $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B)

2.4 Hustota

Hustota vybraných hydrátů síranů a thiosíranu byla stanovena pro látky ve formě tablet. Měření hustoty probíhalo pomocí posuvného měřidla a vážení na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Nejprve byly jednotlivé hydráty rozdrceny v achátové třecí misce a vloženy do dutého ocelového válečku, ve kterém byly následně slisovány do tablet pomocí tabletovače BSML11 (Brio Hranice) a tlaku 1 MPa (vznikla tableta ve tvaru válce). Jednotlivé tablety byly změřeny a zváženy, hodnoty byly zaznamenány do tabulky 15.

2.5 Tepelná vodivost

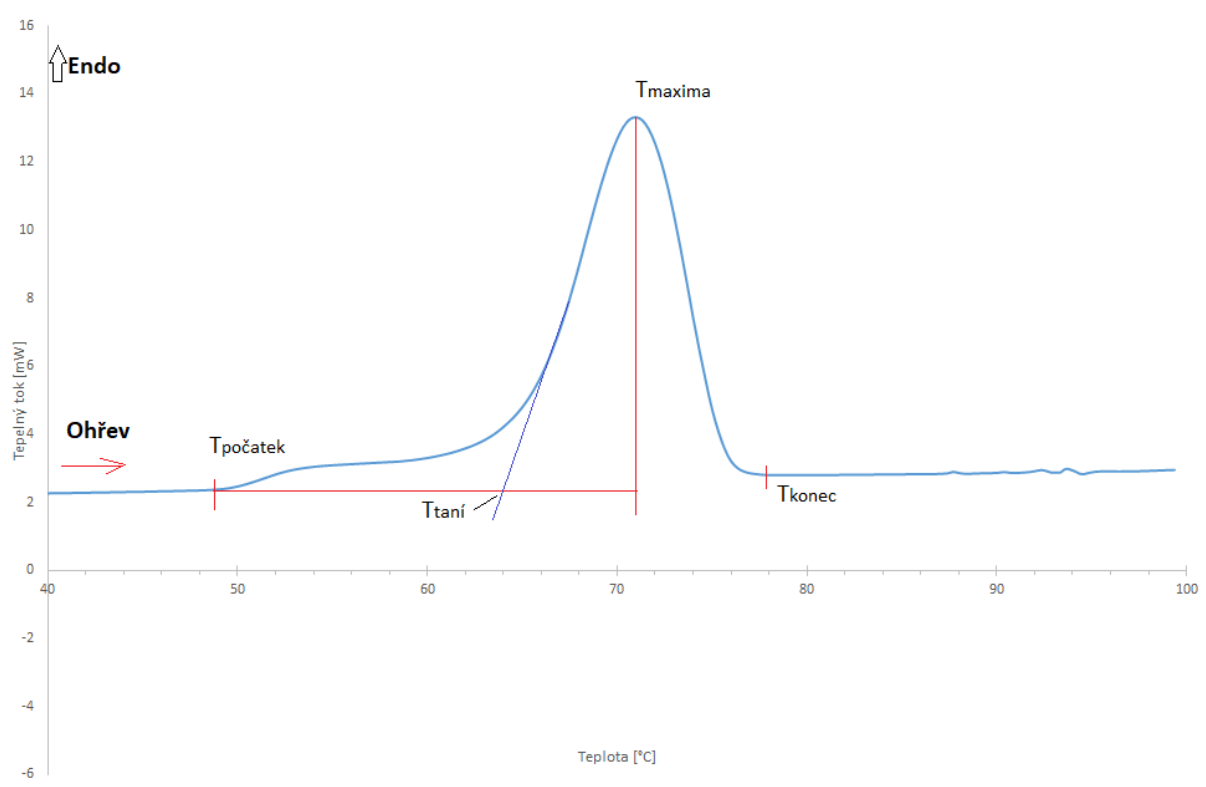
Měření tepelné vodivosti probíhalo pomocí zařízení pro měření tepelné vodivosti TCi (C-Therm, Kanada). Přístroj byl kalibrován pomocí referenčního materiálu – destilovaná voda (průměrná hodnota tepelné vodivosti 0,609 W/mK). Poté probíhalo měření tepelné vodivosti jednotlivých hydrátů, které byly zpracovány ve formě tablet z měření hustoty. Abychom zvýšili styčnou plochu tablety a dosáhli dobrého kontaktu s plochou senzoru, byla mezi senzor a tabletu přidána termovodivá pasta, která kompenzovala nerovnosti povrchu tablety. Při měření bylo na tabletu vloženo závaží, aby opět zlepšilo kontakt mezi senzorem a tabletou. Výsledky byly zaznamenány do tabulky 16.

2.6 Diferenční skenovací kalorimetrie

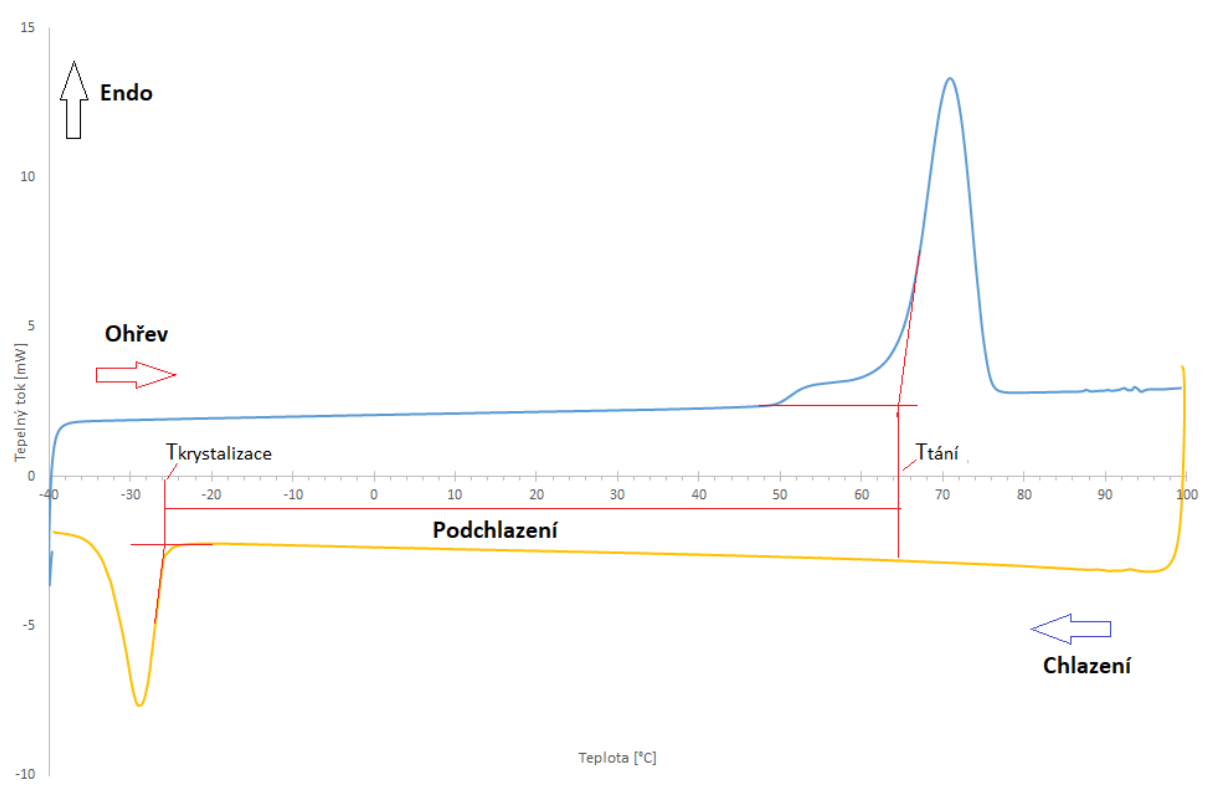
Měření probíhalo pomocí přístroje DCS Pyris 1 s chlazením. Jednotlivé hydráty byly naváženy v hliníkových kelímcích na analytických váhách. Následně byl hliníkový kelímek zalisován, abychom zamezili odpaření hydrátové vody. Kalibraci prováděla vedoucí práce a baselina byla měřena pomocí prázdných hliníkových kelímků. Jednotlivé teplotní cykly hydrátů a směsi byly prováděny při kontinuální rychlosti ohřevu 10 K/min. Rozsah teplot cyklů a navážky jednotlivých měření jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 Rozsahy teplot cyklů a navážka hydrátu a eutektické směsi

