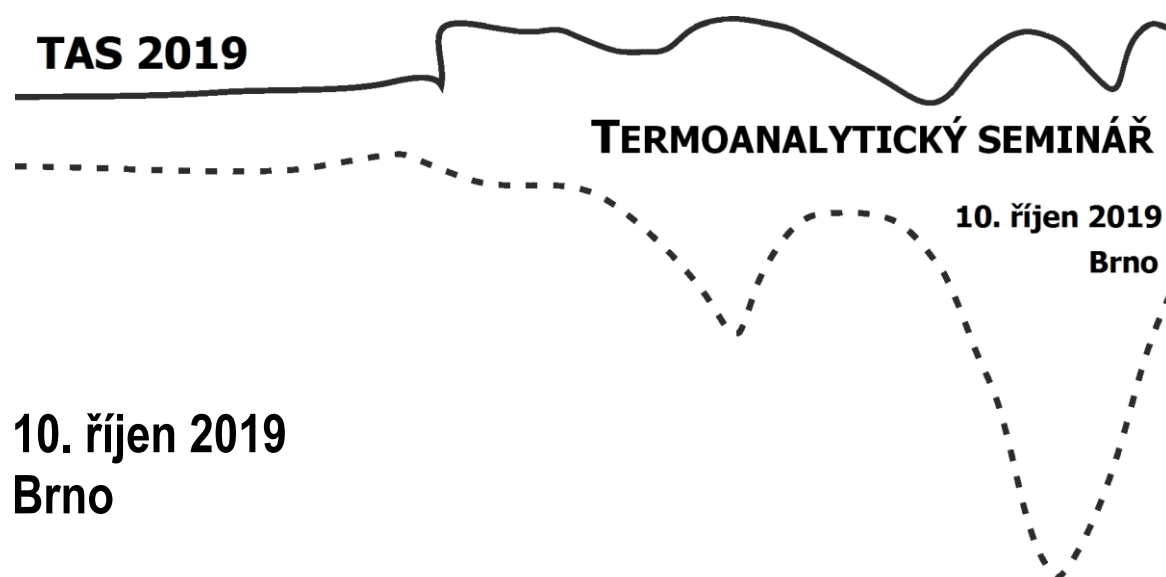


TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ



VUT v Brně
Fakulta chemická



Odborná skupina termické analýzy
Česká společnost chemická

REDAKČNÍ RADA:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D.

© Česká společnost chemická, z.s., 2019

ISBN 978-80-88307-03-7

**SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ
TERMOANALYTICKÉHO
SEMINÁŘE
TAS 2019**

Vědecký výbor:

Jiří Kučerík, Václav Slovák a Petra Šulcová

Organizační výbor:

Jakub Fojt, Marta Jemelková, Eliška Kameníková, Natálie Paluchová
a Jiří Kučerík.

SPONZOŘI

NETZSCH



kontroluje.me



Vážené kolegyně, vážení kolegové, příznivci termické analýzy,

Odborná skupina termické analýzy při České společnosti chemické v tomto roce organizuje třetí ročník „Termoanalytického semináře TAS 2019“, jenž se uskuteční v areálu Fakulty chemické VUT v Brně. Je potěšující, že štafetu letošní semináře převzalo Brno.

Seminář je pořádán vždy v lichém roce, přičemž první termoanalytický seminář se uskutečnil 18. června 2015 v Pardubicích v prostorách Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Druhý ročník semináře byl pořádán v prostorách Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity (10. říjen 2017).

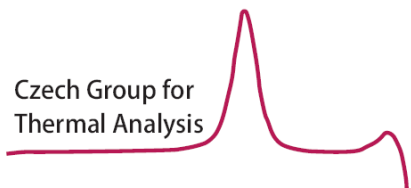
Jménem Odborné skupiny termické analýzy mne těší, že se nám v každém roce daří připravit akce, které přispívají k rozvíjení zájmu o termickou analýzu. Jejich cílem je umožnit především studentům, mladým i zkušeným vědcům výměnu poznatků a zkušeností s využíváním termoanalytických technik v různých oblastech výzkumu, přičemž pro prezentování výsledků lze využít vedle přednášek také plakátová sdělení, která umožní diskutovat o termické analýze a zároveň prohloubit kontakty a navázat nové spolupráce mezi účastníky.

Zatím poslední teplozpytná akce se uskutečnila v rámci 70. Sjezdu chemiků ve Zlíně ve dnech 9. až 12. září 2018, kdy jedna z odborných sekcí byla opět věnována termické analýze, což je v rámci sjezdů pořádaných v České republice již popáté (2010: Pardubice, 2012: Olomouc, 2014: Ostrava, 2016: Praha, 2018: Zlín).

Na tomto místě bych také ráda poděkovala firmě NETZSCH Česká republika s.r.o., Specion, s.r.o., TA Instruments a Kontrolujeme s.r.o. za finanční podporu semináře.

Jménem Odborné skupiny termické analýzy přeji všem účastníkům, aby si z letošního semináře odnesli nejen hezké vzpomínky, ale také informace či náměty, které využijí ve své vědecké činnosti. A věřím, že za dva roky se opět setkáme v rámci dalšího ročníku termoanalytického semináře, a ještě před tím v příštím roce v rámci 72. Sjezdu chemiků v Praze, v jehož programu bude opět zařazena sekce termické analýzy.

Czech Group for
Thermal Analysis



Petr

OBSAH

ZVANÉ PŘEDNÁŠKY	8
Chromčíková M., Hruška B., Liška M.: <i>Získavanie hodnotných dát analýzou nevydarených termodilatometrických experimentov</i>	9
Zobač O., Kroupa A., Richter K.W.: <i>Využití termické analýzy při studiu fázového diagramu Al-Cu</i>	12
PŘEDNÁŠKY	17
Borůvka M., Běhálek L.: <i>Synergický účinek nanokrystalů celulózy a acetyl tributyl citrátu na kinetiku krystalizace PLLA</i>	18
Drozdová L., Smetana B., Machů M., Francová H., Dostál P. : <i>Modification of DTA method for determination of phase transformations temperatures in the high-temperature area for Fe-C-Cr and Fe-C-Ni based systems</i>	23
Fojt J., Paluchová N., Kameníková E., Přikryl R., Komárková B., Motlochová M., Kučerík J.: <i>Stanovení biomikroplastů v půdě a čistírenském kalu pomocí evolved gas analysis</i>	29
Hotová G., Slovák V.: <i>Charakterizace dusíkatých skupin na povrchu uhlíkatého materiálu pomocí TG-MS</i>	36
Jemelková M., Komendová R., Berka M., Řezáčová V., Kučerík J.: <i>Studium vlivu nanočástic na půdní vlastnosti s využitím metody DSC</i>	38
Komárková B., Slovák V., Motlochová M., Bezdička P., Šubrt J., Ecorchard P.: <i>Termický rozklad peroxotitaničitanů – vliv srážecího činidla</i>	45
Kotrlová M., Zeman P., Houška J., Čerstvý R., Procházka M., Vlček J.: <i>Vysokoteplotní oxidační odolnost a teplotní stabilita tvrdých a opticky transparentních vrstev Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N</i>	50
Kryeziu A., Slovák V.: <i>Optimization of carbon yield from biomass pyrolysis based on kinetic analysis</i>	55
Paluchová N., Kameníková E., Fojt J., Doležalová Weissmannová H., Přikryl R., Brtnický M., Kučerík J.: <i>Analýza biodegradabilních plastů v půdách</i>	59
Slovák V., Hotová G., Kinnertová E.: <i>Kinetika termických reakcí při přípravě uhlíkatých adsorbentů</i>	65

Šulcová P.:	
<i>Odborná skupina termické analýzy – současnost a budoucnost</i>	66
Valdés D., Barták J.:	
<i>Krystalizace ve skelných materiálech systému Se-Te</i>	68
Vykydalová A., Cibulková Z., Dubaj T., Šimon P.:	
<i>DSC study of the thermooxidative stability of organic semiconducting materials</i>	74
PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ	80
Barták J.:	
<i>Měření povrchové samodifúze a viskozity v amorfních chalkogenidech</i>	81
Hroch J., Dohnalová Ž., Šulcová P.:	
<i>Využití termické analýzy pro studium perovskitů $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$</i>	85
Jugl A., Pekař M.:	
<i>Studium interakcí hyaluronan-aminokyseliny</i>	89
Kabelíková L., Doležalová Weissmannová H., Kučerík J.:	
<i>DSC – Jednoduchá a rychlá metoda pro identifikaci původu polyethylen tereftalátu?</i>	96
Kameníková E., Paluchová N., Brtnický M., Fojt J., Kabelíková L., Kučerík J.:	
<i>Detekce mikroplastů pet v půdách za pomoci termogravimetrie</i>	102
Košťál P., Honcová P., Barták J., Málek J.:	
<i>Viskozitní chování amorfních chalkogenidů</i>	108
Krouská J., Pekař M.:	
<i>Mikrokolorimetrie hydrogelů</i>	110
Machů M., Drozdová L., Smetana B.:	
<i>Determining solidus temperature of steels by artificial neural network approach</i>	113
Matko I., Čechová K., Šauša O., Švajdlénková H.:	
<i>Solidifikácia vody v uväznených systémoch otázka interpretácie nízkoteplotných pík</i>	118
Mikšík F., Freithová Š., Kotlík J., Kučerík J., MacLeod A.:	
<i>Environmental aspects of peatland soil properties through thermoanalytical methods</i>	124
Ostrý M., Řezáčová V., Charvát P., Kučerík J.:	
<i>Možnosti využití biomateriálů pro akumulaci tepla</i>	130
Řezáčová V., Charvát P., Ostrý M., Kučerík J.:	
<i>The study of phase change materials by differential scanning calorimetry</i>	136
Šimková L., Šulcová P.:	
<i>Study of hydroxyapatite by thermoanalytical methods</i>	142

ZVANÉ PŘEDNÁŠKY

ZÍSKAVANIE HODNOTNÝCH DÁT ANALÝZOU NEVYDARENÝCH TERMODILATOMETRICKÝCH EXPERIMENTOV

Mária CHROMČÍKOVÁ^{a,b}, Branislav HRUŠKA^c, Marek LIŠKA^{b,a}

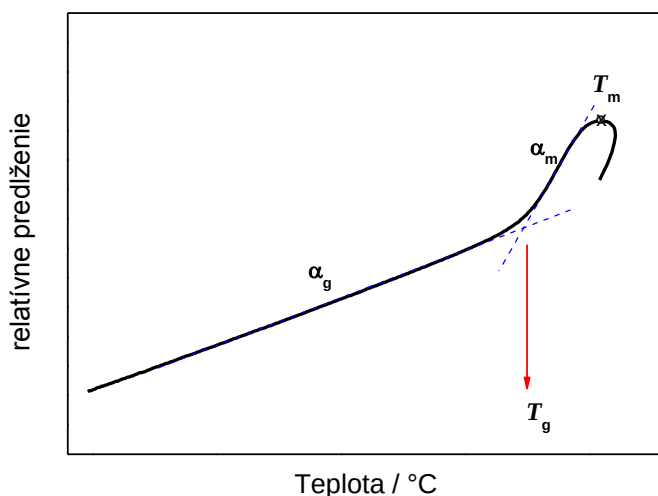
^a ÚACH SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, SK 845 36, SR

e-mail: maria.chromcikova@tnuni.sk

^b VILA – spoločné pracovisko ÚACH SAV, TnU AD, FChPT STU, Študentská 2,
Trenčín, SK 911 50, SR, e-mail: marek.liska@tnuni.sk

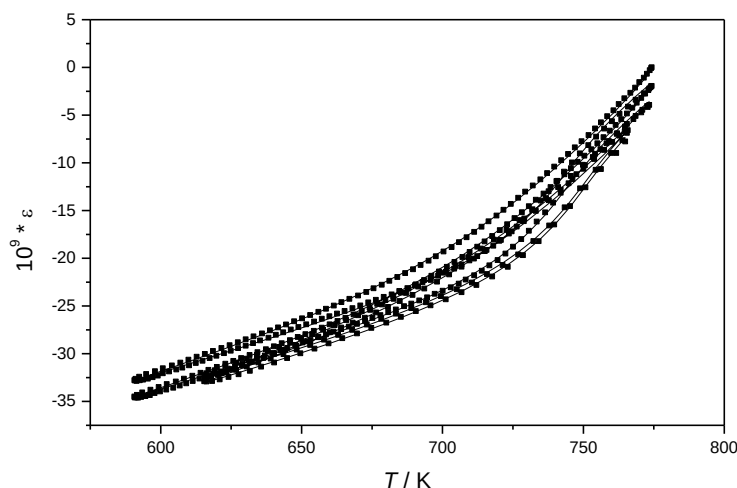
^c FunGlass, Trenčianska univerzita A. Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2,
Trenčín, SK 911 50, SR, e-mail: branislav.hruska@tnuni.sk

V oblasti skúmania štruktúry a vlastností skiel sa termodilatometrické merania využívajú najmä na stanovenie teploty skleného prechodu T_g a koeficientov teplotnej rozťažnosti skla, α_g , a metastabilnej sklotvornej taveniny, α_m . Koeficienty teplotnej rozťažnosti sa stanovujú zo smerníc lineárnych častí termodilatometrickej krivky pod (α_g) a nad (α_m) teplotou T_g . Hodnota teploty T_g sa stanovuje z polohy priesečníka uvedených lineárnych častí [1-9]. V snahe získať dlhšiu lineárnu časť krivky nad teplotou skleného prechodu sa merania realizujú do vyšších teplôt. Pri teplote cca (30-50)°C nad teplotou T_g však pri vertikálnom usporiadaní dilatometra dochádza k deformácii vzorky viskóznym tokom a na krivke pozorujeme vznik maxima nasledovaného významným zmenšovaním výšky vzorky (Obr. 1).



Obr. 1: Termodilatometrická krivka s výrazným podielom viskózne deformácie

Ďalšou oblasťou využitia termodilatometrických (termomechanických) meraní pri skúmaní skiel je štúdium objemovej relaxácie v oblasti skleného prechodu pri ktorom sa analyzujú hysterézne termodilatometrické slučky namerané pri kombinácii rôznych rýchlostí ohrevu a chladenia. Aj v tomto prípade nesmie teplota dosiahnuť oblasť viskozity pri ktorej dochádza k deformácii vzorky viskóznym tokom a vzniku lokálneho maxima. Z uvedených dôvodov sa v bežnej praxi termodilatometrické merania, pri ktorých došlo k deformácii vzorky viskóznym tokom označujú ako „nevydarené“. Pokiaľ dochádza iba k miernej deformácii viskóznym tokom (bez vzniku lokálneho maxima) možno objemovú relaxáciu opísať modelom zahrnujúcim aj viskóznym tok (Obr. 2) [5-9].



Obr. 2: Model (čiara) objemovej relaxácie so zahrnutím deformácie viskóznym tokom (experiment – body)

Cieľom tohto príspevku je návrh metódy, ktorá by v prípade „nevydarených“ termidilatometrických kriviek umožnila určenie teplotnej rozťažnosti metastabilnej taveniny a prípadne aj viskozity zo závislosti teploty lokálneho maxima T_m od rýchlosti ohrevu q ($q = dT / dt$, kde T je teplota a t označuje čas) a od axiálneho zaťaženia vzorky, σ , ktoré pozostáva zo súčtu príspevku vlastnej hmotnosti vzorky m_{gl} a pridaného závažia m_{ad} :

$$\sigma = \frac{m_{ad} + m_{gl} / 2}{S} g \quad (1)$$

kde g je gravitačné zrýchlenie a S prierez prizmatickej vzorky. Teplota lokálneho maxima T_m je určená rovnosťou rýchlosti zväčšovania výšky l vzorky jej ohrevom:

$$\frac{dl}{l_0} = d\varepsilon = \alpha_m dT = \alpha_m q dt \quad (2)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = \alpha_m q \quad (3)$$

a rýchlosti zmenšovania jej výšky viskóznym tokom

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{3\eta(T_m)} = \frac{\sigma}{3\exp\left(A + \frac{B}{T_m}\right)} \quad (4)$$

kde l_0 je výška v čase $t = 0$, η je viskozita a A a B sú parametre Andradeho viskozitnej rovnice [1-3].

V prípade, ak je známa teplotná závislosť viskozity (tj. hodnoty parametrov A a B) možno koeficient teplotnej rozťažnosti metastabilnej taveniny získať ako smernicu lineárnej závislosti Y od q :

$$Y(q) = \frac{\sigma}{3\eta[T_m(q)]} = \alpha_m q \quad (5)$$

V prípade, ak teplotná závislosť viskozity nie je známa môžeme rovnicu (5) upraviť na:

$$\ln(\sigma/3\alpha_m) - \ln(q_i) = A + \frac{B}{T_m(q_i)} \quad (6)$$

resp.

$$\ln q = K - B \left(\frac{1}{T_m(q)} \right) = K - Bx \quad (7)$$

kde $x = 1/T_m(q)$ a $K = \ln(\sigma/3\alpha_m) - A$. V tomto prípade získame hodnotu K ako úsek a hodnotu B ako smernicu závislosti $\ln q$ od x .

Hodnotu A môžeme približne odhadnúť na základe vzťahu:

$$\ln[\eta(T_g)/\text{Pa.s}] = A + B/T_g = \ln 10^{12} \Rightarrow A = \ln 10^{12} - B/T_g \quad (8)$$

kde hodnotu T_g určíme z chladiacej termodilatometrickej krivky nameranej s rýchlosťou chladenia 5°C/min .

Práca bola podporená Slovenskou grantovou agentúrou pre vedu v rámci grantov VEGA 1/0064/18 a VEGA 2/0088/16.

LITERATÚRA

- [1] Vogel W.: Glass chemistry. 2nd Edition. Springer, Berlin, 1994.
- [2] Pye L.D., Montenero A., Josephs I.: Properties of glass-forming melts. Taylor and Francis, Boca Raton, 2005.
- [3] Rao K.J.: Structural Chemistry of Glasses. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [4] Liška M., Chromčíková M.: Thermal properties and related structural and thermodynamic studies of oxide glasses. In *Glassy, Amorphous and Nano-crystalline Materials: Thermal physics, analysis, structure and properties*. J. Šesták, M. Holeček, and J. Málek (Editors), Chapter 11, p. 179-197, Springer, New York, 2011.
- [5] Liška M., Štubňa I., Antalík J., Perichta P.: Ceramics 40 (1996) 15.
- [6] Liška M., Antalík J.: J. Therm. Anal. Calorimetry 67 (2002) 213.
- [7] Liška M., Chromčíková M.: J. Therm. Anal. Calorimetry 81 (2005) 125.
- [8] Chromčíková M., Liška M.: J. Therm. Anal. Calorimetry 90 (2007) 421.
- [9] Chromčíková M., Liška M., Chocholoušek J.: Ceramics – Silikáty 53 (2009) 184.

VYUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PŘI STUDIU FÁZOVÉHO DIAGRAMU Al-Cu

Ondřej ZOBAČ^a, Aleš KROUPA^b, Klaus W. RICHTER^a

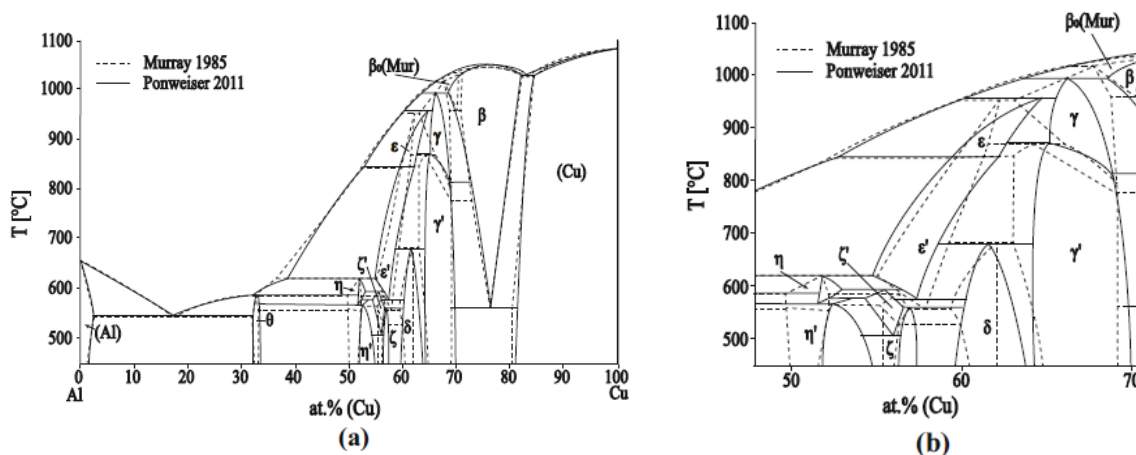
^a Universität Wien, Institut für Anorganische Chemie – funktionelle Materialien, Wien, 1090, Österreich; e-mail: ondrej.zobac@univie.ac.at

^b Ústav fyziky materiálů, AVČR, Brno, 616 62, Česká republika, e-mail: kroupa@ipm.cz

ÚVOD

Znalost správného rovnovážného fázového diagramu komplexních soustav je nezbytná pro cílený vývoj nových materiálů. Binární fázový diagram soustavy Al-Cu je klíčový pro popis mnoha průmyslově využívaných duralových slitin. Většina starších prací se při studiu slitiny Al-Cu zabývala pouze oblastmi bohatými na měď, respektive na hliník. Komplexní znalost fázového diagramu v celém rozsahu koncentrací a teplot je nezbytná pro extrapolaci materiálových vlastností soustavy, založenou na fyzikálních a termodynamických zákonitostech a pro termodynamické modelování vyšších (ternárních, kvaternárních a vyšších) soustav, které jsou pro praktické aplikace ještě důležitější.

Soustava Al-Cu je charakterizována velkým množstvím intermetalických fází, které v celém rozsahu koncentrací a teplot vytvářejí velmi složité vzájemné vazby. Experimentální fázový diagram soustavy Al-Cu byl podrobně studován v minulosti např. v pracích [1, 2] a je uveden na Obr. 1. Přesto nejsou dosud uspokojivě popsány oblasti nižších teplot a některé fázové hranice a teploty některých invariantních reakcí jsou pouze odhadnuté. Studium neprozkoumaných oblastí a objasnění nesrovnalostí, které byly publikovány v pracích různých autorů jsou hlavní motivací studia této soustavy.

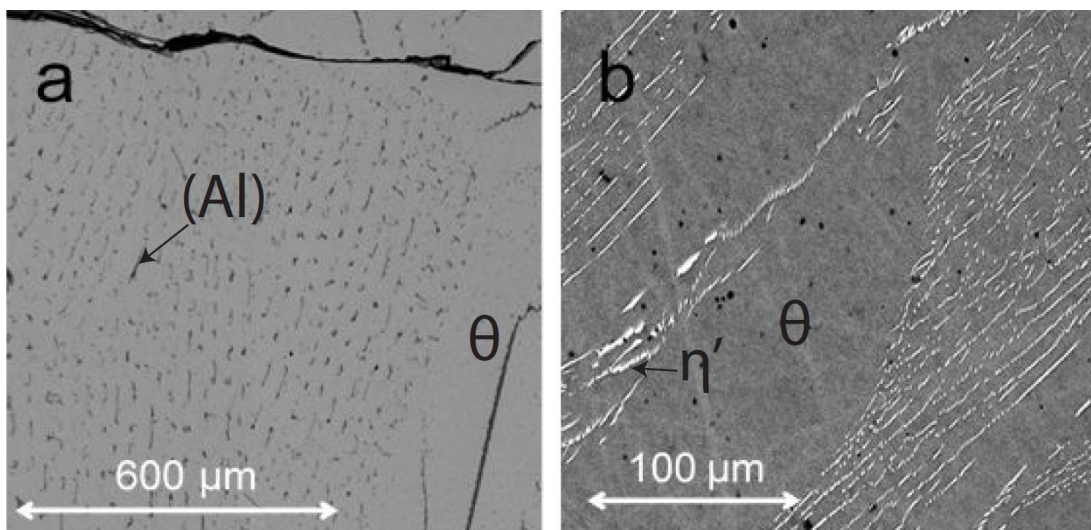


Obr. 1: Experimentální fázový diagram soustavy Al-Cu dle práce Murrayové [1] (čárkovaně) v porovnání s prací Ponweiser et al [2] (plnou čarou) a) v celém koncentračním rozsahu a b) ve střední části fázového diagramu

EXPERIMENTÁLNÍ POPIS

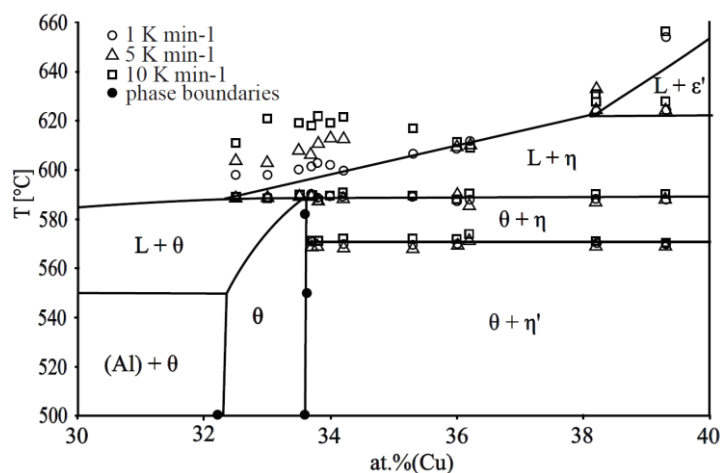
Vzorky byly připraveny z čistých (99.999%) kovů tavením elektrickým obloukem pomocí plazmové tavičky MAM-1 Edmunt Buehler s vodou chlazenou měděnou podložkou v ochranné atmosféře Ar 5N za využití čistého Zr jako getteru pro snížení objemu kyslíku

v ochranné atmosféře. Navážky čistých kovů byly voleny tak, aby celková hmotnost vzorku byla 800 mg. Vzorky byly opakovaně roztaveny s rozdílnou pozicí ingotu vůči podložce pro dosažení co nejlepší homogenity materiálu vzorku. Celkové složení vzorků slitiny soustavy Al-Cu bylo selektivně vybráno tak, aby rovnoměrně pokrývalo studovaný fázový diagram. Po rychlém zchladnutí byl studován stav vzorku po odlití (as-cast) pomocí SEM. Vzorek připravený ze slitiny byl poté zataven do evakuované ampule z křemenného skla a dlouhodobě žíhán v konvenční peci při teplotách zvolených na základě existujícího fázového diagramu po dobu 500-1000 hodin za účelem dosažení stavu blízkého k termodynamické fázové rovnováze. Vyžíhané vzorky byly zakaleny do studené vody za současného rozbití skleněné ampule a následně podrobeny metalografické úpravě povrchu. Charakterizace jednotlivých vzorků a odpovídajících fázových polí fázového diagramu byla provedena kombinací statických a dynamických analytických metod. Mikrostruktura a fázové složení metalograficky připravených vzorků byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Ziess Supra 55 VP s EDX analyzátozem, respektive podobně vybaveným skenovacím elektronovým mikroskopem SEM JEOL JSM-6460. Strukturní identifikace fází přítomných v dlouhodobě žíhaných vzorcích byla provedena pomocí rentgenové difrakce (XRD) práškových vzorků na difraktometru Bruker D8 vybaveným vysokorychlostním detektorem (Lynxeye) v nastavení $\theta/2\theta$ reflexním módu. Krystalografické parametry (včetně faktoru obsazení pozic) specifických fází byly určeny pomocí Rietveldovy metody vyhodnocení XRD spektra. Teploty fázových transformací byly měřeny pomocí vysoko-teplotního diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC) s tepelným tokem (NETZSCH STA Pegasus 404 C). Vzorky v korundových kelímcích s víčkem byly umístěny na DSC-HF držáku a pod dynamickou atmosférou argonu o průtoku 50 ml min^{-1} probíhalo měření rychlostí 10 K min^{-1} . Pomalejší rychlosti ohřevu a chladnutí (1 K min^{-1} a 5 K min^{-1}) bylo využito ve speciálních případech pro získání lepšího rozlišení signálů na DSC křivce. Kalorimetr byl kalibrován na čisté kovy s dobře definovanou teplotou tání (Sn, Al, Zn, Cu, Ag, Au). Kalibrace byla provedena při stejných podmínkách jako experimentální měření vzorku. Každé měření bylo provedeno ve třech cyklech ohřátí a chladnutí stejnou rychlostí. Signály naměřené při prvním ohřevu nebyly brány v úvahu - očekává se, že k dobrému teplotnímu kontaktu mezi dnem kelímku a vzorkem dochází až po prvním roztavení. Pro vyhodnocení teplotních efektů signálu DSC byla využita pouze DSC křivka druhého a třetího ohřevu. Koncentrační interval 30-40 at.% Cu, který patří mezi oblasti lišící se v již existujících pracích, byl studován podrobně v naší práci [3]. Morfologie zakalených litých vzorků o složení blízkému 33.3 at.% Cu byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Eutektická mikrostruktura vzorků byla pozorována u sady o složení nižším než 33.3 at.% Cu (viz Obr. 2a) i u sady o obsahu mědi vyšším než 33.3 at.% Cu (Obr 2b) ale s inverzní morfologií. Eutektikum na obou stranách od intermetalické fáze by odpovídalo fázi s kongruentním táním. Kongruentní tání bylo popsáno dříve v literatuře [5], ale Goedecke určil tento přechod jako metastabilní.



Obr. 2: Eutektická mikrostruktura zakalených vzorků o celkovém složení (a) $x(\text{Cu})=32.4$ at.% a (b) $x(\text{Cu})=33.9$ at.% pozorovaná pomocí SEM v modu BSE

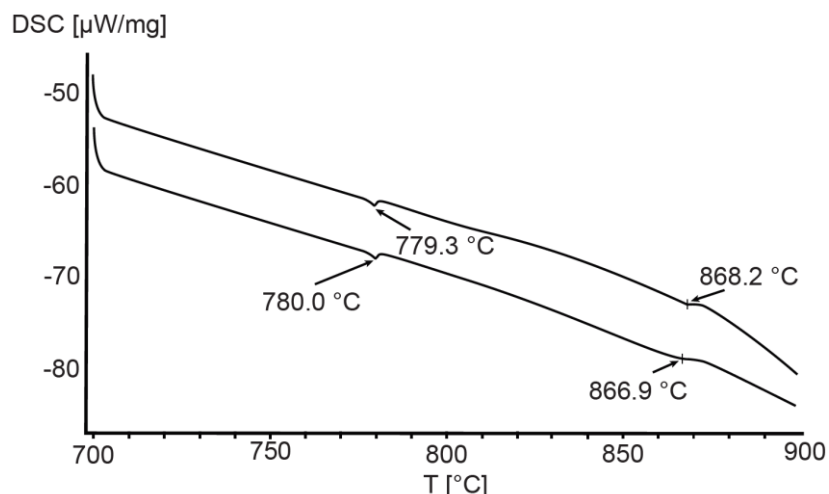
V následujícím kroku byl proces tání fáze θ studován v podmínkách blízké termodynamické rovnováhy pomocí termické analýzy. Sada vzorků s celkovým složením v intervalu mezi 32%Cu a 40%Cu byly dlouhodobě žhánuty při teplotě 540 nebo 582 °C. Teploty fázových transformací byly měřeny DSC při různých rychlostech ohřevu a chladnutí 1, 5 a 10 K min⁻¹. Pomalejší teploty ohřevu a chladnutí byly zvoleny tak, aby došlo k lepší separaci jednotlivých píků DSC signálu. Pro všechny rychlosti ohřevu byla invariantní reakce u všech vzorků (čistá fáze θ i vzorky z dvojfázového pole $\theta+\eta'$) sledována při teplotě 589°C. Vyšší teplota invariantního fázového přechodu čisté fáze θ indikující kongruentní tání nebyla pozorována. Experimentální výsledky termické analýzy jsou uvedeny na Obr. 2. Z výsledků lze tedy potvrdit, že kongruentní tání fáze θ je metastabilní a pozorovaná mikrostruktura odlitých vzorků je v souladu s metastabilním fázovým diagramem podle práce [5].



Obr. 3: Detail fázového diagram v blízkosti fáze θ s vyznačenými pozicemi experimentálních vzorků pro studium charakteru fázové transformace pomocí DSC

Fázový přechod mezi fázemi γ a γ'

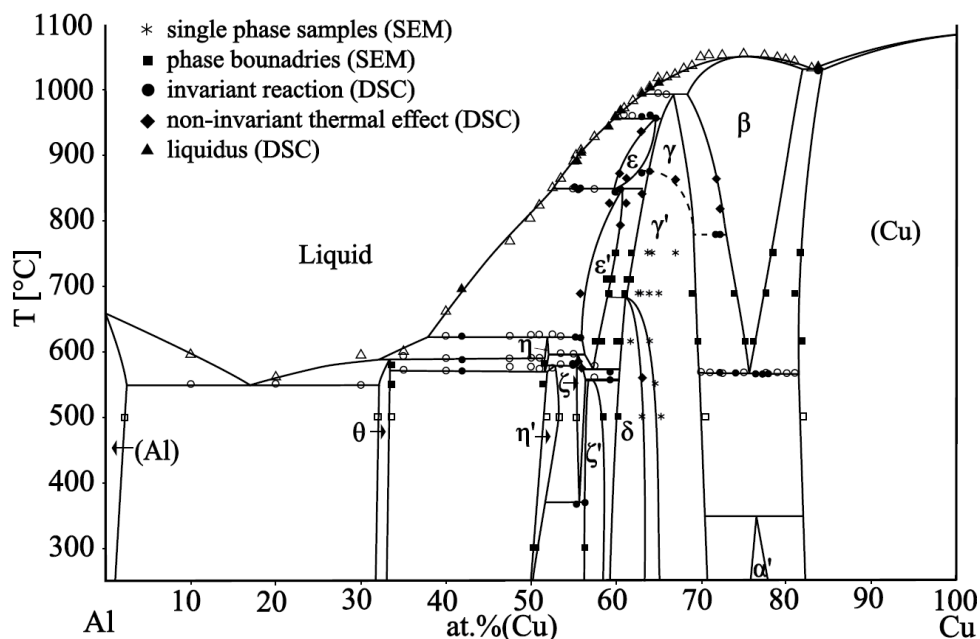
Fáze γ vzniká peritektickou reakcí $L + \beta \leftrightarrow \gamma$ při teplotě 991 °C. Ponweiser [2] definoval následný fázový přechod mezi fázemi γ/γ' jako přechod druhého druhu. Toto rozhodnutí bylo založeno na výsledcích DTA a předchozích výsledcích, které publikoval Liu [6]. Horní hranice přechodu druhého druhu γ/γ' leží na teplotě 874 °C. Tato teplota byla stanovena měřením DTA [2] a později potvrzena i v naší práci [3]. Dolní hranice přechodu popsaná reakcí $\gamma(\gamma') \leftrightarrow \gamma(\gamma') + \beta$ byla stanovena experimentálně pomocí DSC při rychlosti ohřevu a tání 1 K min⁻¹. Odpovídající křivka DSC je na Obr. 4. Koncentračně závislá teplota fázového přechodu druhého druhu $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ tedy leží v intervalu teplot 779.7-874 °C



Obr. 4: Experimentální křivky DSC pro druhý a třetí ohřev vzorku Al-71.8at% Cu. Signály odpovídají fázovým transformacím uspořádací reakce $\gamma(\gamma') \leftrightarrow \gamma(\gamma') + \beta$ (779.7 °C) a přechodu $\beta \leftrightarrow \beta + \gamma$ (867.6 °C). Podmínky měření: inertní atmosféra 5N Ar 50 ml min⁻¹, rychlost ohřevu a chlazení 1 K min⁻¹.

ZÁVĚR

Kombinací všech experimentálních dat dostupných v literatuře a našich experimentálních výsledků, získaných pomocí statických a dynamických analytických metod, bylo možné vytvořit kompletní binární fázový diagram soustavy Al-Cu (viz Obr. 5). Velmi dobře souhlasí s fázovým diagramem publikovaným v práci Ponwiesera et al. [2], Liua et al. [6] a Rianiho et al. [7]. V porovnání s předchozími pracemi ale byly vyjasněny sporné otázky a doplněny oblasti fázového diagramu, které ve starších pracích nebyly detailně zkoumány. Navrhovaný fázový diagram binární soustavy Al-Cu může být využit při práci s fázovými diagramy složitějších soustav při navrhování nových materiálů nebo např. pro studium slitiny Al-Cu při vysokých tlacích nebo v silném magnetickém poli.



Obr. 5: Experimentální fázový diagram soustavy Al-Cu založený na experimentálních datech z práce Ponwiesera et al. [2] (plné symboly) a nových experimentálních datech [3] (prázdné symboly)

LITERATURA

- [1] Murray J.L.: Int. Met. Rev. 30 (1985) 211.
- [2] Ponwieser N., Lengauer C.L., Richter K.W.: Intermetallics 19 (2011) 1737.
- [3] Zobac O., Kroupa A., Zemanova A., Richter K.W.: Met. and Mat. Trans. A 50/8 (2019) 3805.
- [4] Kulbush G.P.: J. Inst. Met. 40 (1930) 485.
- [5] Goedecke T., Sommer F.: Z. Metallkde. 87 (1996) 581.
- [6] Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.: J. Alloy Compd. 264 (1998) 201.
- [7] Riani P., Arrighi L., Marazza R., Mazzone D., Zanicchi G., Ferro R.: J. Phase Equilib. Diff. 25 (2004) 22.

PŘEDNÁŠKY

SYNERGICKÝ ÚČINEK NANOKRYSTALŮ CELULÓZY A ACETYL TRIBUTYL CITRÁTU NA KINETIKU KRYSTALIZACE PLLA

Martin BORŮVKA, Luboš BĚHÁLEK

*Katedra strojírenské technologie, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci,
Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, ČR,
e-mail: martin.boruvka@tul.cz, luboš.behalek@tul.cz*

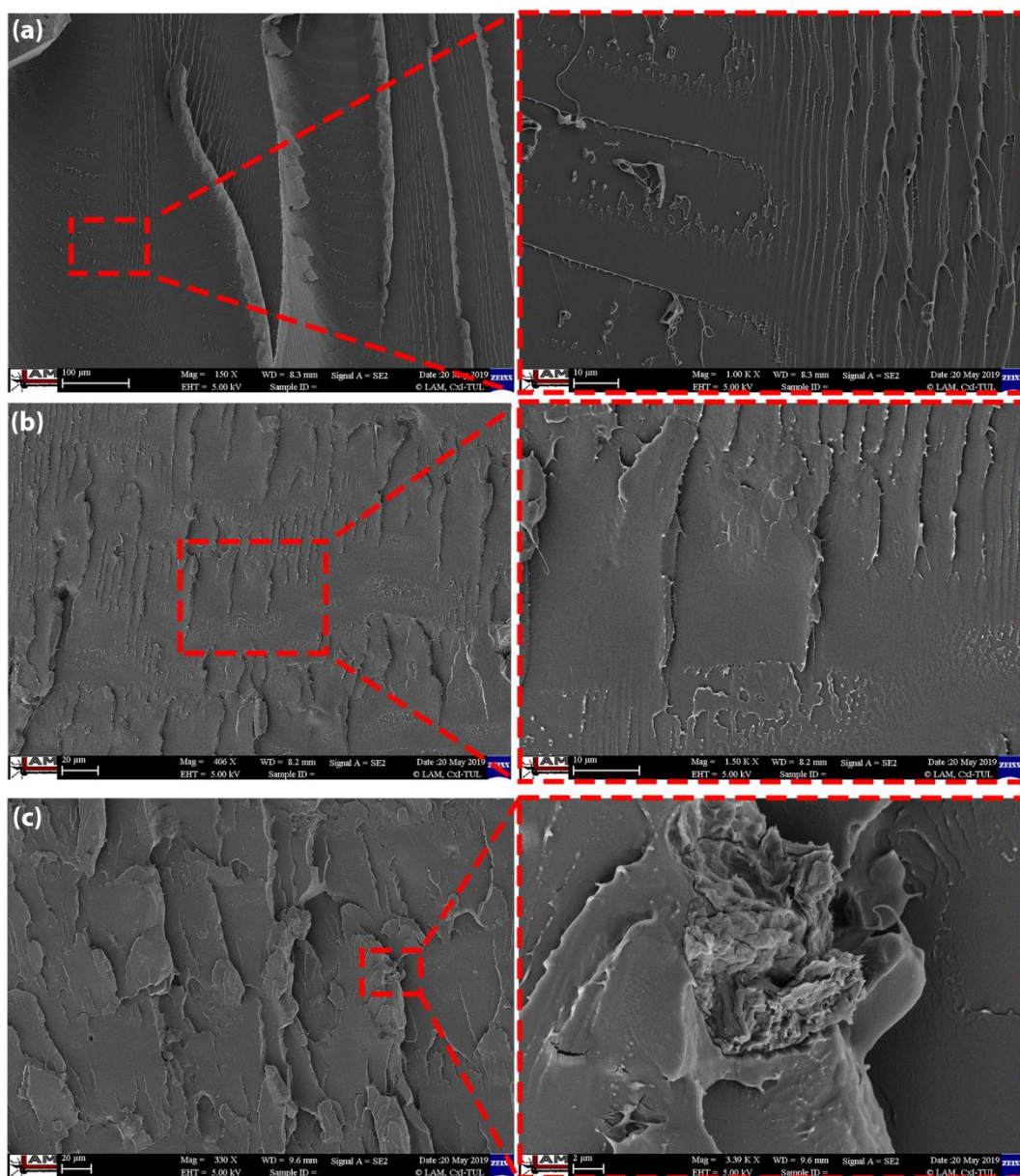
Poly(L-laktid) (PLLA) je přední biokompatibilní a biologicky rozložitelný polymer, který je založený na přírodních a obnovitelných surovinách. Rozšíření jeho aplikovatelnosti brání především jeho pomalá krystalizace, nízká rázová houževnatost a teplotní odolnost. Výzkum synergického účinku heterogenní nukleace a změkčování PLLA na neizotermální krystalizaci je jednou z cest k odstranění uvedených nedostatků. V rámci studie bylo jako nukleačního činidla použito nanokrystalů celulózy s ligninovou povrchovou úpravou (L-CNC: BioPlus-L) a změkčovadla na bázi acetyl tributyl citrátu (ATBC: Citroflex A4). Cílem bylo zachovat "zelenou" povahu výsledných materiálových systémů a jejich biologickou rozložitelnost.

Vzorky čistého PLLA (Luminy L105), který obsahuje $\geq 99\%$ (L-isomeru), binárních PLLA/L-CNC nanokompozitů, měkčeného PLLA/ATBC a ternárních PLLA/ATBC/L-CNC nanokompozitů byly připraveny kompaundací z taveniny (Mikrokomapunder MC 15 HT, Xplore) s následným vstřikováním (Mikrovstřikolis IM12, Xplore) a jejich složení je zobrazeno v tab. 1. Potenciální synergický účinek byl podroben analýze z hlediska kinetiky krystalizace, výsledných mechanických vlastností a morfologie lomových ploch.

Tab. 1: Složení připravených vzorků

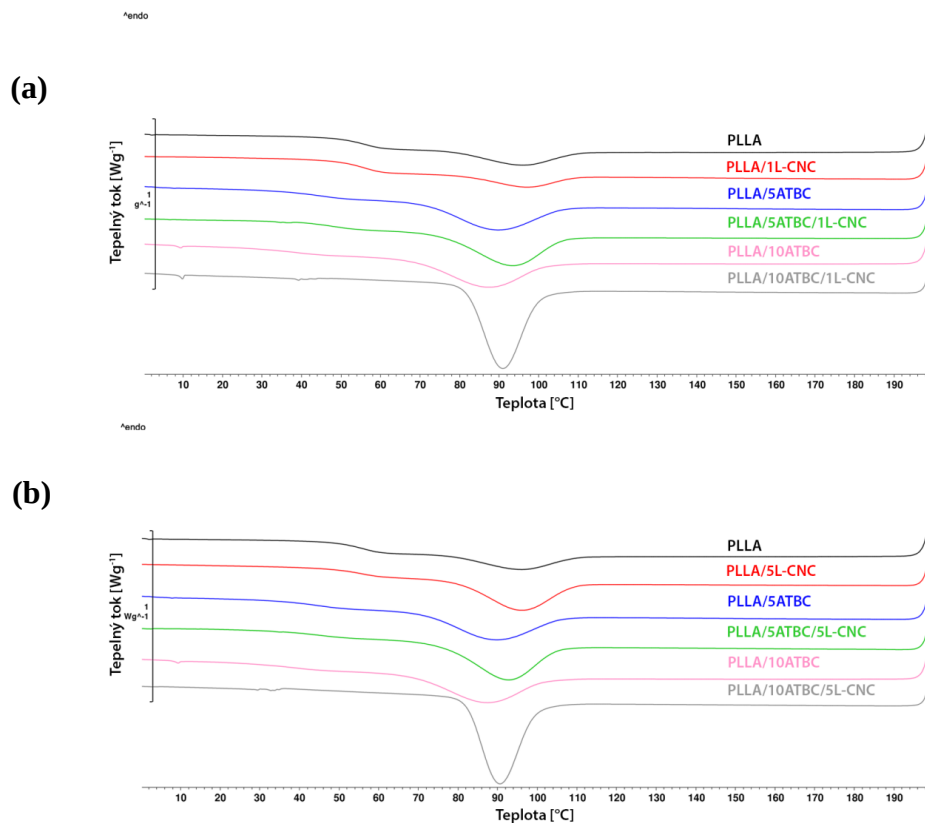
Označení vzorků	Složení [hmot. %]		
	PLA	ATBC	L-CNC
PLLA	100	-	-
PLLA/1L-CNC	99	-	1
PLLA/5L-CNC	95	-	5
PLLA/5ATBC	95	5	-
PLLA/5ATBC/1L-CNC	94	5	1
PLLA/5ATBC/5L-CNC	90	5	5
PLLA/10ATBC	90	10	-
PLLA/10ATBC/1L-CNC	89	10	1
PLLA/10ATBC/5L-CNC	85	10	5

Navzdory snaze rozdispergovat aglomerované L-CNC z jejich sprejově vysušené formy pomocí dlouhé dispergace v mikrokompaunderu se je ve většině případů nepodařilo rozrušit a individualizovat. Výjimkou byl nanokompozitní systém na bázi PLLA/10ATBC/1L-CNC, u kterého měla jeho příprava v kombinaci se změkčovadlem pozitivní účinek, a při následné SEM analýze lomových ploch (Carl Zeiss ULTRA Plus) nebyly pozorovány aglomeráty L-CNC (Obr. 1).

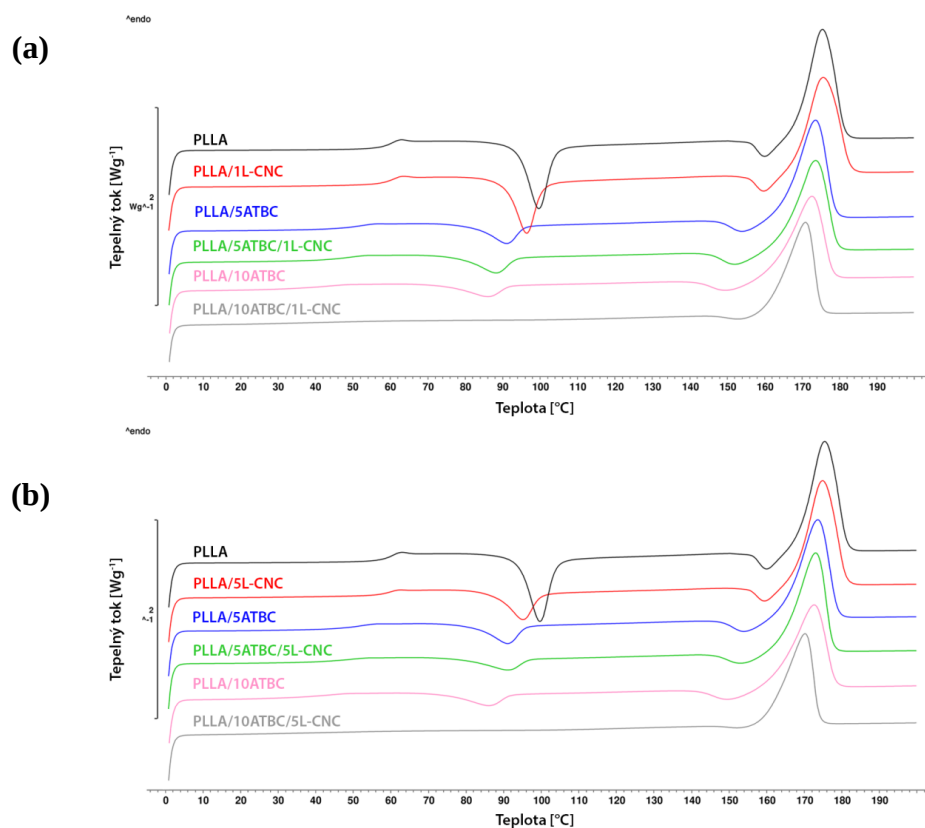


Obr. 1: SEM snímky lomových ploch PLLA/10ATBC (a), PLA/10ATBC/1L-CNC (b) a PLA/10ATBC/5L-CNC (c)

DSC analýza (DSC 1/700 Mettler Toledo) prokázala synergický účinek obou aditiv na kinetiku krystalizace a výsledný stupeň krystalinity ternárních nanokompozitů. Při kombinaci 10 hmot. % ATBC a L-CNC v obou koncentracích se podařilo dostatečně zkrystalizovat PLLA matrici tak, aby byla eliminována nežádoucí studená krystalizace, která se projeví při následném ohřevu nanokompozitů (Obr. 2 a 3). Stupeň krystalinity vzrostl z ~20 % u čistého PLLA na ~49 % a ~50 % u ternárních nanokompozitů na bázi PLLA/10ATBC/1-LCNC a PLLA/10ATBC/5L-CNC.

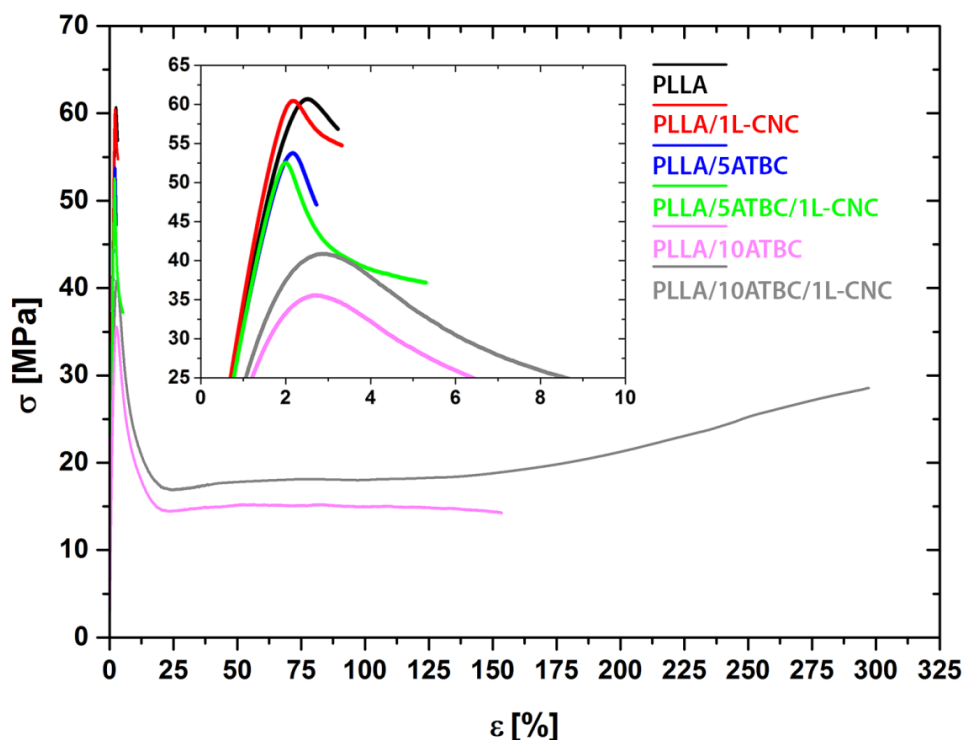


Obr. 2: Průběhy DSC křivek připravených vzorků s přidavkem 1 hmot. % L-CNC (a) a 5 hmot. % L-CNC (b) při rychlosti ochlazování $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

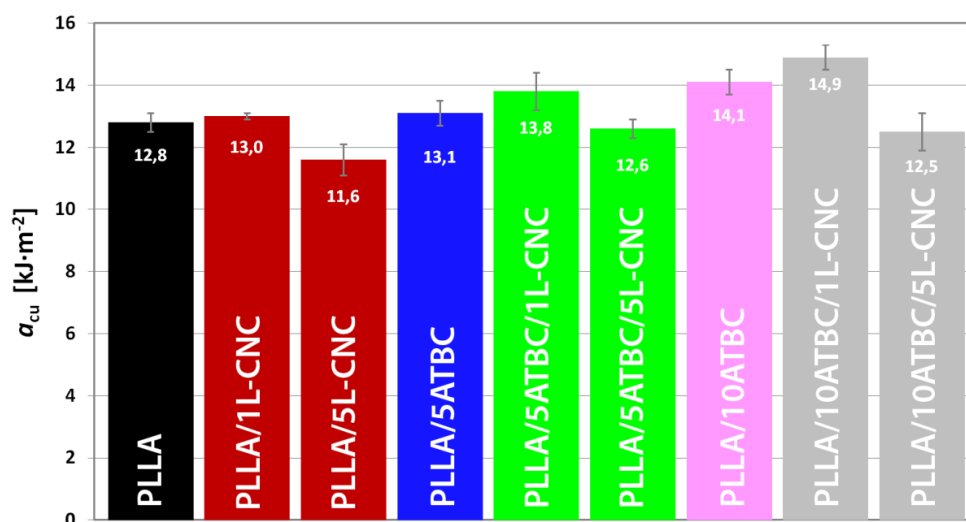


Obr. 3: Průběhy DSC křivek připravených vzorků s přidavkem 1 hmot. % L-CNC (a) a 5 hmot. % L-CNC (b) při sekundárním ohřevu rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

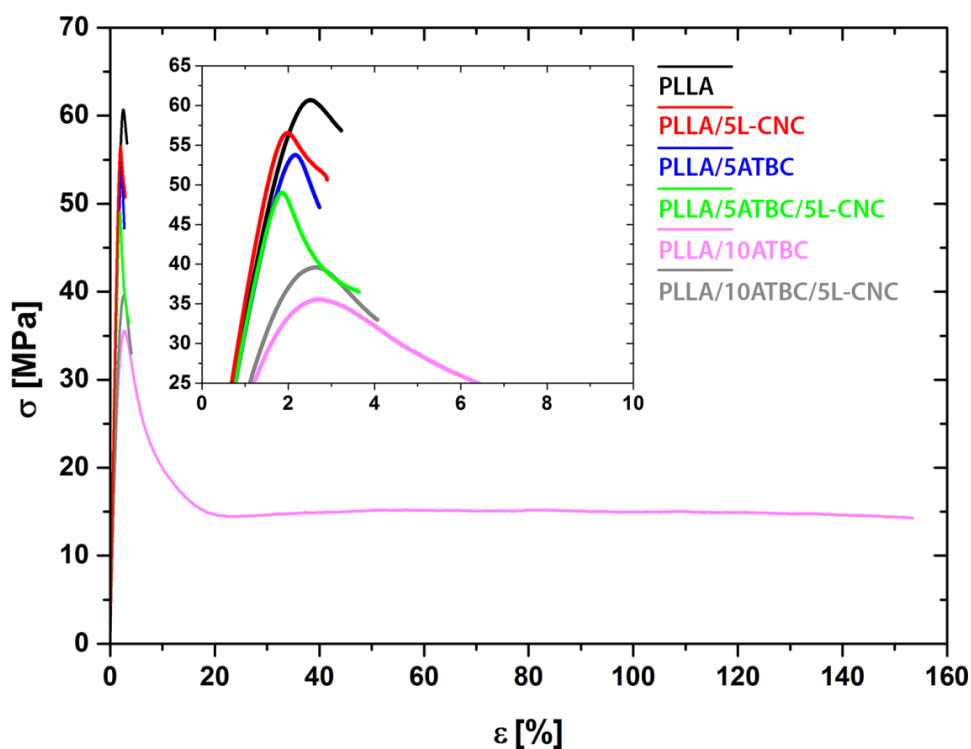
Inkorporace ATBC v nižší koncentraci (5 hmot. %) neměla požadovaný účinek na pozorované mechanické vlastnosti (TiraTest 2300) a rázovou houževnatost připravených blendů a ternárních nanokompozitů (Ceast Resil 5.5). Dramatický nárůst tažnosti, spojený s poklesem pevnostních charakteristik byl pozorován s inkorporací 10 hmot. % změkčovadla (viz obr. 4). Tažnost PLLA/10ATBC a PLLA/10ATBC/1L-CNC vzrostla z ~3 % (PLLA) na ~160 % a ~300 %. Synergický účinek dobře dispergovaných nanokrystalů (1 %) a ATBC (10 %) v PLLA vedl k dosažení mechanických vlastností, které jsou srovnatelné s běžnými syntetickými polymery, jako je polypropylen (PP), akrylonitril-butadien-styren (ABS) nebo polybutylentereftalát (PBT). I přesto, že bylo dosaženo vhodné kombinace tahových charakteristik, jako je mez pevnosti ~42 MPa, modul pružnosti ~2800 MPa a tažnost ~300 %, tak tyto systémy vykazují stále nízkou rázovou houževnatost ~15 kJ·m⁻² (viz obr. 5). Z výsledků je dále patrné, že vyšší koncentrace L-CNC (5 hmot. %) se obtížně disperguje při použité technologii a nerozrušené aglomeráty následně působí jako koncentrátoři napětí, které iniciují předčasné porušení vzorků, viz obr. 6. Výzkum dalších možností vedoucích k rozrušování aglomerátů L-CNC a dosažení jejich vhodné disperze v PLA systémech je nutný pro zvyšování aplikovatelnosti těchto aditiv. Potencionální využití těchto materiálů lze spatřovat v nahrazení tradičních jednoúčelových obalových materiálů. Výhodou těchto materiálů je především jejich přírodní původ, biologická rozložitelnost a nezávislost na fosilních zdrojích. Postupné nahrazování syntetických polymerů se zvyšující se aplikovatelností těchto materiálů bude mít nejen pozitivní environmentální účinek, ale významně přispěje také ke směřování společnosti k udržitelnější budoucnosti.