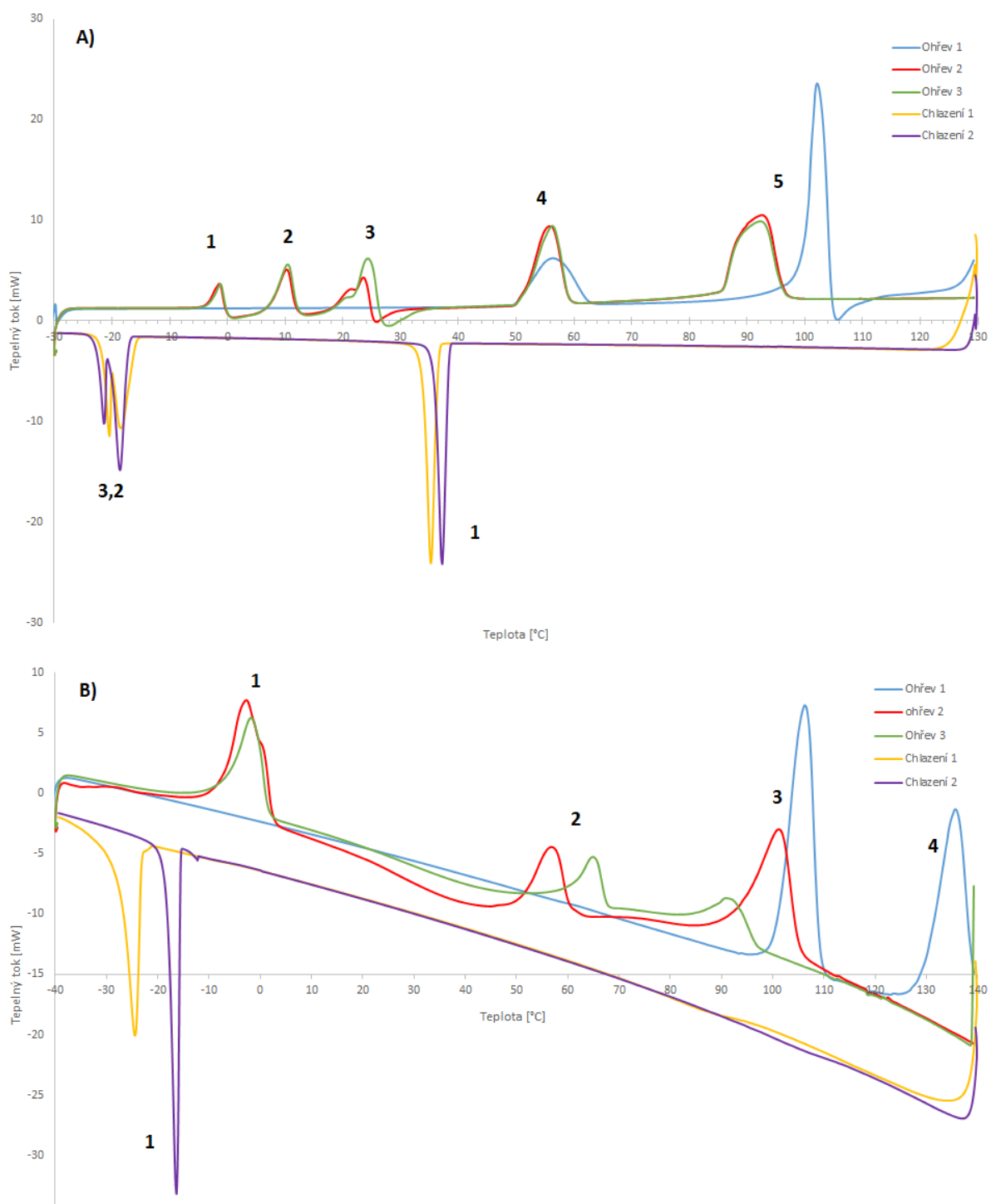
Název	Rozsah teplot	Navážka
	[°C]	[mg]
MgSO ₄ · 7H ₂ O	-30; 130	5,85
CoSO ₄ · 7H ₂ O	-40; 140	9,03
FeSO ₄ · 7H ₂ O	-40; 100	10,05
Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	-40; 220	12,4
CuSO ₄ · 5H ₂ O	-30; 130	13,3
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	-30; 130	11,94
NiSO ₄ · 6H ₂ O	-30; 140	18,07
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	-30; 80	9,29
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O (80:20)	-20; 145	4,47



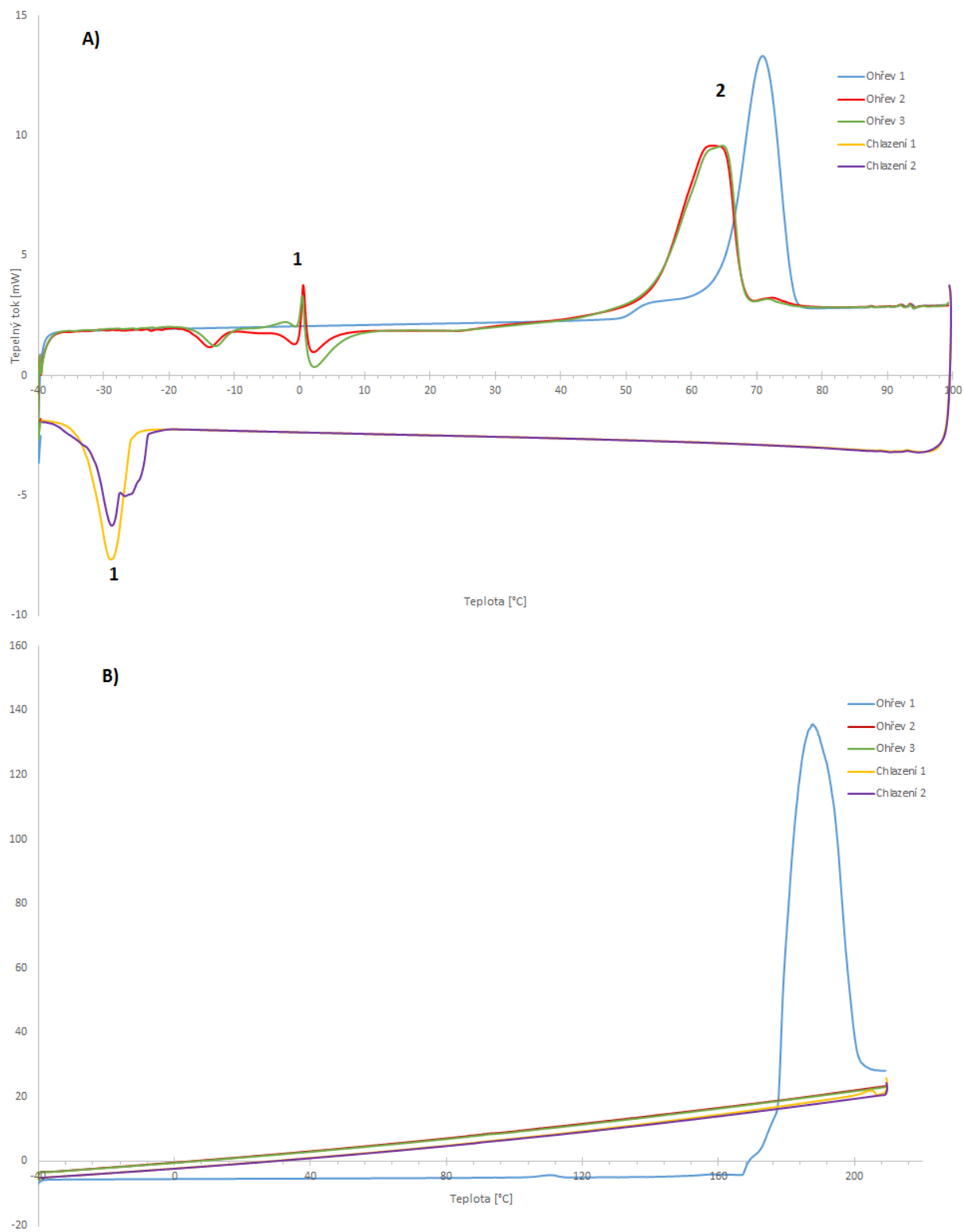
Obr. 20 Vyhodnocení DSC cyklu – ohřev 1 pro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