Obr. 4: Křivky napětí-deformace čistého PLLA, měkčeného PLLA a binárních PLLA/1L-CNC a ternárních PLLA/ATBC/1L-CNC nanokompozitů s detailem v oblasti meze kluzu



Obr. 5: Rázová houževnatost čistého PLLA, měkčeného PLLA a binárních PLLA/L-CNC a ternárních PLLA/ATBC/L-CNC nanokompozitů



Obr. 6: Křivky napětí-deformace čistého PLLA, měkčeného PLLA a binárních PLLA/5L-CNC a ternárních PLLA/ATBC/5L-CNC nanokompozitů s detailem v oblasti meze kluzu

Príspevek vznikl s podporou projektu SGS 21280 „Výzkum a vývoj pro inovace materiálů a výrobních technologií s aplikačním potenciálem ve strojírenství“ poskytovaného Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy v roce 2019.

MODIFICATION OF DTA METHOD FOR DETERMINATION OF PHASE TRANSFORMATIONS TEMPERATURES IN THE HIGH-TEMPERATURE AREA FOR Fe-C-Cr AND Fe-C-Ni BASED SYSTEMS

Lubomíra DROZDOVÁ^a, Bedřich SMETANA^a, Mario MACHŮ^b,
Hana FRANCOVÁ^a, Petr DOSTÁL^a

^a *Department of Physical Chemistry and Theory of Technological Processes, Faculty of metallurgy and materials engineering, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava-Poruba, ČR, e-mail: lubomira.drozdova@vsb.cz*

^b *Department of Thermal Engineering, Faculty of metallurgy and materials engineering, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava-Poruba, 708, ČR*

ABSTRACT

One model alloy based on Fe-C-Cr and one model alloy based on Fe-C-Ni were studied. Fe-C-Cr based alloy contained carbon of 0.34 wt. % and chromium of 0.92 wt. %. Fe-C-Ni based alloy contained carbon of 0.38 wt. % and nickel of 1.08 wt. %. Temperatures of phase transformations (temperature of the solidus, liquidus and peritectic transformation) were studied in the high-temperature area by a heating rate of 1, 2, 5, 10 and 20°C/min., the influence of heating rate was investigated. The influence of the sample mass was also studied by the heating rate of 10°C/min. Samples with mass 50, 100, 190, 280 and 370 mg were studied. Samples with the mass 190 mg were studied by various heating rates. The Setaram Setsys 18_{TM} device was used for experiments with the use of the DTA method. No influence of the heating rate was detected for the temperature of solidus for both alloys. The most significant influence of heating rate was observed for the temperature of liquidus (temperature difference 6 - 8 °C). More noticeable impact of heating rate on the temperature of peritectic transformation shift was observed by Fe-C-Cr based alloy investigation. The influence of sample mass is negligible regarding the temperature of solidus and significant in case of liquids (for both alloys) and peritectic transformation (for Fe-C-Cr alloy) temperature.

INTRODUCTION

Thermo-physical and thermodynamic properties of systems based on Fe were and still are a subject of extensive research [1-3]. To predict thermo-physical and thermodynamic material properties of complex systems is necessary to have a high quality of experimental data of simpler systems such as Fe-C-O, Fe-C-O-Cr or Fe-C-O-Ni [1, 2, 4, 5]. The key material data required for the thermodynamic and thermos-physical description of materials include the heat capacities, the phase transformation temperatures, latent heat and others [2].

Temperatures of phase transformations of Fe- based systems (steels) have technological importance and are commonly used as the input data in software packages (e. g. Procast, Magmasoft, ANSYS Fluent). This paper presents results obtained by one of the thermal analysis methods: Differential thermal analysis (DTA) which makes it possible to obtain temperatures of phase transformations [6]. Experimental conditions influence on experimental data obtained by this method. To those belongs heating/cooling rate, the mass of the sample, type and purity of atmosphere during analysis, reference sample [7]. The paper deals with possibilities of elimination of some influences at experiments.

This paper presents the influence of the heating rate and the mass on the sample on temperatures of phase transformations in the high-temperature area (temperature of solidus, liquidus and peritectic transformation). Influence of heating rate of the temperature on liquidus was studied in [8], and influence of the heating rate and mass of the sample of temperatures of phase transformations in the low and high-temperature area was studied in [9].

EXPERIMENT

One model alloy based on Fe-C-Cr and one model alloy based on Fe-C-Ni were studied. The first alloy contained carbon of 0.34 wt. % and chromium of 0.92 wt. %. The second alloy contained carbon of 0.38 wt. % and nickel of 1.08 wt. %. Chemical composition that was determined directly on samples for thermal analysis is presented in Tab. 1.

Tab. 1: Chemical composition of studied alloys /wt. %

Alloy	C	Cr	Ni	O	P	S	Mn	Al
Fe-C-Cr	0.344	0.924	0.001	0.002	0.004	0.007	0.056	0.010
Fe-C-Ni	0.382	0.010	1.084	0.002	0.004	0.005	0.030	0.010

The samples for DTA analysis were processed into the form of cylinders with a diameter 3.5 mm and high of 3 mm. The mass of the cylinders was 190 mg for analysis of the influence of the heating rate and 50, 100, 190, 280 and 370 mg for analysis of the influence of the mass of the samples. The samples were polished (the possible oxidation layer was removed) and cleaned ultrasonically in acetone before analysis. Temperature calibration was performed using Pd for all alloys.

For obtaining the temperatures of phase transformations with the help of Differential Thermal Analysis (DTA) was used Setaram Setsys 18_{TM}. The measurements were carried out in alumina crucibles with a volume of 80 μ l. An empty corundum crucible served as a reference sample. The dynamic atmosphere of argon was maintained in the furnace during analysis to protect the sample against oxidation. The purity of argon was higher than 99.9999 %. Samples for the influence of heating rate were analysed at the heating rate of 1, 2, 5, 10 and 20 $^{\circ}$ C/min. The samples for the influence of mass were analysed with the heating rate of 10 $^{\circ}$ C/min.

RESULTS AND DISCUSSION

Temperatures of phase transformations in the high-temperature area were obtained based on the evaluation of DTA curves. Temperatures of solidus (T_S), liquidus (T_L) and peritectic transformation (T_P) were detected. Measured DTA curves of five experimental measurements for the influence of heating rate on shifting of temperatures of phase transformations are in Fig. 1 and Fig. 2. Experimental values with the correction to Pd for this influence are in Tab. 2 and Tab. 3. Measured DTA curves of five experimental measurements for the influence of the mass of the sample on shifting of temperatures of phase transformations are in Fig. 3 and Fig. 4. Experimental values with the correction to Pd for this influence are in Tab. 4 and Tab. 5. Tables also present the statistical data (average, standard deviation and coefficient of variation CV) obtained from the measured values [10].

From Tab. 2 and Tab. 3 can be seen the influence of heating rate on all temperatures measured by DTA method. All temperatures are shifted with the increased heating rate to the higher values except for the temperature of solidus. For Fe-C-Cr alloy the smallest influence of heating rate is for temperature of solidus (Tab. 2; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CV}=0.11\%$). The greater influence of heating rate is for temperature of liquidus (Tab. 2; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CV}=0.15\%$). The biggest influence is clear for temperature of peritectic transformation (Tab. 2; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CV}=0.17\%$). For Fe-C-Ni alloy was not detected the temperature of peritectic transformation for all heating rates because the difference between T_{P} and T_{L} is very small and by higher heating rates effect of peritectic transformation merged with melting. Influence of heating rate for heating rates 1 – 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ is not detected for temperature of solidus (Tab. 3; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=1\text{ }^{\circ}\text{C}$). By heating rates 10 and 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ with increasing heating rate increase temperature of solidus (Tab. 3; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=4\text{ }^{\circ}\text{C}$). The biggest influence is clear for temperature of liquidus (Tab. 3; $T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}=8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CV}=0.21\%$).

Tab. 2: Influence of heating rate to temperatures of phase transformations of Fe-C-Cr alloy

Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_{S}	T_{P}	T_{L}
		($^{\circ}\text{C}$)	
1	1439	1494	1510
2	1439	1495	1510
5	1436	1496	1512
10	1441	1499	1513
20	1438	1501	1516
0	1439	1493	1510
Statistic			
Average	1439	1497	1512
T_{MIN}	1436	1494	1510
T_{MAX}	1441	1501	1516
$\Delta T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}$	5	7	6
St. deviation	1.62	2.61	2.23
CV (%)	0.11	0.17	0.15

Tab. 3: Influence of heating rate to temperatures of phase transformations of Fe-C-Ni alloy

Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_{S}	T_{P}	T_{L}
		($^{\circ}\text{C}$)	
1	1441	1502	1506
2	1440	1503	1506
5	1441	1505	1508
10	1443	-	1511
20	1447	-	1514
0	1440	1501	1505
Statistic			
Average	1442	1503	1509
T_{MIN}	1440	1502	1506
T_{MAX}	1447	1505	1514
$\Delta T_{\text{MAX}}-T_{\text{MIN}}$	7	3	8
St. deviation	2.50	1.25	3.10
CV (%)	0.17	0.08	0.21

Based on DTA results, a regression dependence of the heating rate influence for all temperatures of phase transformations was developed (Fig. 1 and Fig. 2). In the charts, the reliability value R^2 is shown for completeness. The obtained values of T_{S} , T_{P} and T_{L} were extrapolated to the “zero” heating rate, and these values are also given in Tab. 2 and Tab. 3. Based on the obtained dependences, it is possible to correct the data (T_{S} , T_{P} , T_{L}) obtained for other investigated Fe-based metallic systems, such as steels, to the “zero” heating rate. We can thus obtain for the investigated systems the temperatures close to equilibrium temperatures, without time-consuming experimental measurements.

The shift of temperatures to higher values with the increasing rate can be explained in method DTA by dynamics of the process and by detection capabilities of instruments. Different heating rates can also have a significant effect on the kinetics of phase transformations (transition mechanism) [8, 9].

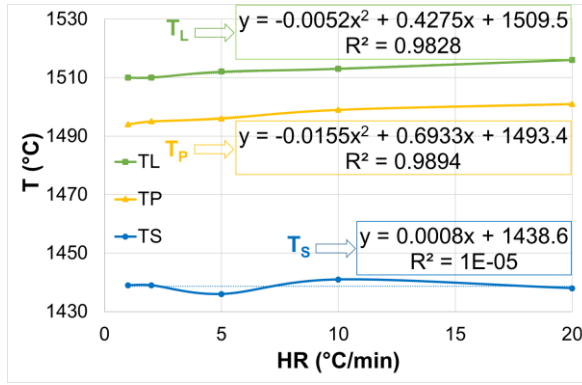


Fig. 1: Regression dependence of heating rate for Fe-C-Cr alloy

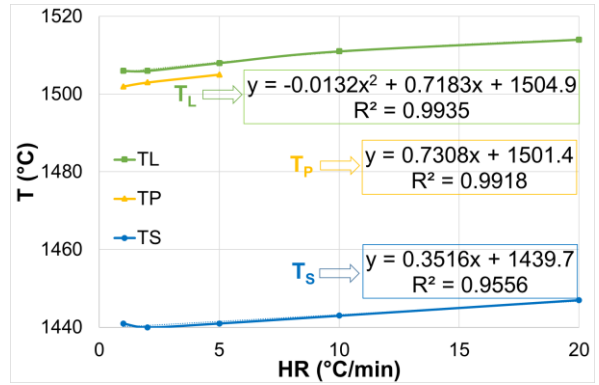


Fig. 2: Regression dependence of heating rate for Fe-C-Ni alloy

From Tab. 4 and Tab. 5 can be seen the influence of the mass of the sample on shifting all temperatures measured by DTA method. The smallest influence of the mass is detected for temperature of solidus for both alloys ($T_{MAX}-T_{MIN}= 4 - 5$ °C, CV= 0.09 – 0.13 %). The temperature of the peritectic transformation was not detected for mass 50 – 190 mg. The influence of the mass for the temperature of peritectic transformation of Fe-C-Cr alloy and liquidus temperature of both alloys is very close ($T_{MAX}-T_{MIN}= 7 - 8$ °C, CV = 0.17 – 0.19 %).

Tab. 4: Influence of the mass to temperatures of phase transformations of Fe-C-Cr alloy

Mass (mg)	T_s	T_p (°C)	T_L
50	1440	1495	1509
100	1440	1497	1511
190	1441	1499	1513
280	1439	1501	1515
370	1443	1502	1517
0	1441	1493	1508
Statistic			
Average	1441	1499	1513
T_{MIN}	1439	1495	1509
T_{MAX}	1443	1502	1517
$\Delta T_{MAX}-T_{MIN}$	4	7	8
St. deviation	1.36	2.56	2.83
CV (%)	0.09	0.17	0.19

Tab. 5: Influence of the mass to temperatures of phase transformations of Fe-C-Ni alloy

Mass (mg)	T_s	T_p (°C)	T_L
50	1440	-	1506
100	1440	-	1509
190	1443	-	1511
280	1443	1511	1513
370	1445	1511	1514
0	1439	-	1504
Statistic			
Average	1442	1511	1511
T_{MIN}	1440	1511	1506
T_{MAX}	1445	1511	1514
$\Delta T_{MAX}-T_{MIN}$	5	0	8
St. deviation	1.94	0.00	2.87
CV (%)	0.13	0.00	0.19

Based on DTA results, a regression dependence of the mass of the sample influence for all temperatures of phase transformations was developed except for the temperature of peritectic transformation for Fe-C-Ni alloy (Fig. 3 and Fig. 4). In the charts, the reliability value R^2 is shown for completeness. The obtained values of T_s , T_p and T_L were extrapolated to the “zero” mass of the sample, and these values are also given in Tab. 4 and Tab. 5. On the basis of the obtained dependences, it is possible to correct the data (T_s , T_p ,

T_L) obtained for other investigated Fe-based metallic systems, such as steels, to the "zero" mass of the sample.

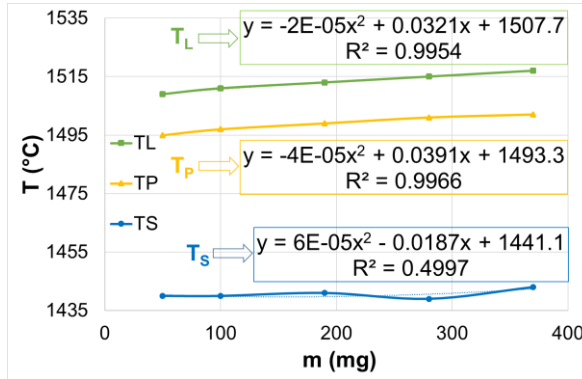


Fig. 3: Regression dependence of the mass for Fe-C-Cr alloy

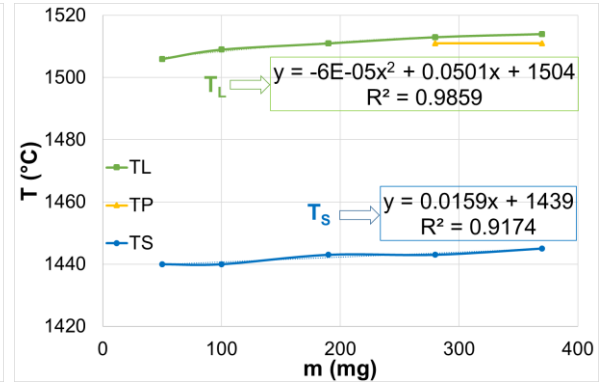


Fig. 4: Regression dependence of the mass for Fe-C-Ni alloy

The shift to higher temperatures with the increasing mass can be explained by the fact that the larger sample requires more heat for the phase transformation, and that the phase transformation takes place over a longer period of time (i.e. that phase transformation of the larger sample will be terminated only at higher temperature) [9].

Tab. 6: Comparison of experimental and theoretical temperatures of phase transformations

System	T_s	T_p	T_L
			(°C)
Fe-Fe ₃ C (0.34 wt. % C)	1462	1495	1511
Fe-C-Cr (0.34 wt. % C, 0.92 wt. % Cr)	1440	1493	1509
Fe-Fe ₃ C (0.38 wt. % C)	1457	1495	1508
Fe-C-Ni (0.38 wt. % C, 1.08 wt. % Ni)	1440	1501	1505

The obtained results corrected to the “zero” heating rate and “zero” mass were compared with temperatures of phase transformations of Fe-Fe₃C calculated by SW Thermo-Calc. From the results in Tab. 6, the effect is not detected the impact of chromium and nickel to the shift of solidus temperature. For the temperature of peritectic transformation nickel, which shifts this temperature to higher values, has greater influence. Nickel and chromium have approximately the same influence to shifting of the liquidus temperature to lower values.

CONCLUSIONS

The influence of the heating rate and mass of the sample on the temperatures of phase transformations in the high-temperature area was studied by DTA method.

No influence of the heating rate and mass was detected for the temperature of solidus for both alloys. Temperature range of “zero” values is 1439 – 1441 °C. It is clear, that chromium and nickel do not influence to shifting of this temperature. “Zero” value of the temperature of peritectic transformation was for Fe-C-Cr alloy the same for the influence of the heating rate and mass of the sample (1493 °C). This temperature was detected for the heating rate of Fe-C-Ni alloy 1501 °C (for the mass was detected only two values; it is

not representative). It is clear, that chromium decreases T_p and nickel has the opposite effect. "Zero" values of temperature of liquidus for Fe-C-Cr alloy are in the range of 1508 – 1510 °C. Temperature interval for Fe-C-Ni alloy is 1504 – 1505 °C. It is clear, that chromium and nickel shift liquidus temperature to lower values.

On the basis of the obtained dependences that express the influence of the mass of the sample and the heating rate, it is possible to correct the data obtained for other investigated Fe-based metallic systems, such as steel, to the "zero" mass and "zero" heating rate. We can thus obtain for the investigated systems the temperatures close to equilibrium temperatures, without time-consuming experimental measurements.

It is necessary to know the influence of experimental conditions for each experimental device for the measurement of temperatures of phase transformations and minimise.

This paper was supported in the frame of GAČR reg. no. 17-18668S project solution and students projects SP2019/90, SP2019/43 (Faculty of Materials Science and Technology) and "Support of gifted students of doctoral studies at VŠB-TUO" no.: 04766/2017 / RRC (Moravian-Silesian Region).

REFERENCES

- [1] Kjellqvist L., Selleby M.: Journal of phase equilibria and diffusion 31 (2010) 113.
- [2] Miettinen J.: Solidification analysis package for steels-user's manual of DOS version. Laboratory of Metallurgy. Helsinki University of Technology 1999.
- [3] Kjellqvist L., Selleby M.: CALPHAD 33(2009) 393.
- [4] Taylor J.R., Dinsdale A.T.: Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques 84 (1993) 335.
- [5] Laheij M.A.J.Th., van Loo F.J.J., Metselaar R.: Oxidation of Metals 14 (1980) 207.
- [6] Gallagher P.K.: Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice. 2nd ed., Elsevier, Oxford 2003.
- [7] Boettinger W.J., Kattner U.R., Moon K.W., Perepeczko J.H.: DTA and Heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. Special Publication 960-15. National Institute of Standards and Technology, Washington 2006.
- [8] Zlá S., Kawulokvá M., Drozdová L., Smetana B., Dobrovská J., Vontorová J., Váňová P., Janalíková V.: Influence of heating rate on the liquidus temperature measured by DTA method for Fe-C-Cr based systems. In METAL 2017: 26rd International Conference on Metallurgy and Materials. Ostrava: TANGER, 2017, pp. 139-144.
- [9] Žaludová M., Smetana B., Zlá S., Dobrovská J., Rosypalová S., Petlák D., Szurman I., Štvrtňová A.: Influence of experimental conditions on data obtained by thermal analysis methods. In METAL 2013: 22rd International Conference on Metallurgy and Materials. Ostrava: TANGER, 2013, pp. 585-591.
- [10] Pavlík J.: Applied statistics (in Czech). 1st ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2005.

STANOVENÍ BIOMIKROPLASTŮ V PŮDĚ A ČISTÍRENSKÉM KALU POMOCÍ EVOLVED GAS ANALYSIS

Jakub FOJT^a, Natálie PALUCHOVÁ^a, Eliška KAMENÍKOVÁ^a, Radek PŘIKRYL^b, Bára KOMÁRKOVÁ^{c,d}, Monika MOTLOCHOVÁ^{c,e}, Jiří KUČERÍK^a

^a Ústav chemie a technologie životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR, e-mail: xcfojt@fch.vut.cz

^b Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR,

^c Ústav anorganické chemie Akademie věd, Husinec-Řež 1001, Řež 258 00

^d Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22, Ostrava 701 03

^e Center for Analysis and Synthesis, Lund University, Naturvetarvägen 14/Sölvegatan 39 A, Lund, Sweden

ÚVOD

V roce 2016 bylo vyrobeno 335 miliónů tun plastového materiálu [1]. Plasty jsou v praxi využívány především kvůli svým výborným užitným vlastnostem, mezi které patří například stabilita vůči chemikáliím, hydrolýze, mikroorganismům, světlu, teplu, nízká hustota a mechanické vlastnosti [2]. Některé tyto vlastnosti ale způsobují problémy při zpracování nebo likvidaci plastového odpadu. V důsledku toho pouze 9 % všech plastů, které byly za posledních 65 let vyrobeny bylo zrecyklováno, 12 % bylo spáleno ve spalovnách a zbylých 79 % bylo uloženo ve skládkách. Zbytek tedy skončí v přírodě [3]. Současné výzkumy odhadují, že se v oceánech nachází 5 biliónů plastových kousků vážících dohromady 250 miliónů tun a každý rok přibývá dalších 8 miliónů tun [4, 5].

V půdě jsou odhady koncentrace mikroplastů složitější, a to především kvůli komplikované extrakci mikroplastů z půdy. I proto existuje v současnosti pouze minimum studií zaměřených na stanovení koncentrace mikroplastů v půdě [6]. Nicméně, některé odhady uvádějí, že koncentrace mikroplastů v terestrických ekosystémech může být 4 až 23násobně vyšší než ve vodních [7].

Konvenční plasty degradují velmi pomalu ve všech složkách životního prostředí, jejich postupný rozklad vede k tvorbě mesoplastů (velikost nejdelšího rozměru 1 až 10 mm), mikroplastů (1 až 1000 μm) a nanoplastů (1 až 1000 nm) [8]. Jakmile se mikroplast dostane do půdy, stává se součástí komplexní půdní organické hmoty, díky čemuž se jeho perzistence ještě zvýší [9]. Částice se pak akumulují, což vyvolává obavy z negativních vedlejších efektů [10]. Nebezpečné jsou například svojí schopností adsorbovat a koncentrovat nebezpečné chemické látky, jako jsou léčiva nebo pesticidy, a tím sloužit jako nosiče těchto sloučenin do těl organismů [11]. Obecně platí, že s klesajícím poloměrem částic roste reaktivita a aktivní povrch, proto je možné předpokládat u nanoplastů vyšší biologickou aktivitu a schopnost adsorpce.

Na problémy s recyklací a likvidací plastového odpadu Evropská unie zareagovala v lednu roku 2018, kdy zveřejnila svoji vizi, kde mimo podpory recyklace plastů uvedla možné využití a rizika použití biodegradovatelných plastů [12]. Jako materiály jsou biodegradabilní plasty slibné alternativy ke konvenčním, většinou nebiodegradabilním plastům [12]. Proto se biodegradabilní bioplasty začínají využívat pro výrobu obalů na jídlo, mulčovací folie, geotextilií, tašek na odpad, kosmetiky a oblečení [13]. V roce 2017 bylo celosvětově vyprodukováno 2,05 miliónů MT biobased plastů, z čehož 43,2 % byly biodegradabilní bioplasty. Předpokládá se, že do roku 2022 se toto množství zvýší až

na 2,44 milionů MT [14]. Mezi biodegradovatelné plasty patří obecně takové, u kterých dochází za stanovených podmínek (teplota, pH, vlhkost apod.) k rozpadu působením mikroorganismů. Rozpad takového plastu je doprovázen vznikem vody, methanu, CO₂ a biomasy. V reálných ekosystémech nejsou vždy všechny tyto podmínky splněny, proto se rychlost biodegradace může výrazně snížit, čímž paradoxně dochází k akcelerované produkci biomikrobioplastů, které mohou být další zátěží pro životní prostředí.

CÍL PRÁCE

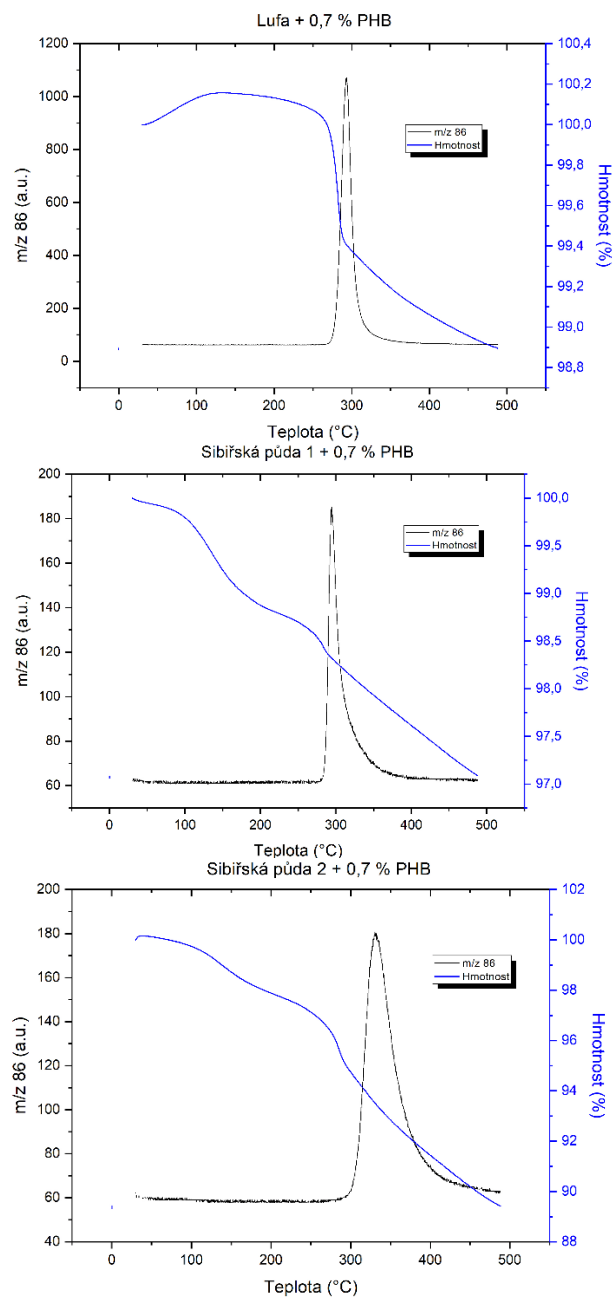
Cílem této práce je vývoj rychlé metody, vhodné pro stanovení množství biomikrobioplastů v půdě a v dalších pevných maticích bez potřeby jakékoliv předúpravy vzorku. Ta totiž obvykle prodlužuje dobu a snižuje citlivost analýzy. Pro vývoj této metody byl vybrán jako modelový bioplast polyhydroxybutyrát (PHB), který má díky rychlé biodegradaci a možnosti produkce z odpadních zdrojů vysoký potenciál v budoucnu dominovat trhu s bioplasty. Dále je potřeba aby bylo touto metodou možné odlišit nevázaný polymer pocházející z antropogenní kontaminace a vázaný mikrobiální polymer. PHB se vyskytuje v signifikantních koncentracích především v maticích s vysokým mikrobiálním obsahem jako je například aktivovaný kal a může interferovat s „antropogenním“ PHB.

PŘÍSTROJE, MATERIÁLY A VZORKY

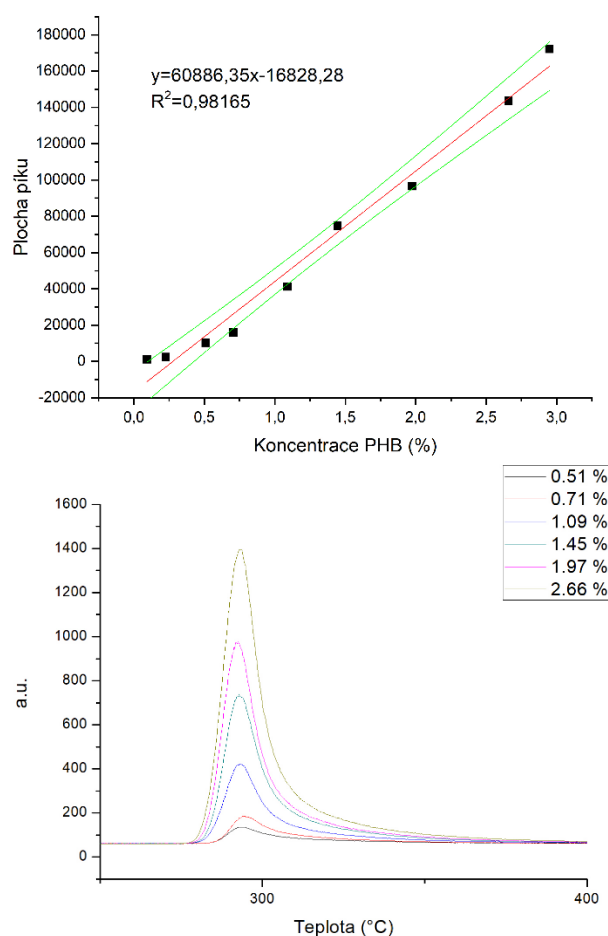
Pro analýzu byla zvolena metoda Analýza uvolněných plynů (Evolved gas analysis), při které byl použit termogravimetr Netzsch 449F1 spojený s hmotnostním spektrometrem Agilent 5977B pomocí vyhřívané kapiláry. Analýza probíhala pod inertní argonovou atmosférou s průtokem argonu 50 ml·min⁻¹ a s rychlostí ohřevu 10 K·min⁻¹. Pro identifikaci plyných produktů termální degradace PHB byly sledovány ionty m/z 68 a 86. PHB ve formě prášku byl zvolen pro spikování vzorků. Jako pevné matrice pro analýzy byla použita frakce < 2 mm dvou půd ze Sibíře (díky odlehlosti a nízké koncentraci populace je možné předpokládat nízkou kontaminaci), standardní půdy Lufa a kal vysušený na vzduchu z ČOV Modřice (ekvivalentní populace 500000 obyvatel). Kvůli možným problémům s homogenitou vzorku byly půdy a kal spikovány přímo v termogravimetrické pánvičce.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzhledem k velmi nízké koncentraci mikroorganismů v půdě a tím pádem i zanedbatelnému množství vázaného PHB bylo dosaženo ve všech půdách a při obou m/z jednoduchých píků, které byly mírně nesymetrické z důvodu chromatografických jevů v kapiláře (Obrázek 1). Dále je patrné z rozdílů velikosti píků Lufy a sibiřských půd, že složení půdy má významný vliv na intenzitu signálu a tvar píků. Plocha píků vykazovala v rozmezí koncentrací přibližně 0,2 % až 2,5 % lineární závislost na koncentraci PHB (Obrázek 2). Koncentrace 0,1 % PHB v půdě byla zatížena významnou experimentální chybou, protože bylo při vážení PHB dosaženo limitu vah.

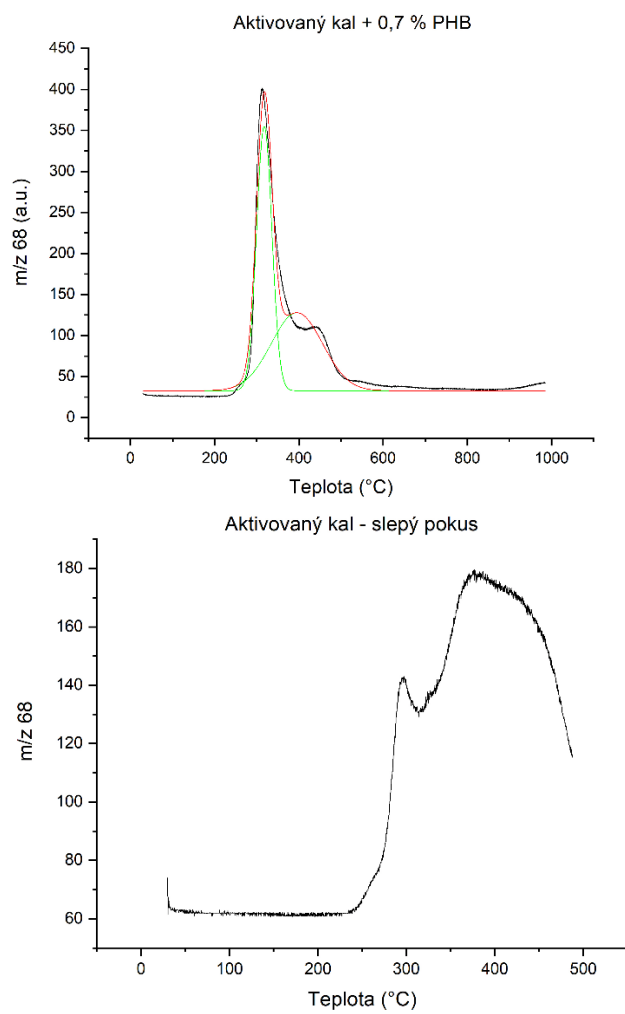


Obr. 1: Příklady piků Lufy s obsahem PHB 0,7 %, Sibiřské půdy 1 s obsahem PHB 0,7 % a Sibiřské půdy 2 s obsahem půdy 0,7 % a záznam úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě

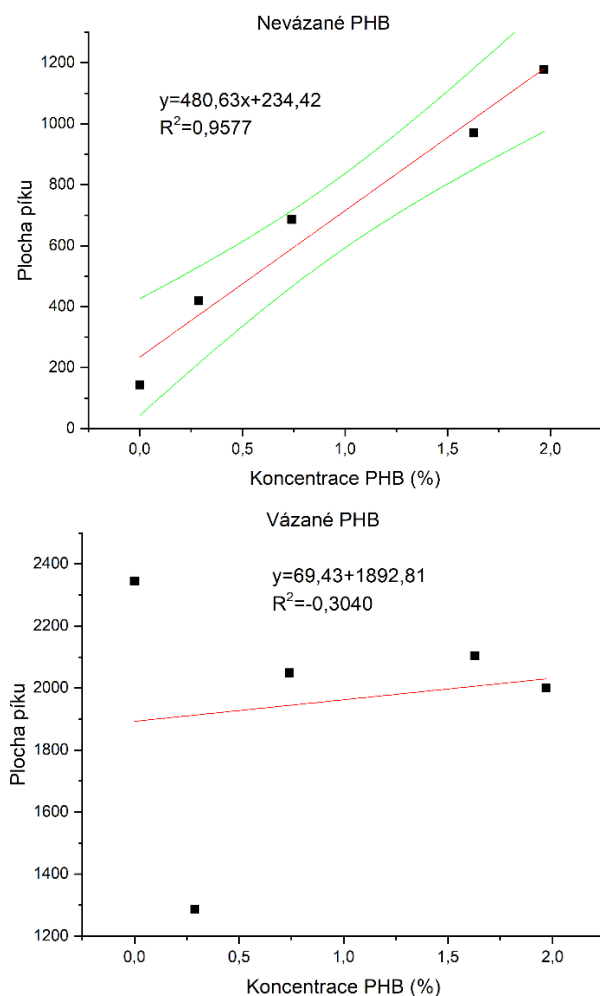


Obr. 2: Kalibrační přímka pro kvantifikaci množství PHB v Sibiřské půdě 1 a píky různých koncentrací PHB v této půdě

Dobře udržovaný čistírenský aktivovaný kal se skládá pouze z vody a bakterií. Tyto bakterie ve svých tělech mohou obsahovat jednotky až desítky procent své tělesné hmotnosti vázaného PHB, které je díky tomu odolnější vůči termické degradaci. Díky tomu je možné vidět na Obrázku 3 dva píky. První ostrý odpovídá nevázanému antropogennímu PHB a druhý pík představuje vázané mikrobiální PHB. Vzhledem k tomu, že jsou tyto píky spojeny ve své základně, byla použita dekonvoluce pro jejich rozdělení. Při sušení a mletí se některé mikrobiální PHB může uvolnit, což je patrné z nenulového průsečíku osy y (Obrázek 4), a také z výskytu prvního píku ve slepém pokusu (Obrázek 3). Závislost plochy píku nevázaného PHB v rozmezí 0 až 2 % PHB vykazuje lineární závislost na koncentraci PHB. U vázaného PHB tato závislost není pozorována, pouze mírně klesá plocha píku, která je způsobena ubývajícím množstvím kalu na úkor přidaného PHB.



Obr. 3: Porovnání píků aktivovaného kalu s přísávkem PHB a bez přísávku PHB



Obr. 4: Kalibrační přímka pro nevázaný kal a závislost plochy druhého piku na koncentraci

ZÁVĚR

Byla vyvinuta rychlá a jednoduchá metoda pro stanovení reziduálního PHB v půdách, která může být použita ke stanovení kontaminace půdy a verifikaci biodegradačních testů v terestrických ekosystémech. Při experimentech s aktivovaným kalem bylo zjištěno, že tato metoda dokáže rozlišit vázané a nevázané PHB, při sušení a mletí kalu ale dochází k uvolnění vázaného PHB, které interferuje s nevázaným antropogenním PHB. Proto je tato metoda vhodná zatím pouze pro verifikaci akvatických biodegradačních testů, protože je vždy k dispozici slepý pokus, díky kterému bude nejspíše možné určit množství uvolněného PHB, při mletí a sušení. Pro aplikaci metody na zatížení kalu biomikroplasty PHB bude nutné vyvinout šetrný způsob, jak kal zbavit vody bez uvolnění PHB z buněk bakterií v něm přítomných. Dále bude nutné rozšířit metodu pro další bioplasty aby bylo možné biodegradační testy blendovaných plastů a kompletně zhodnotit kontaminaci životního prostředí biomikroplasty.

Práce byla podpořena projektem MŠMT FCH-S-19-5971.

LITERATURA

- [1] Plastics – the Facts 2017: An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics europe [online]. Avenue E. van Nieuwenhuyse 4/3 1160 Brussels – Belgium: Association of plastic manufacturers, 2017. Dostupné z: https://www.plasticseurope.org/application/files/1715/2111/1527/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website.pdf
- [2] Bagheri A. et al.: Global Challenges 1 (2017) 1.
- [3] Geyer R. et al.: Science Advances 3 (2017) e1700782.
- [4] Andrady A.: Marine Pollution Bulletin 62 (2011) 1596.
- [5] Guo X., Wang J.: Marine Pollution Bulletin 142 (2019) 1.
- [6] Rillig M.: Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 6453.
- [7] De Souza Machado A. et al.: Global Change Biology 24 (2018) 1405.
- [8] Hartmann N. et al.: Environ. Sci. Technol. 53 (2018) 1039.
- [9] Blasing M., Amelung W.: Science of The Total Environment 612 (2018) 422.
- [10] Thompson R.: Science 304 (2004) 838.
- [11] Guo X. et al.: Chemosphere 228 (2019) 300.
- [12] Haider T. et al.: Angewandte Chemie International Edition 3 (2018) 1.
- [13] Van De Velde K, Kiekens P.: Polymer Testing 21 (2002) 433.
- [14] Agnihotri S. et al.: Sustainability Issues in Bioplastics. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier 2019.