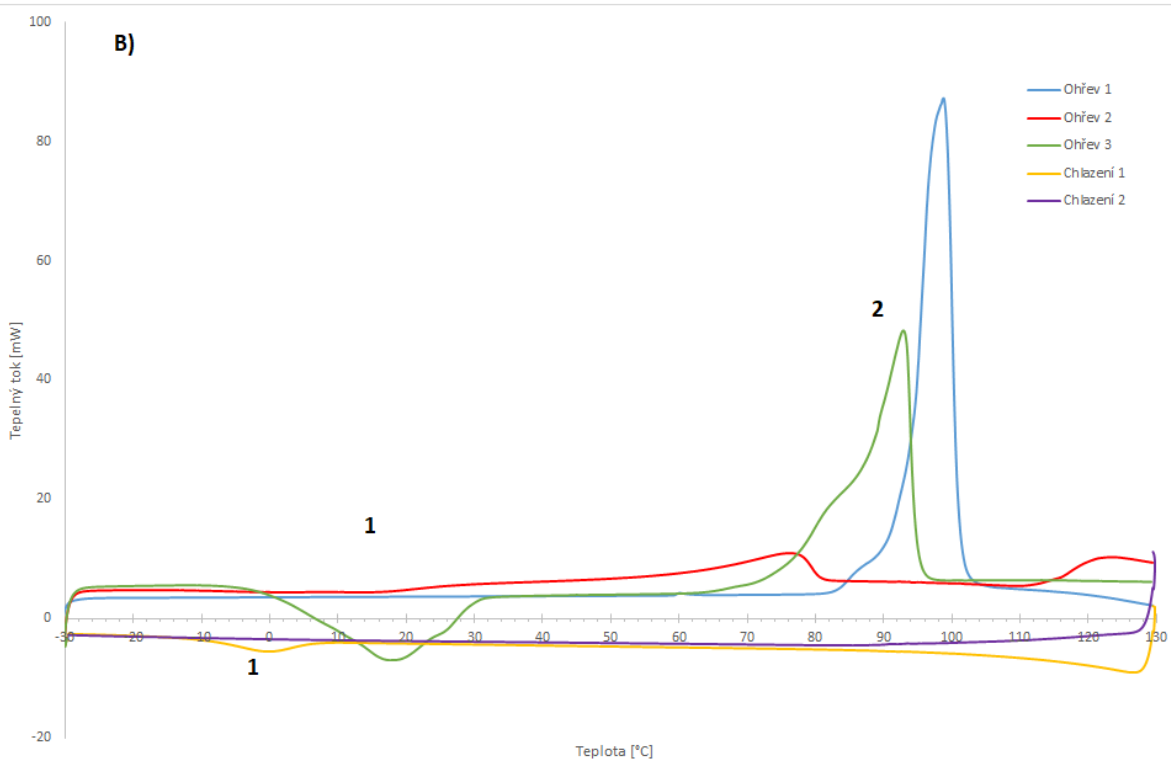
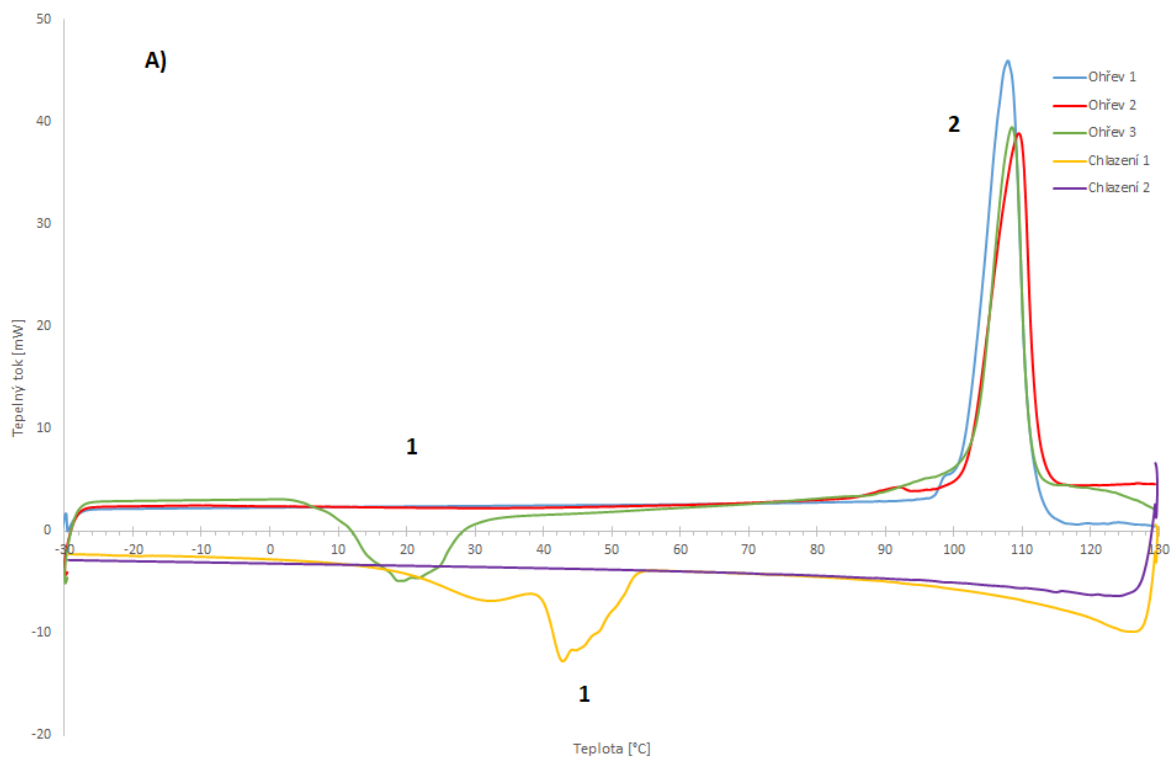
Obr. 21 Vyhodnocení DSC cyklu 1 pro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



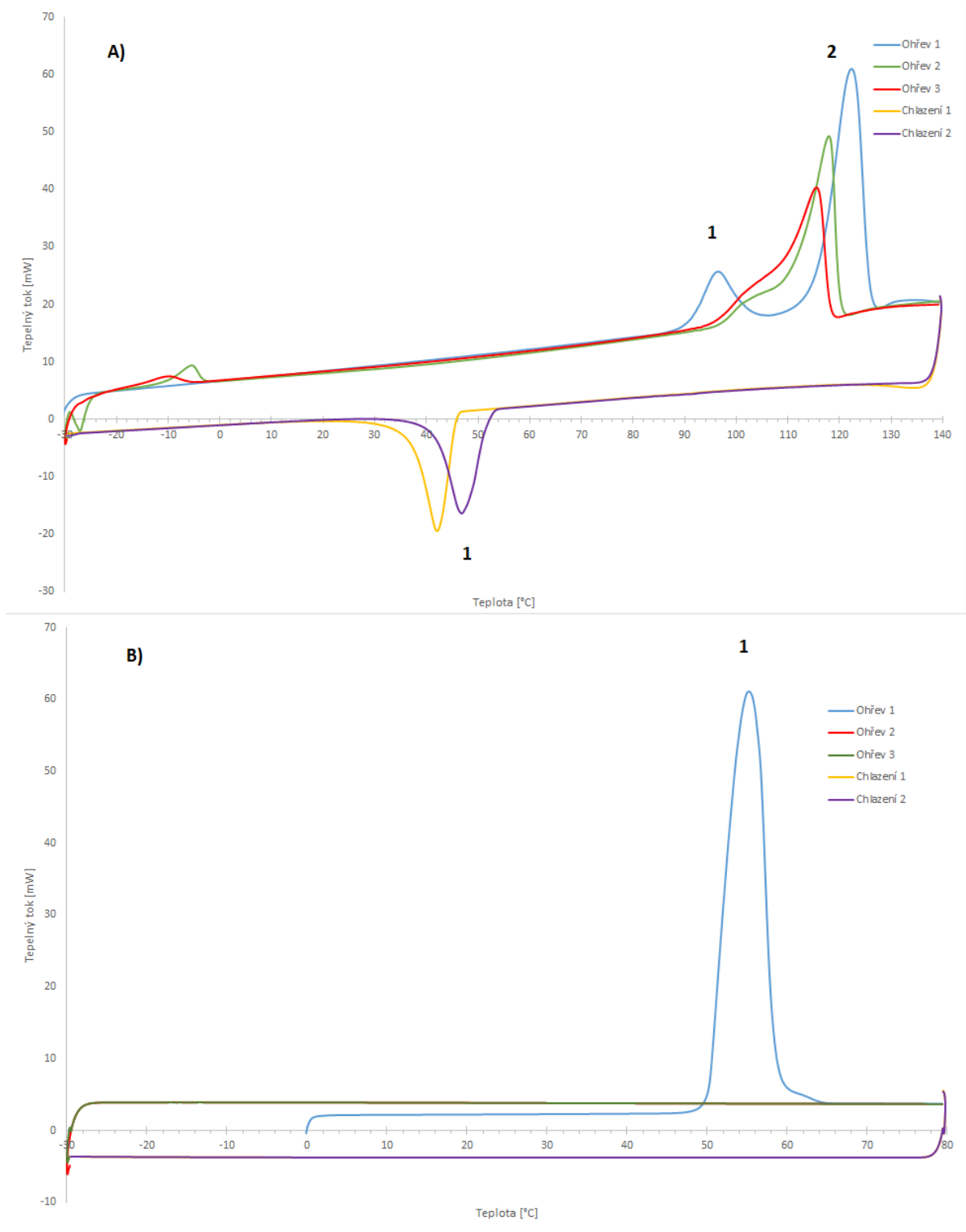
Obr. 22 DSC cykly $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (A), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (B)