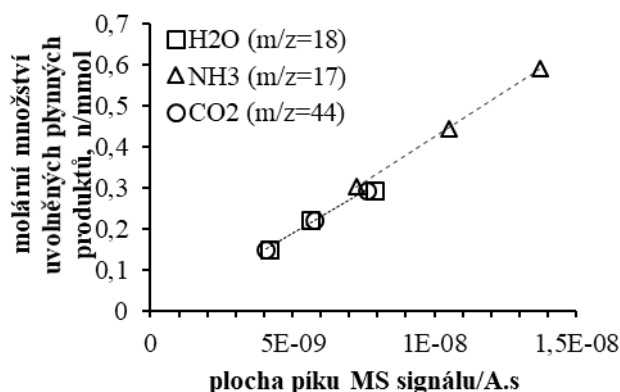
CHARAKTERIZACE DUSÍKATÝCH SKUPIN NA POVRCHU UHLÍKATÉHO MATERIÁLU POMOCÍ TG-MS

Gabriela HOTOVÁ, Václav SLOVÁK

Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22,
701 03 Ostrava, ČR, e-mail: vaclav.slovak@osu.cz

Cílem tohoto příspěvku bylo nedávno publikovanou kvantitativní TG-MS metodu [1], která byla vyvinuta k charakterizaci kyslíkatých funkčních skupin přítomných na povrchu uhlíkatého materiálu, rozšířit a aplikovat na charakterizaci dusíkatých skupin. Kvantitativní TG-MS metoda je založena na dvou předpokladech. Prvním z nich je lineární závislost mezi množstvím uvolněných plynných produktů a plochou píku na MS signálu přes konstantu úměrnosti (K). Druhým předpokladem je, že konstanta úměrnosti (K) je stejná (velmi podobná) pro všechny uvolněné plynné produkty. Oba zmíněné předpoklady byly testovány na látkách, které uvolňují dusíkaté produkty během svého termického rozkladu, konkrétně na $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a NH_4NO_3 . TG-MS experimenty studovaných látek byly provedeny v inertní atmosféře Ar (rychlost průtoku 40 ml min^{-1}) s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Sledovány byly předpokládané MS signály, které byly vybrány na základě teoretického rozkladu modelových látek.

Získaná data z rozkladu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ potvrdila, že předpoklady dříve vyvinuté TG-MS metody jsou také platné pro dusíkaté látky. Hodnoty konstanty K pro všechny uvolněné plynné produkty nabývaly velmi podobných hodnot (3.78×10^7 pro H_2O , 4.24×10^7 pro NH_3 a 3.82×10^7 pro CO_2) a také byla potvrzena lineární závislost mezi plochou píku zjištěnou s MS a množstvím uvolněných plynných produktů (viz Obr. 1). Na základě toho se dá říci, že tato TG-MS metoda je vhodná také pro studium dusík obsahujících látek.



Obr. 1: Vztah mezi množstvím uvolněných plynných produktů a plochou píku MS signálu pro termický rozklad $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Během termického rozkladu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se dusíkaté skupiny uvolňují ve formě amoniaku a celkový rozklad této látky je docela jednoduchý, což vede k docela dobré shodě mezi teoreticky vypočtenými a experimentálně zjištěnými hodnotami složení plynných produktů (viz Tab. 1). V případě NH_4NO_3 se kvalita plynných produktů, které se uvolňují během termického rozkladu, docela liší od teoretického předpokladu (rozklad pouze na N_2O a H_2O) a byla zaznamenána řada dalších dusíkatých látek. Termický rozklad této látky je mnohem komplikovanější a nesoulad zaznamenaný mezi *teor* a *exp* daty v Tab. 1 vychází

z toho, že některé další plynné produkty uvolněné během rozkladu této látky nebyly zahrnuty ve výpočtu. Nicméně lze říci, že tato kvantitativní TG-MS metoda se zdá být vhodná a platná také pro studium dusíkatých látek. Dále bude tato metoda aplikována na reálné uhlíkaté vzorky, které budou modifikovány jak kyslíkatými, tak dusíkatými skupinami.

Tab. 1: Teoretické a experimentální složení (mol. %) studovaných látek

vzorek	uvolněné plyny	m/z	složení plyných produktů (mol.%)		
				teoretické	experimentální
(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O, NH ₃ , CO ₂	18, 17, 44	H	57.1	56.1 ± 0.2
			N	14.3	13.6 ± 0.1
			C	7.1	7.5 ± 0.1
			O	21.4	22.8 ± 0.2
NH ₄ NO ₃	H ₂ O, NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ O	18, 17, 28, 30, 44	H	44.4	50.7 ± 1.1
			N	22.2	21.3 ± 0.3
			O	33.3	28.0 ± 0.9

LITERATURA

- [1] Hotová G., Slovák, V.: Anal. Chem. 89 (2017) 1710.

STUDIUM Vlivu NANOČÁSTIC NA PŮDNÍ VLASTNOSTI S VYUŽITÍM METODY DSC

**Marta JEMELKOVÁ, Renata KOMENDOVÁ, Michal BERKA,
Veronika ŘEZÁČOVÁ, Jiří KUČERÍK**

*Ústav Chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT v Brně,
Purkyňova 118, 61200 Brno, ČR*

ÚVOD

Nanočástice jsou v dnešní době stále více diskutovaným tématem v souvislosti s jejich uvolňováním do životního prostředí. Jedná se především o průmyslově vyrobené nanočástice (fullereny, uhlíkové nanotrubicе) a nanočástice vzniklé jako vedlejší produkt antropogenní činnosti (emise z dopravních prostředků, saze) [1, 2].

V půdě lze naléznout oba typy nanočástic a také přírodní nanočástice. Přírodní nanočástice, například (hydr)oxidy kovů a huminové látky se vyskytují v půdě převážně ve formě agregátů, zatímco osud antropogenních, průmyslových nanočástic v půdě závisí na jejich reaktivitě, mobilitě, biodostupnosti či interakci s okolím. Znalost jejich efektu v půdě není zatím zcela objasněna [3].

Nanočástice v půdě ovlivňují hlavně půdní organickou hmotu (z ang. soil organic matter, dále již SOM), která je zodpovědná za ekologické funkce půdy [4]. SOM lze popsat jako heterogenní a porézní systém s nerovnoměrnou distribucí funkčních skupin [5]. Organické půdní komponenty spolu mohou interagovat prostřednictvím tzv. vodních molekulových můstků (z ang. water molecular bridges, dále jen WaMB). Tyto můstky jsou tvořeny klastry molekul vody, které jsou stabilizovány vodíkovými vazbami a interakcí s polárními skupinami SOM [6]. Tvorba WaMB snižuje mobilitu organické hmoty, čímž zvyšuje rigiditu a fyzikální stárnutí SOM a její [7].

Za aridních podmínek existují v SOM tři formy vody: silně vázaná primární sorpční monovrstva vody, WaMB jako sekundární vrstva vody a fázová voda, jejíž množství je řízeno WaMB [8]. Při zvyšování množství fázové vody dochází k přerušení WaMB [9]. Molekulárním modelováním bylo zjištěno, že WaMB se skládají z desítek molekul vody a formují se primárně mezi funkčními skupinami vzdálených méně než 2 nm [10]. Proto lze vlastnosti WaMB, a tedy i fázové vody, považovat za indikátory správné funkce a případné kontaminace SOM [11].

V předcházející práci jsme se zaměřili na studium vlivu 3 nm Pt nanočástic na vlastnosti vody v půdě při různých relativních vlhkostech [12]. Bylo zjištěno, že silná hydratace Pt nanočástic ovlivňuje strukturu vody, přičemž nanočástice fungují jako kosmotropní činidlo (formující strukturu) v bezprostřední blízkosti (WaMB) a jako chaotropní činidlo (destrukce struktury) na větší objemy vody v SOM (tj. fázová „volná“ voda). Výsledkem je pak snížení výparné entalpie vody v SOM, což zapříčiňuje její vysychání. Dále bylo zjištěno zvýšení síly WaMB a tím i zvýšení rigidity SOM. Patrný byl také vliv koncentrace nanočástic na množství vody v SOM, která se snížila se zvyšující se koncentrací nanočástic [12].

V této práci pokračujeme ve výzkumu vlivu nanočástic na SOM, a testujeme vliv 20 nm TiO₂ nanočástic rutilu a anatasu na vlastnosti vody v půdní organické hmotě. TiO₂ jsou v dnešní době jedny z nejpoužívanějších nanomateriálů [13]. Využívají se jako pigmenty, UV protekce, potravinové aditivum, dále použití ve fotovoltaike a fotokatalýze [14]. Průmyslově vyrobené TiO₂ se může dostat do půdy např. atmosférickou depozicí, biotou,

nesprávnou likvidací odpadu atd. TiO_2 nanočástice se v půdách vyskytuje přirozeně, je však nesnadné je odlišit od průmyslově vyrobených nanočástic [13].

Pro tuto práci byl vybrán typ půdy, který obsahuje výhradně organickou složku s minimálním podílem minerálů. Tím se eliminuje interakce nanočástic s minerálními látkami, které by ovlivňovalo měření změn v SOM [8]. Pro studium vlivu TiO_2 nanočástic na vlastnosti vody v půdě za aridních podmínek byly zvoleny tyto parametry: obsah vody, výparná entalpie vody a stabilita vodních molekulových můstků.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků

Pro tuto práci byla využita již dříve používaná organická půda typu saprický histosol, která byla odebrána z rašelinišť asi 30 km severně od Hannoveru v Německu [6, 9, 11]. Půda byla následně vysušena vzduchem, nadrcena a přeseta přes síto s velikostí oka 100 μm . 300 mg takto připravené půdy bylo následně naváženo do skleněných vial, k nimž byl přidán 1 ml roztoku 20 nm TiO_2 nanočástic o následujících koncentracích: 0; 0,1; 1; 10; 100; 1000 $\mu\text{g}/300$ mg půdy a směs byla homogenizována. Každá z připravených koncentrací byla umístěna do exsikátoru s 43% relativní vlhkostí vzduchu. Ta byla připravena pomocí přesyceného roztoku K_2CO_3 .

DSC analýza

Pro studium vlivu TiO_2 nanočástic na vlastnosti půdy bylo využito více experimentů. První z nich se zaměřuje na stabilitu WaMB v půdě, která je úměrná rigiditě struktury SOM. Tato stabilita se vyjadřuje teplotou, při které dochází k rozbití nejméně stabilního WaMB [8]. Tato teplota byla zjištěna pomocí funkce Onset point. Před samotným měřením bylo nejprve naváženo malé množství vzorku do hliníkových pánviček (Al Tzero), a ty byly následně hermeticky uzavřeny. Teplotní program obsahoval chlazení na -50 $^{\circ}\text{C}$ rychlostí 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a následným ohřevem na 110 $^{\circ}\text{C}$ rychlostí 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

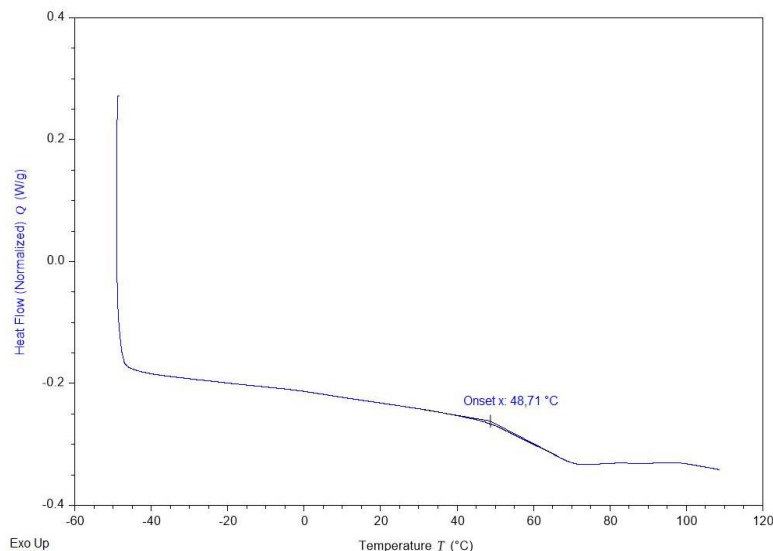
Dalším experimentem bylo stanovení výparné entalpie vody, která je mírou energie vazby vody v SOM [8]. Teplotní program obsahoval chlazení na -50 $^{\circ}\text{C}$ rychlostí 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a následným ohřevem na 200 $^{\circ}\text{C}$ rychlostí 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bezprostředně před měřením byla pánvička propíchnuta špendlíkem a vložena do pícky manuálně. Před a po skončení experimentu byla pánvička zvážena pro zjištění hmotnosti odpařené vody. Z výsledných DSC záznamů byly integrací plochy píků stanoveny výparné entalpie vody z SOM. Získaná entalpie byla vztažena na hmotnost odpařené vody.

VÝSLEDKY A DISKUZE

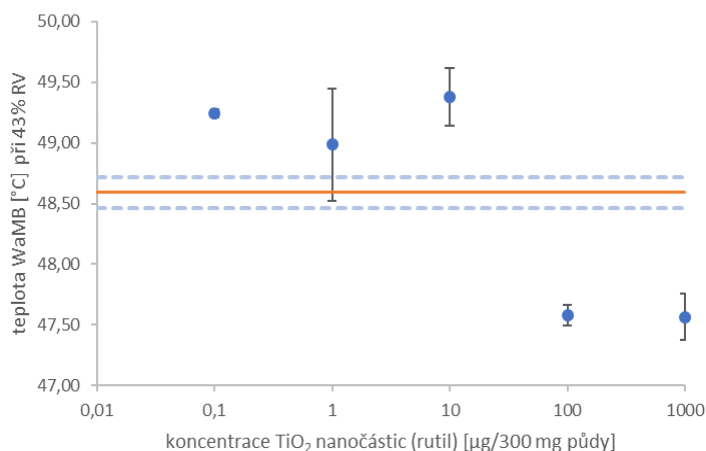
Vliv TiO_2 nanočástic na stabilitu WaMB

Jak již bylo zmíněno, tvorba WaMB a jejich termická stabilita úzce souvisí s rigiditou struktury SOM, která formuje osud polutantů v půdě a její fyzikálně-chemické stárnutí [8]. Na obr. 1. je zobrazen DSC záznam měření stability WaMB pro vzorek 100 μg TiO_2 (rutil)/300 mg půdy při relativní vlhkosti vzduchu 43 %. Ze záznamu lze vyčíst, že počátek zanikání nejslabších WaMB nastává kolem 49 $^{\circ}\text{C}$. Dále byly sestrojeny grafy závislosti získaných teplot na koncentraci TiO_2 nanočástic (obr. 2,3). Plná křivka představuje vzorek bez přidání nanočástic, přerušovaný křivka představuje směrodatnou odchylku. V případě kontaminace rutilem (obr. 2) lze pozorovat snížení teploty WaMB se zvyšující

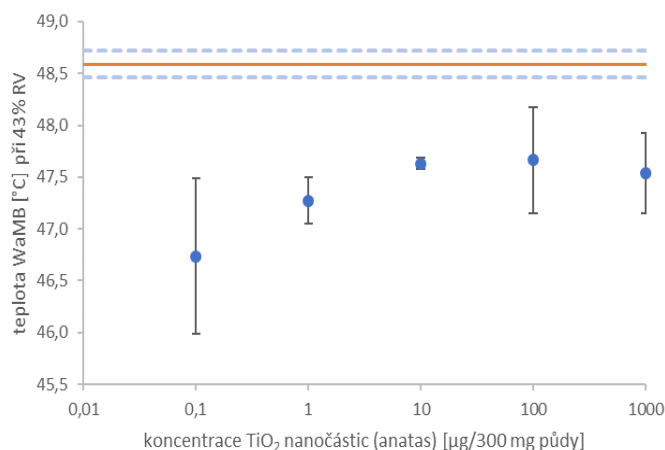
se koncentrací. U anatasu došlo ke snížení v celém koncentračním rozmezí. Z toho vyplývá, že TiO_2 nanočástice rutilu zesilují WaMB (a tím i rigiditu struktury SOM) pouze při nízkých koncentracích, vysoké koncentrace naopak WaMB oslabují. Anatas (obr. 3) má pouze oslabující účinky na WaMB. Nebylo tedy potvrzeno pozorování z předchozí práce, kde Pt působilo v malém objemu jako kosmotropní činidlo posilující WaMB. To bylo pozorováno pouze u rutilu při nižších koncentracích.



Obr. 1: DSC záznam se stanovením stability WaMB



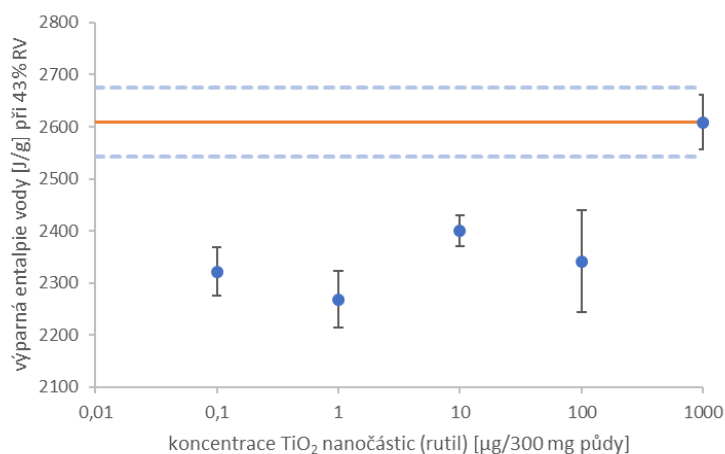
Obr. 2: Efekt TiO_2 nanočástic (rutil) na stabilitu WaMB v půdě při 43 % rel. vlhkosti



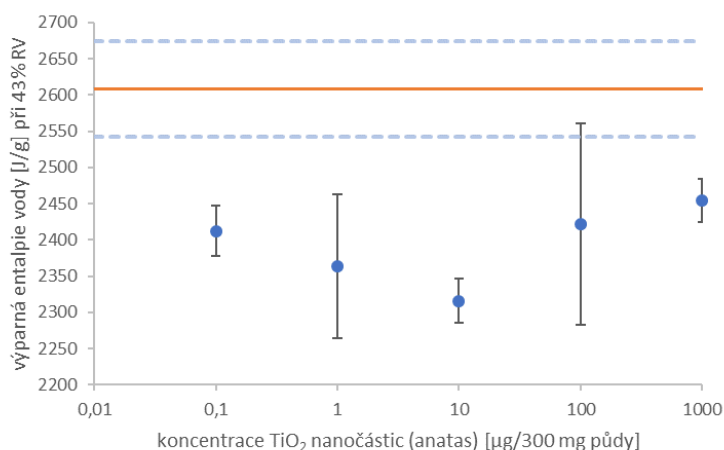
Obr. 3: Efekt TiO₂ nanočástic (anatas) na stabilitu WaMB v půdě při 43 % rel. vlhkosti

Vliv TiO₂ nanočástic na výparnou entalpii vody

Schopnost půdy zadržovat vodu za aridních a semiaridních podmínek je velmi důležitým faktorem pro její správnou funkci [16]. Vliv TiO₂ nanočástic na energii vazby vody v SOM byla sledována pomocí výparné entalpie. Výsledky pro rutil a anatas jsou uvedeny na obr. 4 a 5. Ze získaných dat u obou typů plyne, že TiO₂ nanočástice mají vliv na vypařování vody v SOM, resp. ji snižují prakticky v celém rozmezí koncentrací. Data se liší od dat získaných u Pt nanočástic, které u 43% relativní vlhkosti vzduchu neměly prakticky žádný vliv na výparnou entalpii vody.



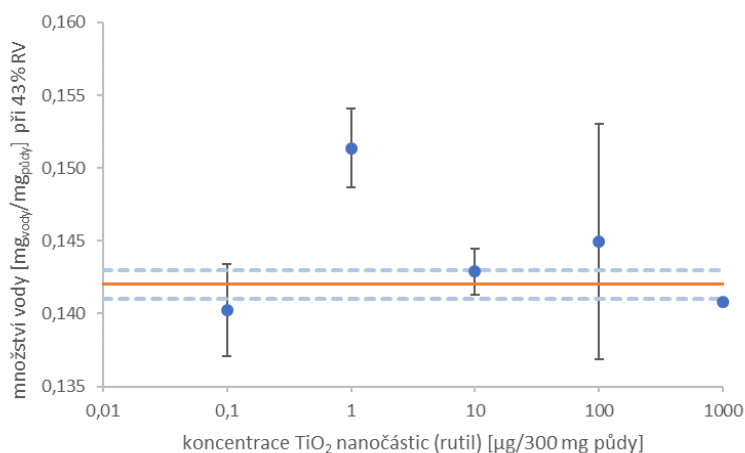
Obr. 4: Efekt TiO₂ nanočástic (rutil) na výparnou entalpii vody v půdě při 43% RV



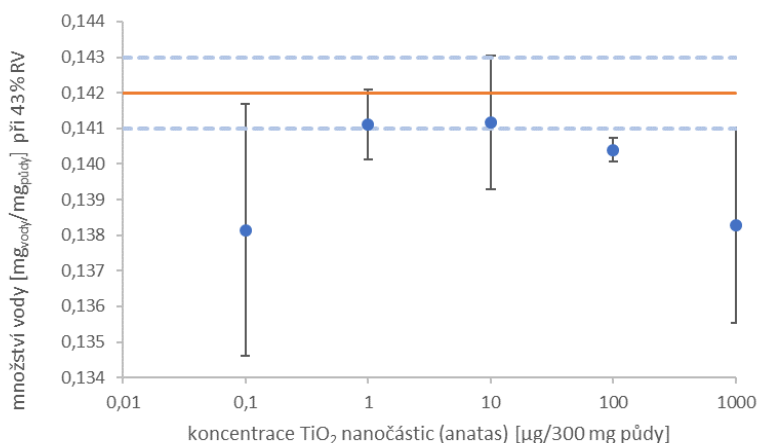
Obr. 5: Efekt TiO_2 nanočástic (anatas) na výparno entalpii vody v půdě při 43% RV

Vliv TiO_2 nanočástic na množství v SOM

Jak již bylo zmíněno výše, jedna z prioritních funkcí SOM za aridních podmínek je zadrž vody. Na tuto vlastnost má vliv např. typ a distribuce funkčních skupin v SOM a porosita [8]. Obr. 6,7 zobrazují závislost množství adsorbované vody při 43% relativní vlhkosti vzduchu na koncentraci TiO_2 nanočástic. U rutilu bylo zjištěno, že nanočástice (až na koncentraci 1 $\mu\text{g}/300 \text{ mg}$ půdy) nemají signifikantní vliv na obsah vody. U anatasu bylo pozorováno spíše snížení množství vody oproti blanku (půda bez nanočástic).



Obr. 6: Efekt TiO_2 nanočástic (rutil) na obsah vody v SOM při 43% RV



Obr. 7: Efekt TiO₂ nanočástic (rutil) na obsah vody v SOM při 43% RV

ZÁVĚR

Množství průmyslově vyrobených nanočástic v životním prostředí se stále zvyšuje [17]. Nanočástice mohou mít vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti půdy, které mohou přispívat ke zvýšené evapotranspiraci, což může mít vliv i na další procesy v půdě.

V této práci bylo zjištěno, že TiO₂ nanočástice ovlivňují vlastnosti vody. Oproti Pt nanočásticím, které zvyšovaly stabilitu WaMB a plní tak funkci kosmotropního činidla pro tento typ vody, TiO₂ nanočástice se jako kosmotropní činidlo u WaMB prakticky nechovají, spíše naopak, fungují jako chaotropní činidla. Kosmotropní účinek byl patrný pouze u nižších koncentrací rutilu. TiO₂ nanočástice měly také vliv na výparnou entalpii vody v SOM, která se snížila oproti blanku, což ovlivňuje vysychání půdy. Tato práce se prozatím zabývá pouze jednou relativní vlhkostí. Pro detailnější prozkoumání efektu nanočástic v SOM budou do budoucna studovány i vyšší relativní vlhkosti pro potenciální identifikaci volné vody a celkové ucelení informací v této oblasti.

LITERATURA

- [1] Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M.S., Metreveli G., Schaumann G.E., Schulz R., Wagner S.: Environ. Sci. Eur. 30 (2018) 1.
- [2] Rajput V.D., Minkina T., Sushkova S., Tsitsuashvili V., Mandzhieva S., Gorovtsov, A., Nevidomskyaya D., Gromakova N.: J. Soils Sediments 18 (2017) 2179.
- [3] Theng B.K.G., Yuan G.: Elements 4 (2004) 395.
- [4] Wiesmeier M., Urbanski L., Hobley E., Lang B., Von lützow M., Marin-spiotta E., et al.: Geoderma 333 (2019) 149.
- [5] De jonge H., Mittelmeijer-Hazeleger Mc.: Environmental Science and Technology 30 (1996) 408.
- [6] Jäger A., Bertmer M., Schaumann G. E.: Geoderma 284 (2016) 144.
- [7] Kučerík J., Schwarz J., Jäger A., Bertmer M., Schaumann, G.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 118 (2014) 1169.
- [8] Kučerík J., Ondruch P., Kunhi Mouvenchery Y., Schaumann G.E.: Langmuir 34 (2018) 12174.
- [9] Kunhi Mouvenchery Y., Jaeger A., Aquino A.J.A., Tunega D., Diehl D., Bertmer M., Schaumann, G.E.: Plos One 8 (2013) e65359.

- [10] Aquino A.J.A., Tunega D., Pašalić H., Schaumann G.E., Haberhauer G., Gerzabek M. H., Lischka H.: *Geoderma* 169 (2011) 20.
- [11] Ondruch P., Kucerik J., Steinmetz Z., Schaumann G.E.: *Journal of Physical Chemistry A* 121 (2017) 2367.
- [12] Komendová R., Židek J., Berka M., Jemelková M., Řezáčová V., Conte P., Kučerík J.: *Science of the Total Environment* 694 (2019).
- [13] Philippe A., Guigner J.-M., Buchmann C., Diehl D.: *Separations* 5 (2018) 50.
- [14] Gogos A., Moll J., Klingenfuss F., van Der Heijden M., Irin F., Green M., et al.: *Journal of Nanobiotechnology* 14 (2016).
- [15] Mohan R., Drbohlavova J., Hubalek J., Mohan R.: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 503.
- [16] Kučerík J., Bursáková P., Průšová A., Grebíková L., Schaumann G.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110 (2012) 451.
- [17] Buseck P.R., Adachi K.: *Elements* 4 (2008) 389.

TERMICKÝ ROZKLAD PEROXOTITANIČITANŮ – VLIV SRÁŽECÍHO ČINIDLA

**Bára KOMÁRKOVÁ^{a,b}, Václav SLOVÁK^b, Monika MOTLOCHOVÁ^{a,c},
Petr BEZDIČKA^a, Jan ŠUBRT^a, Petra ECORCHARD^a**

^a *Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec-Řež č.p. 1001, 250 68, ČR,
e-mail: komarkova@iic.cas.cz*

^b *Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22,
701 03 Ostrava, ČR, e-mail: vaclav.slovak@osu.cz*

^c *Centrum pro analýzu a syntézu, Lunds Universitet, Naturvetarvägen 14, Lund 222-61,
Švédsko, e-mail: motlochova@iic.cas.cz*

ÚVOD

Oxid titaničitý je dnes s oblibou používaný materiál v mnoha sférách: jako bílý pigment, fotokatalyzátor při čištění vod i vzduchu, ale také třeba v potravinářství, hlavně pro jeho netoxicitu, stabilitu a dostupnost. Je dobře známo, že titaničité soli tvoří reakci s peroxidickou skupinou peroxo-titaničité systémy, sloužící jako prekurzory nanočástic TiO_2 . V publikaci [1] byl nanostrukturní 2D- TiO_2 s lístečkovou morfologií připraven žiháním peroxopolytitaničité kyseliny a vykazoval unikátní fotokatalytický účinek. V rámci této syntézy byl, stejně jako u mnoha dalších, použit amoniak pro zajištění alkalického prostředí. Existuje ovšem pouze minimum prací [2-4], ve kterých autoři využili organická činidla při přípravě peroxo-titaničitanových komplexů a jejich termoanalytické chování je tedy prozkoumáno minimálně.

Přitom tyto materiály mají předpoklad být vhodnými prekurzory nanostrukturních fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 , díky možnému ovlivnění morfologie, velikosti částic, porozity a snadnému tepelnému odbourání přítomných organických sloučenin na vzduchu. Vlivem využití různých organických látek při přípravě se dá předpokládat ovlivnění jak velikosti částic (při žihání na různé teploty), tak nastavitelný poměr jeho modifikací a možnost odsunutí transformační teploty anatasu na rutil k vyšším hodnotám, což je z hlediska fotokatalýzy výhodné.

Navíc, pokud by se podařilo ve struktuře fotokatalyzátoru zachovat část organické složky, produkt by mohl vystupovat jako uhlíkem dopovaný TiO_2 , který je slibný jako fotokatalyzátor už ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra. Dalším příslibem přítomnosti uhlíku by mohla být redukce titanu (IV) na jeho nižší mocenství, a tím vznik tzv. „black titania“. Ten se prokázal být jako fotokatalyzátor aktivní už ve VIS, ale má i další jedinečné fotoelektrické vlastnosti a vyznaný aplikační potenciál pro solární články nebo při výrobě vodíku. Doposud byl „black TiO_2 “ připravován relativně drahými složitými postupy. Syntézní cesta přes peroxo-titaničitý systém, ve kterém už bude přítomen uhlík, působící při žihání jako redukční činidlo nabízí snadno proveditelnou a ekologicky šetrnou možnost přípravy „black TiO_2 “.

Cílem této práce bylo charakterizovat a porovnat termické chování peroxo-titaničitanových systémů za použití různých alifatických aminů a kvantifikovat obsah organických složek ve vzorcích.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Syntéza se řídila dle postupu v práci [1]. Titanylsulfát rozpuštěný ve vodě se vysráží zvolenou aminosloučeninou. Po promytí sraženiny se k ní přidá peroxid vodíku. Žlutý transparentní koloidní roztok se suší lyofilizačně, produktem je amorfni peroxo-titaničitý systém s morfologií lístečků. Při syntéze bylo využito zástupců různých typů aminů: primární (tert-butyl amin (TBA) a propylamin (MPA)), sekundární (dipropylamin (DPA)), terciální (tripropylamin (TPA)), kvartérní amoniové hydroxidy (tetramethyl (TMAH) a tetraethyl amonium hydroxid (TEAH)) a polyaminy (diethylenetriamin (DETA) a triethyltetraamin (TETA)). Analyzovány byly lyofilizačně sušené peroxo-titaničitanové vzorky, pojmenovány LYO_příslušná bazická aminosloučenina, např. LYO_DETA.

Stěžejní technikou studia byla termická analýza s detekcí uvolňovaných plynů pomocí hmotnostní spektrometrie. Simultánní měření termogravimetrie a diferenční termické analýzy bylo provedeno na přístroji SetSys Evolution firmy Setaram, propojeným SusperSonic systémem s hmotnostním spektrometrem QMG 700 (Pfeiffer) s jednoduchým kvadrupolém. MS záznamy byly snímány v režimu „multiple ion detection“, zvolené signály m/z byly nastavené dle očekávaných produktů. Vzorky byly zahřívány v rozmezí 30 °C až 1000 °C v α -Al₂O₃ kelímcích s víčky rychlostí ohřevu 10 °C/min. Navážka vzorků se pohybovala kolem 3 mg, ohřev byl prováděn v inertní (argon) i oxidační (vzduch) atmosféře s průtokem 60 ml/min. Doplnující technikou chování materiálů při zahřívání byla in situ vysokoteplotní rentgenová difrakce prováděna ve vysokoteplotní komůrce HTK 16 na přístroji PANalytical X'Pert PRO diffractometer. Morfologie částic byla pozorována využitím transmisního a skenovacího mikroskopu s EDS detektorem, tloušťka částic pomocí AFM mikroskopie. Rentgenová difrakce a Ramanova spektrometrie sloužily při identifikaci žíhaných produktů. Pro stanovení obsahu O, C, N a H byla použita elementární analýza.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Mikroskopické techniky potvrzují předpokládanou strukturu velmi tenkých dvojrozměrných lístečků, stejně jako v práci [1] dle které byly syntézy prováděny. Navíc přítomnost organické složky u těchto tenkých útvarů způsobila jejich oddělení, v práci [1] byla spíše pozorována tendence listů skládat se v sandwichovém uspořádání nad sebou. Rozměry 2D listů, které mají obecně tendenci se uprostřed prohýbat, až postupně stáčet jsou různé, obecně několik μ m. Možnost vidět skrz jeden list jiný potvrzuje jejich velmi malou tloušťku, AFM záznamy ji stanovují na asi 3-4 nm. Transmisní měření potvrzuje převahu amorfni struktury v nežíhaných vzorcích s náznaky zárodků krystalů anatasu velikosti 1 až 2 nm, pod limitem detekce RTG. EDS analýza potvrzuje přítomnost Ti, O a C ve vzorcích, signál pro N se bohužel překrývá se signálem titanu, proto nebyla přítomnost dusíku zaznamenána. Elementární analýza potvrdila zachování poměru C:N stejného jako ve výchozích aminosloučeninách.

Všechny materiály vykazují velice podobné 2krokové termogravimetrické křivky při ohřevu v argonu. V prvním kroku rozkladu (do ~170 °C) jsou v MS spektru zaznamenány signály pro vodu a oxid uhličitý (sorbované na povrchu) a náznak uvolnění kyslíku. Tento krok je charakterizován endotermickým píkem a úbytek hmotnosti se pohybuje mezi 10 a 15 %. Plynuje navazuje druhý rozklad pokračující do teplotního rozmezí 400-470 °C. Při teplotě kolem 200 °C je zřejmý silně exotermický pík související s rozkladem peroxo skupiny, ze které se uvolňuje kyslík, který následně zodpovídá za oxidaci organických substancí. V MS spektru je v tu chvíli výrazný především signál m/z=44, který může odpovídat jak oxidaci uhlíku na CO₂, tak i zbylého dusíku na N₂O. Nad touto

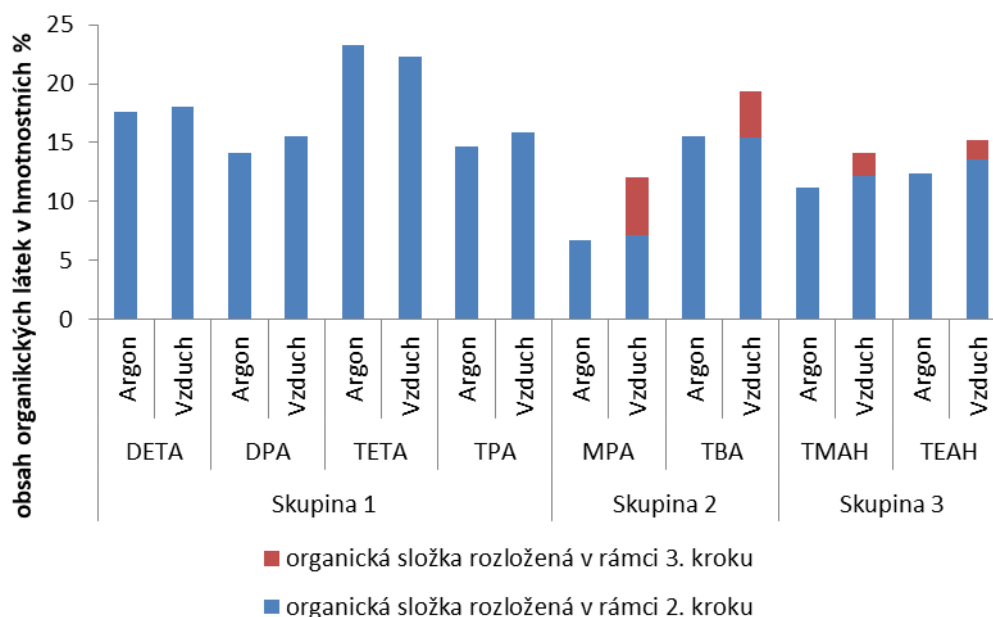
teplotou se již většinově vzorky nerozkládají, u některých je možno pozorovat úbytek nad 800 °C, který by mohl souviset např. s rozkladem přítomných uhličitů. Při měření v argonu není na DTA křivkách zřetelná ani krystalizace na anatas, ani transformace na rutil. To může být způsobeno relativně malým tepelným efektem při nízké navážce.

Dle chování při zahřívání na vzduchu mohou být vzorky rozděleny do 3 skupin. Ty, u nichž byly během syntézy využity sekundární, terciální aminy nebo polyaminy vykazují velice podobné chování v inertní i oxidační atmosféře. Druhou kategorií jsou vzorky založené na primárních aminech. Při jejich zahřívání na vzduchu přibývá ještě třetí dekompoziční krok při teplotách 470-510 °C, při kterém jejich hmotnost ubyde o 4-6 %. Podobný exotermický děj, ale s menším hmotnostním úbytkem (1-2 %) a v nižším teplotním rozsahu (450-480 °C) je zaznamenán i u peroxo-titaničitanových sloučenin, vycházejících z kvartérních amoniových hydroxidů. V obou případech je opět zaznamenán signál $m/z=44$, což naznačuje další oxidaci zbylých, tepelně stabilnějších organických sloučenin. Z DTA křivek je v rámci zahřívání na vzduchu zřetelná krystalizace na anatas, začínající okolo 400 °C, teploty se liší dle použité báze. Tyto krystalizační teploty zřetelné z termické analýzy jsou v souladu s těmi získanými v rámci vysokoteplotní rentgenové difrakce.

Podobný záznam diferenční termické analýzy byl získán při studiu vzorků peroxo-titaničitanových systémů s kvartérními amoniovými hydroxidy v práci, které byly ale připraveny hydrotermální cestou [2]. I zde je přítomen zpočátku zahřívání endotermický pik a dva exotermické. Pik náležící oxidaci organických látek se zde nacházel ve vyšším teplotním rozmezí (280-300 °C) a krystalizace na anatas probíhala u 420 nebo 450 °C. Teplota rozkladu peroxo skupiny okolo 250 °C byla potvrzena i v práci [5], v níž byla využita sol-gel metoda přípravy. Rozklad materiálu peroxopolytitanické kyseliny na bázi amoniaku vykazuje podobné DTA chování, vzorek se nad teplotou 400 °C již nerozkládá, jeho rozklad ale probíhá ve více krocích [1,6].