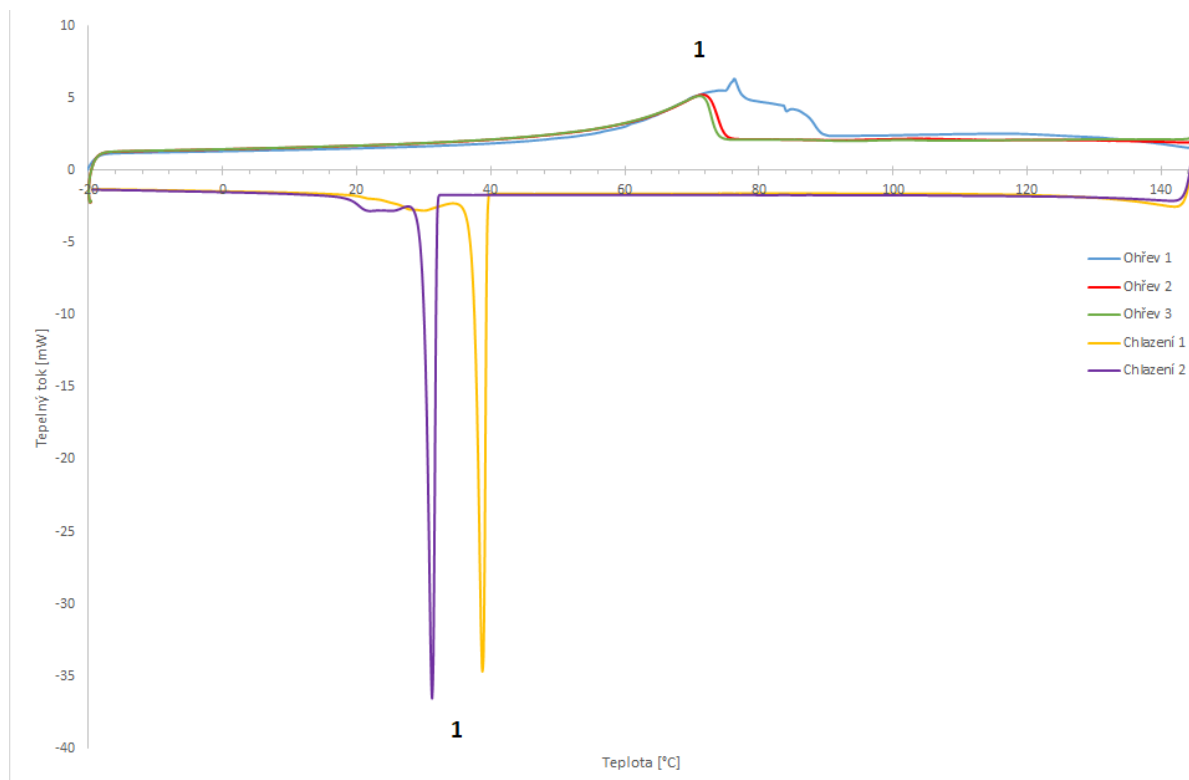
Obr. 23 DSC cykly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (B)



Obr. 24 DSC cykly $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (B)



Obr. 25 DSC cykly $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B)



Obr. 26 DSC cykly $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3. Výsledky a diskuse

3.1 Rentgenová analýza

Dle postupu uvedenému v experimentální části byly připraveny všechny studované látky na měření rentgenové difrakce. Měření probíhalo při pokojové teplotě a běžné vzdušné vlhkosti a všechny studované látky byly za těchto podmínek v pevném stavu a dostatečně suché, takže se daly dobře roztírat na jemný prášek. V další části jsou popsány jednotlivé získané záznamy.

3.1.1 Heptahydrát síranu hořečnatého

Na difrakčním spektru na Obr. 14 A jsou znázorněny sytě červené čáry, které charakterizují vzorek a modré čáry charakterizují heptahydrát síranu hořečnatého z databáze. Světle červené čáry odpovídají difrakčnímu spektru hexahydrátu síranu hořečnatého. Důsledkem nálezů malých píků, které odpovídaly přítomnosti šestivodého hydrátu, bylo zjištěno, že se jedná o směs 6 a 7 vodého hydrátu síranu hořečnatého.

3.1.2 Heptahydrát síranu kobaltnatého

Modré čáry na Obr. 14 B označují pozice tabelovaných difrakčních linií pro hexahydrát síranu kobaltnatého a červené linie označují vzorek. Při porovnání těchto píků vyplývá, že vzorek není heptahydrát, ale hexahydrát síranu kobaltnatého.

3.1.3 Heptahydrát síranu železnatého

Modrá linie na Obr. 14 C náleží tetrahydrátu síranu železnatého z databáze, sytě červená vzorku a světle červená heptahydrátu síranu železnatého z databáze. Porovnáním těchto linií vyplývá, že vzorek není čistý heptahydrát, ale jsou zde přítomny i linie tetrahydrátu. Vzorek je směsí heptahydrátu a tetrahydrátu.

3.1.4 Tetrahydrát síranu ceričitého

Modrá linie na Obr. 15 A pro tetrahydrát síranu ceričitého z databáze a červená linie pro vzorek. Píky vzorku odpovídají tetrahydrátu síranu ceričitého z databáze z toho vyplývá, že se jedná o čistou látku.

3.1.5 Pentahydrát síranu mědnatého

Modrá linie na Obr. 15 B odpovídá pentahydrátu síranu mědnatého z databáze a červená linie pro vzorek. Píky vzorku odpovídají pentahydrátu síranu mědnatého z databáze, z toho vyplývá, že se jedná o čistou látku.

3.1.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého

Modrá linie na Obr. 15 C odpovídá dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého z databáze a červená linie pro vzorek. Píky vzorku odpovídají dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého z databáze z toho vyplývá, že se jedná o čistou látku.

3.1.7 Hexahydrát síranu nikelnatého

Modrá linie Obr. 16 A odpovídá hexahydrátu síranu nikelnatého z databáze a červená linie pro vzorek. Píky vzorku odpovídají hexahydrátu síranu nikelnatého z databáze, z toho vyplývá, že se jedná o čistou látku, pouze intenzity píků jsou mírně posunuté.

3.1.8 Pentahydrát thiosíranu sodného

Modrá linie na Obr. 16 B odpovídá pentahydrátu thiosíranu sodného, sytě červená linie odpovídá vzorku a světle červená náleží $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Porovnání difrakčních linií databáze a získaných rentgenových spekter vyplývá, že vzorek skládá z pentahydrátu síranu sodného s příměsí $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

3.2 Termogravimetrie

Ověření složení látek studovaných v rámci této práce bylo provedeno také pomocí termogravimetrie spojené s DSC. Z hmotnostních úbytků lze poznat, zda se jedná o předpokládané hydráty nebo ne – porovnáním teoretických hmotnostních úbytků

s experimentálními dle předpokládaných reakcí. V další části jsou jednotlivě popsány výsledky studovaných látek.

3.2.1 Heptahydrát síranu hořečnatého

Vyhodnocení experimentálních dat z obrázku 17 A je uvedeno v tabulce 7. Jak je vidět, výsledky neodpovídají zcela teoretickým hodnotám. První úbytek hmotnosti v rozmezí teplot 44-120 °C nejspíše odpovídá navázané vzdušné vlhkosti. Druhý procentuální úbytek hmotnosti 23,82 % se liší od teoretického úbytku 7,3 %. Tato chyba je nejspíše ovlivněna obsahem hexahydrátu, který byl prokázán pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 14 A). Teploty reakcí se od literatury mírně liší, což může být zapříčiněno vysokou rychlostí ohřevu. Nicméně v další části textu budeme tuto látku označovat jako heptahydrát.

Tabulka 7 Termogravimetrická data heptahydrátu síranu hořečnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [27, 15]

Navážka	63,88 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
Úbytek vzdušné vlhkosti	44-120	50	3,32	5,2	x	925,1
$MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O (g)$	120-163	130	15,22	23,82	7,3	
$MgSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 3H_2O + 3H_2O (g)$	164-189	150	5,01	7,85	21,91	
$MgSO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 2H_2O + H_2O (g)$	189-234	220	4,65	7,28	7,3	
$MgSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot H_2O + H_2O (g)$	239-297	300	2,08	3,26	7,3	29,1
$MgSO_4 \cdot H_2O \rightarrow MgSO_4 + H_2O (g)$	300-372	390	2,48	3,88	7,3	68,4
$MgSO_4 \rightarrow MgO + SO_3 (g)$	1018-1178	1080	13,37	31,8	32,48	1028,9
	1178-1227		6,94			

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.2 Heptahydrát síranu kobaltnatého

Termogravimetrickou analýzou na obrázku 17 B se potvrdilo, že heptahydrát síranu kobaltnatého je vlastně hexahydrát síranu kobaltnatého, jak prokázala rentgenová difrakční analýza (Obr. 14 B). V další části práce jej proto budeme již označovat jako hexahydrát.

Tabulka 8 Termogravimetrická data hexahydrátu síranu kobaltnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [28, 29]

Navážka	38,47 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$CoSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow CoSO_4 \cdot 5H_2O + H_2O (g)$	62-116	108	3,79	9,81	6,40	737,6
$CoSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CoSO_4 \cdot H_2O + 4H_2O (g)$	117-192	140-165	8,68	22,59	25,61	
$CoSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CoSO_4 + H_2O (g)$	251-362	310	2,98	7,74	6,40	194,9
$CoSO_4 \rightarrow CoO + SO_3 (g)$	721-924	1000	11,17	29,03	28,48	648,7

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.3 Heptahydrát síranu železnatého

Termogravimetrická analýza heptahydrátu síranu železnatého na obrázku 17 C prokázala, že neodpovídá teoretickým hodnotám nalezených v literatuře. Byl očekáván teoretický úbytek 19,42 %, avšak procentuální úbytek byl pouze 7,57 % (tabulka 9). Tato chyba byla způsobena příměsí tetrahydrátu síranu železnatého, který byl prokázán rentgenovou difrakční analýzou. (Obr. 14 C). V další části textu tuto látku ovšem budeme označovat jako heptahydrát.

Tabulka 9 Termogravimetrická data heptahydrátu síranu železnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [30, 31]

Navážka	53,16 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 4H_2O + 3H_2O (g)$	35-87	x	1,52	7,57	19,42	805,5
	87-112	98	2,5			
$FeSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O (g)$	112-181	159	12,66	23,82	19,42	
$FeSO_4 \cdot H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2O (g)$	228-339	283	3,96	7,44	6,47	208,5
$Fe_2O(SO_4)_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_3 (g)$	517-651	716	15,01	28,23	28,79	598,3
	652-733					

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.4 Tetrahydrát síranu ceričitého

Termogravimetrická analýza tetrahydrátu síranu ceričitého na obrázku 18 A potvrdila, že se jedná o čistou látku, jak již prokázala XRD analýza (Obr. 15 A). Naměřené procentuální úbytky se téměř rovnají úbytkům teoretickým (tabulka 10). Teplota dehydratace a rozkladu se téměř rovná teplotě nalezené v literatuře.

Tabulka 10 Termogravimetrická data tetrahydrátu síranu ceričitého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [32, 33]

Navážka	31,66 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ce(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O (g)$	82-163	100-180	3,49	11,04	8,90	565,3
$Ce(SO_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ce(SO_4)_2 + 2H_2O (g)$	161-229	250	2,22	7	8,90	
$2Ce(SO_4)_2 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + SO_3 (g) + 0,5O_2 (g)$	415-496	350-520	1,83	5,79	11,88	100,9
	495-551		1,27	4,03		
$Ce_2(SO_4)_3 \rightarrow 2CeO_2 + SO_2 (g) + 2SO_3 (g)$	700-920	880	8,08	25,54	27,72	644,4

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.5 Pentahydrát síranu mědnatého

Termogravimetrická analýza pentahydrátu síranu mědnatého na obrázku 18 B potvrdila, že se jedná o čistou látku, jak již prokázala XRD analýza (Obr. 15 B). Naměřené procentuální úbytky se téměř rovnají úbytkům teoretickým (tabulka 11). Teplota dehydratace a rozkladu se téměř rovná teplotě nalezené v literatuře.

Tabulka 11 Termogravimetrická data pentahydrátu síranu mědnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [34, 35, 36]

Navážka	18,12 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 4H_2O + H_2O (g)$	54-103	x	1,79	9,89	7,21	713
$CuSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O (g)$	104-156	140	3,03	16,72	21,63	
$CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 + H_2O (g)$	195-275	173-260	1,26	7	7,21	238,4
$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3 (g)$	617-737	650	2,88	31,8	32,06	1436,1
	735-803		2,89			

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého

Termogravimetrická analýza dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého na obrázku 18 C potvrdila, že se jedná o čistou látku, jak již prokázala XRD analýza (Obr. 15 C). Naměřené procentuální úbytky se téměř rovnají úbytkům teoretickým (tabulka 12). Teplota dehydratace a rozkladu se téměř rovná teplotě nalezené v literatuře. Dehydratace v prvním kroku probíhala jinak než v literatuře, proto v tabulce 12 chybí T lit – jedná se patrně o odstranění vzdušné vlhkosti ze vzorku.

Tabulka 12 Termogravimetrická data dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [37, 38]

Navážka	35,13 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 \cdot 10H_2O + 2H_2O (g)$	62-113	x	2,75	7,84	7,59	816,2
$KAl(SO_4)_2 \cdot 10H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + 8H_2O (g)$	113-196	115	10,74	30,56	30,35	
$KAl(SO_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 + 2H_2O (g)$	207-265	220	2,08	5,93	7,59	46,4
$2 KAl(SO_4)_2 \rightarrow K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_2 (g) + 3/2O_2 (g)$	687-861	800	7,04	20,03	20,26	361,2

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.7 Hexahydrát síranu nikelnatého

Termogravimetrická analýza hexahydrátu síranu nikelnatého na obrázku 19 A neproběhla dle teoretických předpokladů. Úbytky hmotnosti (tabulka 13) byli mnohem vyšší, než se předpokládalo. Tento problém mohl být způsoben vysokou navázkou. Při vyšší navážce, docházelo ke strhávání materiálu vodní párou, která mohla vysypat vzorek z kelímku. Byl nalezen vzorek okolo kelímku.

Tabulka 13 Termogravimetrická data pentahydrátu síranu nikelnatého. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [39]

Navážka	52,65 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$NiSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow NiSO_4 \cdot 4H_2O + 2H_2O (g)$	87-140	89-141	5,52	10,49	13,70	840,9
$NiSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow NiSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O (g)$	138-160	141-297	3,43	6,52	20,54	
	160-181		8,38	15,92		
	181-202		9,83	18,67		
	202-228		1,76	3,35		
$NiSO_4 \cdot H_2O \rightarrow NiSO_4 + H_2O (g)$	317-398	297-376	2,17	4,12	6,85	144,6
$NiSO_4 \rightarrow NiO + SO_3 (g)$	689-895	651-810	10,56	20,06	24,37	764,2

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.2.8 Pentahydrát thiosíranu sodného

Termogravimetrická analýza pentahydrátu thiosíranu sodného na obrázku 19 B prokázala, že se nejedná zcela o čistou látku, jelikož při dehydrataci se liší teoretické úbytky s experimentálními. V prvním kroku dochází k procentuálnímu úbytku 11,63 %, dle teorie 14,51 % (což odpovídá 2 molekulám vody).

Tabulka 14 Termogravimetrická data pentahydrátu thiosíranu sodného. Jednotlivé hodnoty jsou popsány v textu. [40, 41]

Navážka	32,71 mg					
Reakce	Rozsah T	T lit.	Úbytek	Procen. úbytek	Teoret. úbytek	ΔH
	[°C]	[°C]	[mg]	[%]	[%]	[J/g]
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O + 2H_2O (g)$	38-124	48-100	3,8	11,63	14,51	802
$Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O (g)$	126-152	100-140	4,68	14,31	14,51	
$Na_2S_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O (g)$	152-203	200	3,3	10,08	7,25	
$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S$	473-513	450	0,71	2,17	x	-106,3
$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2O + SO_2 (g)$	1174-1264	x	5,02	15,35	29,64	6458,8

T lit. je teplota, pro jednotlivé úbytky hmotnosti, nalezená v literatuře; Procen. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen na celkovou hmotnost; Teoret. úbytek je úbytek hmotnosti vztažen k chemické reakci, ΔH je změna entalpie.

3.3 Hustota

Hustota všech studovaných látek byla stanovena tak, že byla nejprve vytvořena tableta válcového tvaru a ze známé hmotnosti a vypočítaného objemu byla stanovena její hustota. Nejedná se tedy o vlastní hustotu solí v původní podobě samostatných krystalů. Ovšem tlak použitý k vytvoření tablety způsobil, že se takto stanovená hustota blíží hustotě samostatných krystalů studovaných solí. Hustota byla určena jako charakteristický parametr studovaných látek, ale také z důvodu její potřeby pro určení koeficientu tepelné vodivosti.

Výsledné hodnoty hustoty studovaných látek jsou uvedeny v tabulce 15 spolu s údaji z literatury. Některé hustoty síranů se liší od literatury, což mohlo být způsobeno spíše jiným charakterem vzorku než chybovostí metody (výrobce udává chybu měření do 5 %). Dále odlišnosti od literatury mohly být způsobeny obsahem příměsí a nečistoty jednotlivých síranů, jak již prokázala XRD analýza. Získané experimentální hodnoty hustoty byly použity pro výpočet koeficientu tepelné vodivosti, jak je popsáno v další části.

Tabulka 15 Hodnoty rozměrů tablety a její hmotnosti pro stanovení hustoty vybraných hydrátů, včetně vypočítané hustoty a hodnoty z literatury.

Název	Výška tablety h	Hmotnost m	Objem V	Hustota	Hustota lit.
	[mm]	[g]	[cm ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
MgSO ₄ · 7H ₂ O	9,732	4,5252	3,057	1480,1	1680 [14]
CoSO ₄ · 7H ₂ O	8,535	4,4515	2,681	1660,2	1956 [16]
FeSO ₄ · 7H ₂ O	8,135	4,3198	2,556	1690,3	1898 [17]
Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	5,694	4,3518	1,789	2432,8	2433 [17]
CuSO ₄ · 5H ₂ O	7,529	4,6258	2,365	1955,7	2286 [17]
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	9,864	4,6445	3,099	1498,8	1757 [17]
NiSO ₄ · 6H ₂ O	8,107	4,6507	2,547	1826	207 [17]
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	8,605	4,5098	2,703	1668	1690 [17]

Hustota lit. je hustota nalezena v literatuře.

3.4 Tepelná vodivost

Koeficient tepelné vodivosti je důležitým parametrem pro vhodnost látky k akumulaci tepla. U všech studovaných látek byly připraveny vzorky ve formě tablety a k měření koeficientu tepelné vodivosti byl použit přístroj TCi, který je popsán v kapitole 1.4.3 a postup měření v kapitole 2.5. Primárně měřenou veličinou je tedy efuzivita a pro její přepočítání na koeficient tepelné vodivosti potřebujeme znát hodnotu hustoty a tepelné kapacity. Hodnoty hustoty byly určeny experimentálně a jsou popsány v předchozí kapitole. Hodnoty tepelné kapacity byly

nalezeny v literatuře (jsou to hodnoty pro předpokládaná čistá složení studovaných látek a mohou se lišit od těch skutečných, viz. předchozí rentgenová a termogravimetrická analýza)

Tabulka 16 Změřené hodnoty tepelné vodivosti spolu s molární hmotností látek a tepelnou kapacitou.

Název	Tepelná kapacita	Molární hmotnost M	Tepelná vodivost
	[J/mol.K]	[g/mol]	[W/m.K]
MgSO ₄ . 7H ₂ O	378,21	246,48	1534
CoSO ₄ . 7H ₂ O	353,81	281,10	1259
FeSO ₄ . 7H ₂ O	409,10	278,05	1471
Ce(SO ₄) ₂ . 4H ₂ O	272,87	404,30	675
CuSO ₄ . 5H ₂ O	281,23	249,69	1126
KAl(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	521,41	474,39	1099
NiSO ₄ . 6H ₂ O	262,74	262,85	1000
Na ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O	260,06	248,19	1049

3.5 Diferenční skenovací kalorimetrie

Zda jsou hydráty síranu a thiosíranu vhodné pro akumulaci tepla bylo studováno opakováním cyklů ohřevů a chlazení, celkem byly provedeny pro každý hydrát tři ohřevy a dvě chlazení. Jedná se o základní rychlý test schopnosti studované látky cyklicky opakovat proces fázové změny, proto byla zvolena i relativně vysoká rychlost ohřevu/chlazení, která neodpovídá očekávanému praktickému využití. V další části je popsáno jednotlivé chování studovaných látek.

3.5.1 Heptahydrát síranu hořečnatého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 22 A. Při prvním ohřevu se neobjevují píky 1,2,3, které mohou být spojeny s táním vody, můžeme vidět pouze píky 4 a 5. Pík 5 s největší změnou entalpie (kompletní roztání materiálu) je oproti 2 a 3 ohřevu posunut v T_{max} píku o 10 °C. Toto posunutí je nejspíše zapříčiněno materiálem ve formě prášku, nejedná se o celistvý (kompaktní) materiál (mezery mezi jednotlivými zrny), dochází k snížení tepelné vodivosti a tím i k posunutí teploty tání. Z tohoto důvodu byla průměrná teplota tání stanovena z ohřevu 2 a 3. Průměrná hodnota teploty tání byla stanovena 85,9 °C a teplota krystalizace -16,6 °C. Dále byla odvozena hodnota podchlazení 102,5 °C. Data dílčích píku jsou shrnuta v tabulky 17. Tato látka se tedy cyklicky vrací, ovšem velikost podchlazení je obrovská a pro potenciální využití je potřeba ji výrazně snížit.

Tabulka 17 Hodnoty DSC cyklů heptahydrátu síranu hořečnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřev						
Kroky	píky	T poč.	T kon.	Ttání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	4	46,9	65,1	49,8	56,4	36,34
	5	82,4	119,2	99,9	102,2	71,23
2	1	-6,5	1,7	-3,6	-1,3	6,44
	2	1,7	15	7	10,3	15,21
	3	15,1	33,8	20,8	23,5	12
	4	47,9	63,2	51,2	55,8	40,39
	5	74,9	100,4	85,9	92,8	59,8
3	1	-5,2	3,4	-3,3	-1,3	4,53
	2	3,5	15,3	7,1	10,5	16,01
	3	15,4	33,4	21,4	24,2	15,77
	4	48,6	62,1	51,3	56,3	38,05
	5	78,8	99,9	85,8	92,3	54,88
Chlazení						
Kroky	píky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	37,9	29,1	36,4	35,2	-37,74
	2	-14,6	-24,6	-15,9	-18,5	-42,25
	3				-20,4	
2	1	39,4	31,5	38,3	37,2	-35,23
	2	-16	-24,7	-17,3	-18,6	-37,83
	3				-21,4	

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krytalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.2 Hexahydrát síranu kobaltnatého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 22 B. Při prvním ohřevu došlo k posunutí píku 3 a 4 do vyšších teplot, nežli při druhém a třetím ohřevu, což bylo nejspíše způsobeno konzistencí materiálu. Při prvním ohřevu materiál byl ve formě prášku (snížená tepelná vodivost), jakmile roztál/krytalizoval, píky se objevovaly při stejných teplotách. Kvůli odlišnosti teploty tání ohřevu 1 nebyla tato hodnota počítána do průměrné hodnoty teploty tání. Průměrná hodnota teploty tání byla stanovena na 96,8 °C a krytalizace na -20,5 °C. Dále byla odvozena hodnota podchlazení 117,3 °C. Pík 1 (při ohřevu 2 a 3) nejspíše vznikl při tání vody, která se uvolnila z hydrátu, proto není obsažen v ohřevu 1.

Data dílčích píků jsou uvedena v tabulce 18. Tato látka se tedy cyklicky vrací, ovšem velikost podchlazení je obrovská a pro potenciální využití je potřeba ji výrazně snížit.

Tabulka 18 Hodnoty DSC cyklů hexahydrátu síranu kobaltnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřevy						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Ttání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	3	95,7	111,5	101	106,5	74,54
	4	125,7	139,3	129,7	135,6	53,1
2	1	-13,1	8,5	-7,8	-2,6	40,23
	2	42,1	66,4	50,7	56,8	24
	3	80,4	109,4	93	101,5	45,72
3	1	-8,7	2,6	-6,1	-1,6	21,71
	2	56,3	70,1	61,2	65,3	9,7
	3	81,4	98,5	86,7	92,1	11,58
Chlazení						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	-22,3	-32,7	-23,2	-24,6	-30,95
2	1	-12,9	-24	-15,6	-16,4	-31,69

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krystalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.3 Heptahydrát síranu železnatého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 23 A. Při prvním ohřevu se neobjevuje pík 1, který může být zapříčiněn táním vody, můžeme vidět pouze pík 2. Pík 5 s největší změnou entalpie (kompletní roztání materiálu) je oproti 2 a 3 ohřevu posunut v Tmax píku o 10 °C. Toto posunutí je nejspíše zapříčiněno materiálem ve formě prášku, nejedná se o celistvý materiál (mezery mezi jednotlivými zrny), dochází ke snížení tepelné vodivosti a tím i k posunutí teploty tání. Z tohoto důvodu byla průměrná teplota tání stanovena z ohřevu 2 a 3. Před píkem 1 dochází k exotermní reakci, změna entalpie je nízká, příčinou může být opožděná krystalizace z důvodu rychlé změny teploty. Průměrná hodnota teploty tání byla stanovena 54,2 °C a teplota krystalizace -24,5 °C. Dále byla odvozena hodnota podchlazení 78,6 °C. Data dílčích píků jsou shrnuta v tabulce 19. Tato látka se tedy cyklicky vrací, ovšem velikost podchlazení je velká (i když nižší než u předchozích látek) a pro potenciální využití je potřeba ji výrazně snížit.

Tabulka 19 Hodnoty DSC cyklů heptahydrátu síranu železnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřevy						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Ttání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	2	59,9	78,2	65,2	71	40,1
2	1	-3,2	10,4	0	0,6	-1,33
	2	37,8	77,4	54,1	63	39,95
3	1	-4,6	13,8	2,1	2,1	-3,66
	2	34,5	76,9	54,2	64,8	41,26
Chlazení						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	-22,7	-37,8	-25,7	-28,9	-15,57
2	1	-20,5	-38,7	-23,2	-28,8	-15,71

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krytalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.4 Tetrahydrát síranu ceričitého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 23 B. Měření DSC cyklů tetrahydrátu síranu ceričitého bylo prováděno třikrát. Pro každé měření byla navážka vzorku snížena zhruba o polovinu. Pro měření teploty tání bylo nutné dosáhnout 220 °C, jak je zmíněno v tabulce 6. Kvůli vysoké teplotě nebylo možné změřit cykly, protože tenze par hydrátované vody poškodila hliníkovou kapsli (i když byly použity tlakové kelímky, které jsou pro tyto účely běžně používané a jsou běžně dostatečně pevné) a plynná voda unikla, a to i přes výrazně nízkou hmotnost vzorku. V tabulce 20 jsou hodnoty, které byly získány pro první ohřev. Hodnota změny entalpie je výrazně vyšší, než mají ostatní studované látky – nejedná se zřejmě jen o změnu entalpie tání, ale budou k tomu přiřazeny i jiné děje (v souvislosti s únikem vzorku). Nelze tedy posoudit, zda se látka cyklický vrací. Nicméně pro aplikace v oblasti akumulace tepla je potřeba vyřešit příliš vysoký tlak par během tání.

Tabulka 20 Hodnoty DSC cyklů tetrahydrátu síranu ceričitého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřev					
Kroky	T poč.	T kon.	Ttani	T píku	ΔH
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	167,4	205,4	177,2	186,6	950,04

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krystalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.5 Pentahydrát síranu měďnatého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 24 A. Při ohřevu 3 došlo k exotermní reakci, která mohla být zapříčiněná krystalizací materiálu, která neproběhla při chlazení 2. Tento jev mohl být způsoben nedostatkem nukleačních center. Hodnota teploty krystalizace byla stanovena pouze z chlazení 1. Průměrná hodnota tání byla 102,3 °C a teplota krystalizace 53,5 °C. Podchlazení činilo 62,1 °C. Data dílčích píků jsou shrnuty v tabulce 21. Z hodnoty podchlazení by vyplývalo, že jejím snížením by bylo možno látku použít k akumulaci tepla, ale nejprve je potřeba vyřešit vratnost děje – jen jeden vratný cyklus je pro využití materiálu málo.

Tabulka 21 Hodnoty DSC cyklů pentahydrátu síranu měďnatého: teploty tání/krystalizace, změna entalpie tání/krystalizace

Ohřevy						
Kroky	píky	T poč.	T kon.	T tání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	2	94,1	116,1	101,6	108	121,34
2	2	97,9	117,4	102,2	109,5	95,15
3	1	3,9	31,6	x	18,7	-39,47
	2	89,4	119	103,1	108,5	85,22
Chlazení						
Kroky	píky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	55,7	22,4	53,5	42,9	-42,62

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krystalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.6 Dodekahydrát síranu draselno-hlinitého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 24 B. Při měření DSC cyklů dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého došlo k problému s krystalizací. Při prvním chlazení nedošlo ke krystalizaci hydrátu, ale nevázané vody (teplota okolo 0 °C), proto můžeme vidět na píku 2 (ohřev 2) výrazně malou odezvu. Při chlazení 2 hydrát opět nekrystalizoval, ale krystalizace částečně proběhla, až při ohřevu 3 (pík 1), proto můžeme vidět tání (pík 2) při ohřevu 3. Tento problém nejspíše nastal nedostatkem nukleačních center. Průměrná hodnota tání byla stanovena z ohřevu 1 a 2 na 89,1 °C. Data dílčích píků jsou shrnuta v tabulce 22. U této látky

je tedy potřeba vyřešit vratnost děje tání-krystalizace a pak teprve můžeme řešit otázku velikosti podchlazení.

Tabulka 22 Hodnoty DSC cyklů dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého: teploty tání/krystalizace, změna entalpie tání/krystalizace

Ohřevy						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Ttání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	2	82,1	104,8	93,3	98,8	239,76
2	2	17	83,6	57,2	76,2	49,59
3	1	-6,1	33,2	2,7	17,5	-103,06
	2	65	97,8	84,9	92,8	189,94
Chlazení						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	8,9	-11,5	6,6	-0,1	-7,86

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krystalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.7 Hexahydrát síranu nikelnatého

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 25 A. Měřením DSC cyklů hexahydrátu síranu nikelnatého byla stanovena průměrná hodnota teploty tání 110,9 °C a průměrná hodnota teploty krystalizace 48,8 °C. Podchlazení činilo 62,1 °C. Data dílčích píků jsou shrnuta v tabulce 23. jedná se tedy o vratný děj a v dalším kroku by bylo potřeba snížit podchlazení tak, aby bylo možno využít látku k akumulaci tepla. I když stanovená hodnota změny entalpie tání je poměrně nízká ve srovnání s běžně používanými látkami.

Tabulka 23 Hodnoty DSC cyklů hexahydrátu síranu nikelnatého: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřev						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Ttání	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	87,6	105,7	91	96,3	20,9
	2	105,7	131,8	115,7	122,3	91,23
2	2	97,7	123,4	110,9	117,9	66,77
3	2	91,3	123,1	106	115,5	75,31
Chlazení						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	47,26	26,3	45,7	42	-39,63
2	1	54,5	35	51,8	46,9	-38,2

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krytalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.8 Pentahydrát thiosíranu sodného

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 25 B. Jak je ze záznamu patrné, k tání došlo pouze při prvním ohřevu. V následujícím chlazení již nedošlo ke krytalizaci, tudíž při dalších ohřevech nemohlo dojít k tání. Při opětovném pokusu byly výsledky stejné. Krytalizace se neuskutečnila z důvodu nedostatků nukleových zárodků, tento problém byl následně řešen příměsí hexahydrátu dusičnanu hořečnatého, dle poměru v tabulce 5. Teplota tání byla stanovena z prvního ohřevu (pík 1) na 50,1 °C (tabulka 24). U čisté látky tedy není pozorován vratný děj.

Tabulka 24 Hodnoty DSC cyklů pentahydrátu thiosíranu sodného: teploty tání/krytalizace, změna entalpie tání/krytalizace

Ohřev						
Kroky	piky	T poč.	T kon.	Ttani	T píku	ΔH
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	1	46,8	65,2	50,1	55	201,6

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krytalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

3.5.9 Směs hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a pentahydrátu thiosíranu sodného

DSC záznam všech cyklů je uveden na obrázku 26. Směs hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a pentahydrátu thiosíranu sodného byla připravena dle poměru uvedeného v tabulce 5. Na měření DSC cyklů (Obr. 26) můžeme vidět pík 1 při ohřevu 1,2,3, který odpovídá tání směsi. Z důvodu odlišnosti teploty tání pro ohřev 1 nebyla tato hodnota počítána do průměrné hodnoty teploty tání. Průměrná teplota tání byla stanovena na 58,9 °C a průměrná teplota krystalizace byla stanovena na 35,7 °C. Podchlazení činilo 23,3 °C. Jak již je výše popsáno, vytvořením směsi se vyřešil problém s krystalizací. Teplota tání se od literatury [13] lišila o 11,6 °C, což mohlo být zapříčiněno vysokou rychlostí kontinuálního ohřevu materiálu. Data dílčích píků jsou shrnuta v tabulce 25. U této směsi připravené na základě literatury je tedy pozorována vratnost děje a také je sníženo podchlazení. Nicméně pro praktickou aplikaci by bylo potřeba pozorované podchlazení ještě snížit. Opět je zde ale hodnota změny entalpie, která není nijak velká a je otázka, zda se tento materiál jako akumulární látka vyplatí v poměru cena/výkon.

Tabulka 25 Hodnoty DSC cyklů směsi hexahydrátu dusičnanu a pentahydrátu thiosíranu sodného: teploty tání/krystalizace, změna entalpie tání/krystalizace

Ohřev					
Kroky	T poč.	T kon.	T tání	T píku	ΔH
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	57,8	90,4	72	76,5	71,64
2	49,3	78,9	59,1	71,6	43,42
3	48,2	76,5	58,7	71,3	39,84
Chlazení					
Kroky	T poč.	T kon.	Tkrys	T píku	ΔH
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
1	41	32,5	39,4	38,7	-59,94
2	32,8	26,9	31,9	31,2	-60,28

T poč. a T kon. je úsek teplot ve kterém byla měřena teplota tání a krystalizace; T píku je maximální hodnota teploty píku; ΔH je změna entalpie.

Závěr

Cílem této práce bylo stanovení vlastností vybraných hydrátů síranů a thiosíranu, které by mohli sloužit k akumulaci tepla. Metody XRD a TG byly prováděny ke stanovení čistoty látek. Měření tepelné vodivosti a DSC cyklů se zabývali vlastnostmi, které jsou důležité pro PCMs.

DSC cykly prokázaly, že čisté hydráty: pentahydrát síranu mědnatého, dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého a pentahydrát thiosíranu sodného, mají problémy s krystalizací nebo-li se potýkají s nedostatkem nukleačních center, dochází tedy k podchlazení.

Dále bylo zjištěno, že tetrahydrát síranu ceričitého má vysokou tenzi par a dochází k rozpadu obalu při DSC měření. Tento hydrát by mohl poškodit zapouzdření při využití jako PCMs.

U heptahydrátu síranu hořečnatého a hexahydrátu síranu kobaltnatého nedochází k tání celého materiálu, ale pouze k postupnému tání.

V případě pentahydrátu síranu mědnatého a pentahydrátu thiosíranu sodného nedochází k cyklickému chování. Vytvořením směsi hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a pentahydrátu síranu sodného (80:20), můžeme pozorovat cyklické chování. Pro využití v praxi je hodnota podchlazení stále příliš vysoká a změna entalpie není nijak výrazná.

Použitá literatura

- [1] SARBU, Ioan a Calin SEBARCHIEVICI. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability*. 2018, , 1. Dostupné z: doi:10.3390/su10010191
- [2] BECHNÍK, Bronislav. Akumulace tepelné energie – fyzikální principy. *Tzbinfo* [online]. 2003 [cit. 2021-7-8]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-tepla/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>
- [3] OSTRÝ, Milan. Potenciál využití materiálů s fázovou změnou v lehkých konstrukcích. *Vytápění větrání instalace* [online]. 2007(3), 155-157 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: http://www.stpcr.cz/vvi-2007-03_s155
- [4] BINDER, Lukáš. *Uplatnění hydrátů při akumulaci tepla*. Pardubice, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [5] ONDŘEJOVÁ, Kateřina. *Materiály s fázovým přechodem*. Zlín, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [6] VANĚK, Václav. Materiály s přeměnou fáze spoří energii. *Třípól* [online]. 2013, 1 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/240-materialy-s-premenou-faze-spori-enerгии>
- [7] ZAVORALOVÁ, Pavla. *Základní charakteristiky PCM* [online]. 2011 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/7360-pcm-ve-stavebnictvi-dil-1-zakladni-charakteristiky-pcm>
- [8] KOLÁČEK, Martin. *Využití tepelně akumulčních materiálů typu PCM ve specifických aplikacích oboru techniky prostředí*. Zlín, 2018. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [9] CASINI, Marco. Phase-change materials. *Smart Buildings* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 179-218 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780081009727. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100635-1.00005-8
- [10] LUO, Lingai a Nolwenn LE PIERRÈS. Innovative Systems for Storage of Thermal Solar Energy in Buildings. *Solar Energy Storage* [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 27-62 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780124095403. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409540-3.00003-7
- [11] ONDER, E. a N. SARIER. Thermal regulation finishes for textiles. *Functional Finishes for Textiles* [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 17-98 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780857098399. Dostupné z: doi:10.1533/9780857098450.1.17
- [12] BINDER, Lukáš. *Akumulační schopnosti vybraných hydrátů anorganických solí*. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [13] RAJAMANI, Prakash, Meenakshipriya BALASUBRAMANIAM a Kumaravelan RADHAKRISHNAN. Calorimetric investigation of magnesium nitrate hexahydrate and sodium thiosulphate pentahydrate as salt mixture encapsulated materials for thermal energy storage. *Thermal Science* [online]. 2020, 24(1 Part B), 613-621 [cit. 2021-7-11]. ISSN 0354-9836. Dostupné z: doi:10.2298/TSCI190602456R

- [14] Information system on hazardous substances (GESTIS); German Social Accident Insurance (DGUV); Glinkastraße 40. D-10117 Berlin. Last accessed: 28 February 2021. Dostupné z: gestis-database.dguv.de
- [15] PAULIK, J., F. PAULIK a M. ARNOLD. Dehydration of magnesium sulphate heptahydrate investigated by quasi isothermal—quasi isobaric TG. *Thermochimica Acta* [online]. 1981, **50**(1-3), 105-110 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00406031. Dostupné z: [doi:10.1016/0040-6031\(81\)85048-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(81)85048-4)
- [16] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 61444, Cobalt sulfate heptahydrate; [cited 2021 July 11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cobalt-sulfate-heptahydrate>
- [17] <https://www.americanelements.com>
- [18] STEIGER, Michael, Kirsten LINNOW, Dorothee EHRHARDT a Mandy ROHDE. Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $MgSO_4-H_2O$ and $Na^+-Mg^{2+}-Cl^- -SO_4^{2-}-H_2O$ systems with implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2011, **75**(12), 3600-3626 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00167037. Dostupné z: [doi:10.1016/j.gca.2011.03.038](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.038)
- [19] Aqueous solution and the phase diagram. FIELD PURDON, Frederick a Victor WALLACE SLATER. *Aqueous solution and the phase diagram*. London: Butler & Tanner Ltd., Frome and London, 1946, s. 18. ISBN 978-05-9895-972-0.
- [20] HÖFFLER, Fritz a Michael STEIGER. Thermodynamic properties of $CuSO_4(aq)$ from 268 K to 377 K and phase equilibria in the $CuSO_4-H_2O$ system. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2018, **149**(2), 369-379 [cit. 2021-7-11]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: [doi:10.1007/s00706-017-2068-8](https://doi.org/10.1007/s00706-017-2068-8)
- [21] STUNIĆ, Zlatko, Veljko DJURIČKOVIĆ, Slobodan MAJSTOROVIĆ a Vlado BULJAN. Study of multicycle melting and freezing of sodium thiosulphate pentahydrate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. 1982, **32**(2), 393-398 [cit. 2021-7-11]. ISSN 01420356. Dostupné z: [doi:10.1002/jctb.5030320205](https://doi.org/10.1002/jctb.5030320205)
- [22] KLAPKA, Michal. *Analýza procesu mletí slínekových minerálů*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [23] BANNERT, Tomáš. *Studium růstu ZNO krystalů ze supersaturovaného alkalického elektrolytu*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [24] 12. Měření hustoty. TÖLG, Tomáš, Marcela a Marcela BENDOVIĆ. *Fyzikální praktikum*. 6. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009, s. 88-91. ISBN 978-80-7043-829-9.
- [25] STRASZKO, J., J. MOŽEJKO a M. OLSZAK-HUMIENIK. Kinetics of thermal decomposition of nickel sulfate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1995, **45**(5), 1109-1116 [cit. 2021-7-11]. ISSN 0368-4466. Dostupné z: [doi:10.1007/BF02547483](https://doi.org/10.1007/BF02547483)
- [26] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)* [online]. Praha [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

- [27] SCHEIDEMA, Madeleine N. a Pekka TASKINEN. Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2011, **50**(16), 9550-9556 [cit. 2021-7-11]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie102554f
- [28] SINHA, S.G., N.D. DESHPANDE a D.A. DESHPANDE. Dehydration of crystalline $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta* [online]. 1989, **156**(1), 1-10 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(89)87165-5
- [29] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 24965, Cobalt sulfate; [cited 2021 July 11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cobalt-sulfate>
- [30] KANARI, Ndue, Nour-Eddine MENAD, Etleva OSTROSI, Seit SHALLARI, Frederic DIOT, Eric ALLAIN a Jacques YVON. Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. *Metals* [online]. 2018, **8**(12) [cit. 2021-7-11]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met8121084
- [31] WANG, Tong, Kenneth A. DEBELAK a John A. ROTH. Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate. *Thermochimica Acta* [online]. 2007, **462**(1-2), 89-93 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2007.07.001
- [32] UDUPA, M.R. Thermal decomposition of cerium(IV), cerium(III), chromium(III) and titanium(IV) sulphates. *Thermochimica Acta* [online]. 1982, **57**(3), 377-381 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(82)80048-8
- [33] YING, Yang a Yang RUDONG. Study on the thermal decomposition of tetrahydrated cerie sulphate. *Thermochimica Acta* [online]. 1992, **202**, 301-306 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(92)85174-T
- [34] CHENG, Long, Wen LI, Yifan LI, Yue YANG, Yanchun LI, Yi CHENG a Dongming SONG. Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2019, **135**(5), 2697-2703 [cit. 2021-7-11]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-018-7595-y
- [35] HARRIS, Arlo D. a Lee H. KALBUS. Decomposition of copper(II) sulfate pentahydrate: A sequential gravimetric analysis. *Journal of Chemical Education* [online]. 1979, **56**(6) [cit. 2021-7-11]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed056p417
- [36] Copper (II) sulphate. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_sulfate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_sulfate)
- [37] SOUZA, Rodrigo, Rogério NAVARRO, Alexandre Vargas GRILLO a Eduardo BROCCHI. Potassium alum thermal decomposition study under non-reductive and reductive conditions. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2019, **8**(1), 745-751 [cit. 2021-7-11]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2018.05.017
- [38] Renata Nofal, Roberto R. de Avillez, Rodrigo F. M. Souza, Amanda L. T. Brandão. Experimental Investigation and Kinetic Modeling of Potassium Alum Dodecahydrate

Thermal Decomposition. *Chemical Engineering Transactions* [online]. 2019, [cit. 2021-7-11]. ISSN 2283-9216. Dostupné z: doi:10.3303/CET1974094.

[39] TOMASZEWICZ, E. a M. KOTFICA. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(VI) hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2004, **77**(1), 25-31 [cit. 2021-7-11]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1023/B:JTAN.0000033184.32714.7f

[40] PIĘKOŚ, R., M. WESOŁOWSKI a J. TEODORCZYK. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2001, **66**(2), 541-548 [cit. 2021-7-11]. ISSN 14182874. Dostupné z: doi:10.1023/A:1013125203444

[41] SHARMA, S.K., C.K. JOTSHI, S. KUMAR a S.K. GUPTA. Dehydration kinetics of sodium thiosulphate pentahydrate in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management* [online]. 1985, **25**(4), 507-509 [cit. 2021-7-11]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/0196-8904(85)90017-2