Rentgenová difrakce a Ramanova spektroskopie byla využita u charakterizace vzorků vyžíhaných na 1000 °C v argonu i na vzduchu. Vzorky žíhané na vzduchu jsou bílé a strukturně odpovídají čistému TiO_2 (buď pouze rutilové nebo kombinaci rutilové a anatasové fáze). Produkty ohřevu v argonu jsou naředlé, což naznačuje jak přítomnost uhlíku, tak i nižšímu mocenství titanu než Ti(IV) . Ve vzorcích byla potvrzena přítomnost uhlíkové fáze (grafit či saze) a zároveň titanu v nižším oxidačním čísle např. Ti_6O_{11} . Předpoklad vzniku „black TiO_2 “ při zahřívání vzorku v inertní atmosféře za přítomnosti redukčního činidla byl potvrzen. Navíc je na první pohled ze SEM obrázků zřejmá i rozdílná morfologie materiálů vyžíhaných na 1000 °C v různých atmosférách. Rutilová případně rutilovo-anatasová struktura ve vzorcích zahříváných na vzduchu morfologii lístečků už většinou postrádá. Na 1000 °C zahřáté vzorky v interní atmosféře obsahující stále i uhlík mají zřetelně krystalickou strukturu, ale částice spolu stále zůstávají uspořádány do tvaru lístečků. U nich je zřejmá i jejich porozita, která by měla přispět k vyšším hodnotám jejich specifického povrchu, což by mělo být přínosem pro adsorpční i fotokatalytické aplikace.

Zastoupení organické fáze v peroxo-titaničitanových systémech bylo 12-22 % dle použité báze, které shrnuje následující Obr. 1.



Obr. 1: Hmotnostní zastoupení organické složky v peroxo-titaničitanových systémech

Pro sledování velikosti koherentní domény, teplot krystalizace na anatasovou i rutilovou fázi a stanovení jejich poměrů při jednotlivých teplotách a vlivu použití různých bází byla na vzorcích provedena in situ rentgenová difrakce. Výchozí peroxo-titaničitanové materiály jsou amorfní. První difrakční linie odpovídající anatasu byly ve vzorcích zaznamenávány od 350 do 425 °C v souladu s píky na příslušných DTA křivkách při měření na vzduchu. Anatasové částice narůstají od doby vzniku po 800 °C relativně pomalu, nad 800 °C začíná být jejich rozpínání výrazné. Největší krystaly anatasu při vzniku vykazují polyaminy, okolo 40 nm, u zbylých látek je počáteční velikost mezi 10-20 nm. Variabilita velikosti krystalitu anatasu po vyžhání je značná, od 100 nm až po 170 nm. Odlišná je také teplota, kdy začíná vznikat rutil, ve většině vzorků se tato transformace pohybuje okolo 900 °C, liší se také jeho počáteční velikost částic. Rutilové zárodky se pohybují při vzniku okolo 20 nm, výjimku tvoří LYO_TMAH s rozměrem 56 nm. U vzorků byly při 1000 °C zastoupeny jak anatasová tak rutilová fáze v jejich různém hmotnostním poměru. Největší odlišnosti v tomto měření vykazuje vzorek na bázi propylaminu. Krystalizační teplota anatasu je nejvyšší (425 °C) a výchozí velikost nejmenší okolo 5 nm. Navíc u něj začíná jako první krystalizovat rutil (775 °C) a anatasová fáze zaniká již při 950 °C. Tyto výsledky naznačují možnost částečně volbou podmínek (výchozí báze a teploty) řídit požadované vlastnosti produktů jako velikosti krystalitů a poměr anatasu a rutilu, které jsou významné především z hlediska fotokatalytických aplikací.

ZÁVĚR

V rámci této práce bylo studováno termické chování peroxo-titaničitanových systému, při jejichž syntéze byly využity různé alifatické aminosloučeniny. Popsáno bylo jejich termoanalytické chování při zahřívání na 1000 °C. Dle použité atmosféry se produkty žhání liší, na vzduchu vzniká čistá TiO₂ fáze, v argonu kombinace uhlíku, TiO₂ a jeho redukováné formy. Obsah organické složky v systémech se dle použité báze pohyboval mezi 12-22 %. Data z vysokoteplotní rentgenové difrakce korelovala s těmi získanými

z termické analýzy. Anatas ve vzorcích vzniká okolo 400 °C a přibližně při 900 °C nastává jeho postupná transformace na rutil. Volba aminosloučeniny při syntéze a teploty ohřevu částečně umožňuje získávat produkty s kontrolovanými vlastnostmi – hlavně velikostí částic a poměrem anatasu a rutilu. Díky tomu mají tyto materiály předpoklad fungovat účinně jako fotokatalyzátory, při zastoupení uhlíku možná i ve viditelné oblasti spektra.

Tato práce vznikla díky finanční podpoře Výzkumné Infrastruktury NanoEnviCz podporované Ministerstvem školství, mládeže a sportu České republiky, v rámci projektu č. LM2015073 a Grantové agentury České republiky v rámci projektu GAČR-18-26297S.

LITERATURA

- [1] Šubrt J., Pulišová P., Boháček J., Bezdička P., Plížingrová E., Volfová L., Kupčík J.: Materials Research Bulletin 49 (2014) 405.
- [2] Ryu Y.B., Lee M.S., Jeong E.D., Kim H.G., Jung W.Y., Baek S.H., Lee G.-D., Park S.S., Hong S.-S.: Catalysis Today 124 (2007) 88.
- [3] Wang Z.-C., Chen J.-F., Hu X.-F.: Materials Letters 43 (2000) 87.
- [4] Bessekhoud Y., Robert D., Weber J.V.: Int. J. Photoenergy 5 (2003) 153.
- [5] Erjavec B., Kaplan R., Pintar A.: Catalysis Today 241 (2015) 15.
- [6] Palkovská M., Slovák V., Šubrt J., Boháček J., Havlín J.: Thermochimica Acta 647 (2017) 1.

VYSOKOTEPLTNÍ OXIDAČNÍ ODOLNOST A TEPLTNÍ STABILITA TVRDÝCH A OPTICKY TRANSPARENTNÍCH VRSTEV Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N

Michaela KOTRLOVÁ, Petr ZEMAN, Jiří HOUŠKA, Radomír ČERSTVÝ, Michal PROCHÁZKA, Jaroslav VLČEK

Katedra fyziky a NTIS – Evropské centrum excelence, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita, Univerzitní 8, 301 00 Plzeň, ČR, e-mail: kotrlova@kfy.zcu.cz

Multiprvkové materiálové systémy nám dovolují vyvíjet zcela nové tenkovrstvé materiály s unikátní kombinací vlastností díky možnosti kontroly jejich prvkového a fázového složení, struktury a mikrostruktury. Příkladem mohou být keramické vrstvy Hf-B-Si-C-N, které byly připraveny a detailně studovány v našich laboratořích. Přidání dusíku do velmi tvrdých a elektricky vodivých vrstev Hf-B-Si-C [1] umožnilo vyvinout vrstvy Hf-B-Si-C-N s vysokou optickou transparentností a mimořádnou oxidační odolností při teplotách vyšších než 1000 °C [2, 3].

Předmětem této práce je studium vlivu přidání příměsí yttria a holmia do vrstev Hf-B-Si-C-N s cílem zlepšit teplotní stabilitu jejich struktury a optické transparency při zachování vysoké tvrdosti a vysoké oxidační odolnosti vrstev. Díky kombinaci těchto vlastností by mohly být tyto vrstvy následně využity jako vysokoteplotní ochranné povlaky elektronických a optických zařízení a senzorů pracujících v silně oxidačních prostředích.

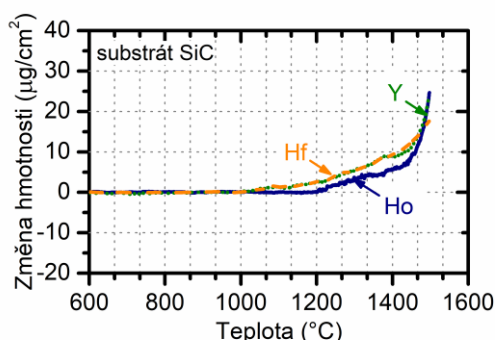
Vrstvy Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N vyšetřované v této práci byly připraveny metodou pulzního magnetronového naprašování ze skládaného terče tvořeného deskou z B₄C překrytou destičkami Hf, Si a Y nebo Ho. Naprašování probíhalo ve směsi argonu a dusíku (75% Ar + 25% N₂) na substráty Cu, Si a SiC při teplotě 450 °C. Struktura připravených vrstev před a po ohřevu byla vyšetřována pomocí rentgenové difrakce (XRD). Prvkové složení těchto vrstev bylo měřeno pomocí analýzy pružně rozptýlených nabitých částic (RBS). Oxidační odolnost vrstev ve vzduchu do teploty 1500 °C a teplotní stabilita jejich struktury v heliu do 1400 °C byly zkoumány pomocí vysokoteplotní termogravimetrie (TG) na zařízení Setaram TAG 2400. Dynamický ohřev probíhal ve všech případech rychlostí 10 °C/min a rychlost chlazení byla 30 °C/min. Pro měření byly použity vzorky o velikosti 1×1 cm², na které byla nadeponována vrstva pouze z jedné strany. Před každým měřením vzorku probíhalo měření samotného substrátu o stejném rozměru jako nenadeponovaná část měřeného vzorku, aby bylo možné odečíst signál odpovídající oxidaci křemíku během ohřevu. Teplotní stabilita vrstev Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N v argonu do 1600 °C byla vyšetřována metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na zařízení Setaram Labsys DSC 1600. Pro tento účel byly vrstvy nadeponovány na substrát Cu, který byl po depozici chemicky odleptán kyselinou dusičnou. Vzniklé fragmenty byly rozdrceny v achátové misce na homogenní prášek. Na každé měření bylo použito 5 mg tohoto prášku naspaného do 100 µl kalíšku z Al₂O₃ zakrytého víčkem. Identický nezakrytý kalíšek byl použit jako referenční. Rychlost ohřevu (shodná s rychlostí chlazení) byla nastavena na 40 °C/min. Každé měření bylo následováno druhým měřením při stejných podmínkách, které sloužilo jako pozadí. DSC byl kalibrován pomocí standardů Pb, Zn a Al o čistotě 99,998±0,001%. Optické vlastnosti vrstev (index lomu a extinkční koeficient) před a po ohřevu byly měřeny při vlnové délce 550 nm metodou spektroskopické elipsometrie. Stejná metoda byla použita také pro určení tloušťky oxidových vrstev vytvořených na povrchu vrstev Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N v důsledku jejich ohřevu ve vzduchu. Tvrdost vrstev byla měřena pomocí nanoindentace.

V rámci této práce byly vyšetřovány tři vrstvy, které jsou v textu dále označovány jako [Hf], [Y] a [Ho] (viz tab. 1). Prvkové složení těchto vrstev spolu s jejich tvrdostí a hodnotou extinkčního koeficientu před ohřevem je také uvedeno v tab. 1. Z této tabulky je zřejmé, že všechny vrstvy jsou tvrdé a vysoce opticky transparentní (viz velmi nízké hodnoty extinkčního koeficientu).

Tab. 1: Vlastnosti vyšetřovaných vrstev v deponovaném stavu

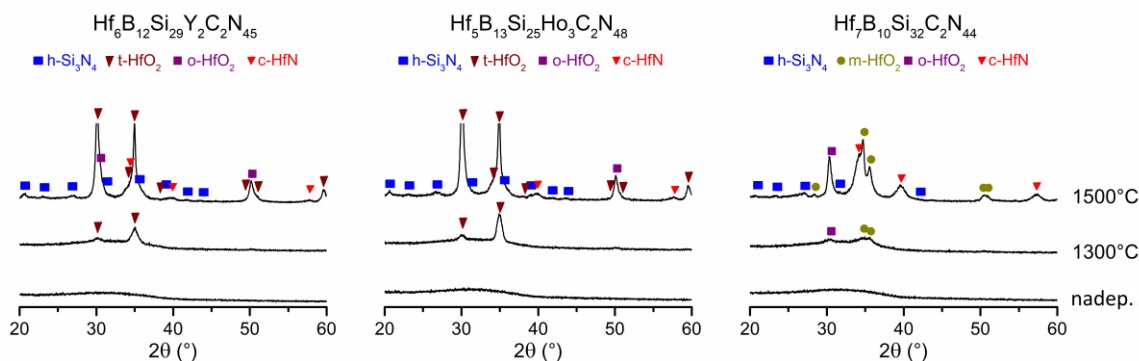
označení	prvkové složení (at.%)	tvrdost H (GPa)	extinkční koeficient k (-)
[Hf]	Hf ₇ B ₁₀ Si ₃₂ C ₂ N ₄₄	22.5	5×10^{-4}
[Y]	Hf ₆ B ₁₂ Si ₂₉ Y ₂ C ₂ N ₄₅	22.2	5×10^{-4}
[Ho]	Hf ₅ B ₁₃ Si ₂₅ Ho ₃ C ₂ N ₄₈	22.0	2×10^{-3}

Na obr. 1 jsou ukázány termogravimetrické křivky vrstev [Hf], [Y] a [Ho] při ohřevu ve vzduchu do 1500 °C. Je patrné, že k počátku oxidace dochází v případě vrstev [Hf] a [Y] při teplotě 1000 °C a v případě vrstvy [Ho] až při teplotě 1200 °C. Celkový hmotnostní nárůst po ohřevu na 1500 °C je pak u všech zkoumaných vrstev menší než 30 µg/cm².



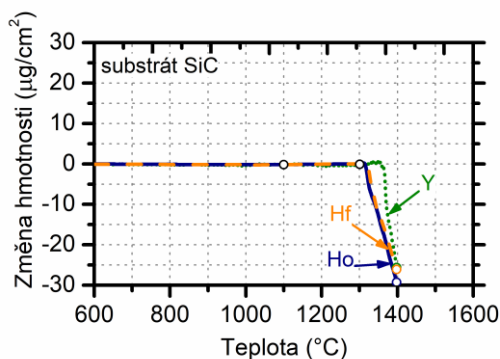
Obr. 1: Termogravimetrické křivky vrstev [Hf], [Y] a [Ho] při ohřevu ve vzduchu do 1500 °C rychlostí 10 °C/min

Z rentgenových difraktogramů příslušných vrstev (viz obr. 2) bylo zjištěno, že všechny vrstvy mají před ohřevem amorfni strukturu. Po ohřevu ve vzduchu do 1300 °C byla pozorována tvorba nanokrystalů HfO₂, které se nacházejí pravděpodobně v povrchové oxidové vrstvě, jak bylo dříve pozorováno v práci [4]. V případě vrstev [Hf] byla detekována monoklinická a ortorombická fáze HfO₂. U vrstev [Y] a [Ho] byla detekována pouze tetragonální fáze HfO₂, což ukazuje na stabilizaci této tetragonální fáze v důsledku přidání příměsí prvků yttria a holmia. Během ohřevu ve vzduchu do 1500 °C dochází k růstu nanokrystalů HfO₂ a krystalizaci kubické fáze HfN a hexagonální fáze Si₃N₄ u všech tří vrstev. Ke krystalizaci těchto fází dochází pravděpodobně v samotné vrstvě (nikoli v povrchovém oxidu). U vrstev byla po ohřevu do 1500 °C ve vzduchu měřena také tloušťka povrchové oxidové vrstvy, která byla 243 nm v případě vrstvy [Hf], 194 nm pro vrstvu [Y] a 202 nm pro vrstvu [Ho].



Obr. 2: Rentgenové difraktogramy vrstev před ohřevem a po ohřevu ve vzduchu do 1300 °C a 1500 °C

Na obr. 3 jsou zobrazeny termogravimetrické křivky vrstev [Hf], [Y] a [Ho] při ohřevu v heliu do 1400 °C. Bylo pozorováno, že až do teploty 1315 °C nedochází k žádné hmotnostní změně u všech tří vrstev. Následně byl pozorován hmotnostní úbytek u vrstev [Hf] a [Ho] a při teplotě nad 1350 °C také u vrstvy [Y]. Na obr. 3 jsou dále prázdnými kroužky znázorněny vybrané teploty (1100 °C, 1300 °C a 1400 °C), na které byly vrstvy vyhřátý. Po zchlazení byly vyšetřovány jednotlivé vlastnosti těchto vrstev z důvodu zjištění teplotní stability jejich struktury a mechanických a optických vlastností v inertní atmosféře.



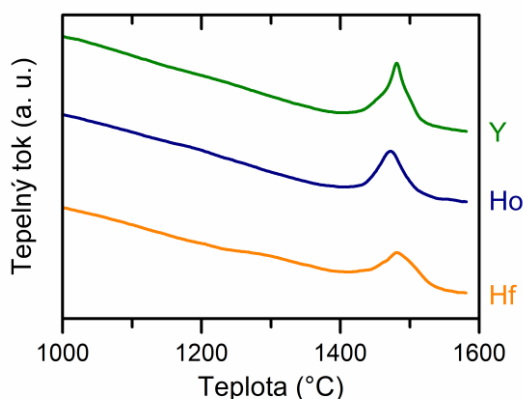
Obr. 3: Termogravimetrické křivky vrstev [Hf], [Y] a [Ho] při ohřevu v heliu do 1400 °C. Prázdné kroužky na křivkách odpovídají teplotám 1100 °C, 1300 °C a 1400 °C, pro které byly vyšetřovány mechanické a optické vlastnosti vrstev po jejich zchlazení.

Z tab. 2 je patrné, že během ohřevu docházelo k postupnému nárůstu tvrdosti až do 1100 °C u vrstev [Hf] a [Ho] a do 1300 °C v případě vrstvy [Y]. Při dalším zvýšení teploty na 1400 °C došlo k poklesu tvrdosti u všech třech vrstev na hodnoty blízké hodnotám před ohřevem. V případě optických vlastností vrstev docházelo s rostoucí teplotou k postupnému zvyšování extinkčního koeficientu a snižování indexu lomu u všech zkoumaných vrstev až do teploty 1400 °C. Vrstvy [Hf] a [Ho] zůstaly však opticky transparentní do teploty 1300 °C a vrstva [Y] byla dokonce transparentní i po ohřevu do 1400 °C ($k = 1 \times 10^{-2}$).

Tab. 2: Vývoj mechanických a optických vlastností po ohřevu na 1100, 1300 a 1400 °C

<i>H</i> (GPa)					<i>k</i> (-)			
	nadep.	1100°C	1300°C	1400°C	nadep.	1100°C	1300°C	1400°C
[Hf]	22,5	24,9	24,3	23,3	5×10^{-4}	1×10^{-3}	5×10^{-3}	2×10^{-1}
[Y]	22,2	25,7	25,9	21,9	5×10^{-4}	2×10^{-3}	4×10^{-3}	1×10^{-2}
[Ho]	22,0	24,6	23,8	22	2×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-2}	4×10^{-2}

Teplotní stabilita struktury vrstev [Hf], [Y] a [Ho] byla vyšetřována také pomocí metody DSC. Jednotlivé DSC křivky příslušných vzorků po ohřevu do 1600 °C v argonu jsou uvedeny na obr. 4. Je patrné, že až do teploty 1400 °C nejsou na křivkách detekovány žádné exotermické ani endotermické píky. Všechny vyšetřované vzorky krystalizují až při teplotě těsně nad 1400 °C (exotermický pík), kdy dochází ke krystalizaci kubické fáze HfN a hexagonální fáze Si₃N₄, jak prokázalo měření pomocí rentgenové difrakce.



Obr. 4: DSC křivky vrstev [Hf], [Y] a [Ho] při ohřevu do 1600 °C v argonu

V rámci této práce byly připraveny tvrdé a opticky transparentní keramické vrstvy Hf-B-Si(-Y/Ho)-C-N s velmi vysokou oxidační odolností a teplotní stabilitou, které mají potenciál pro využití jako vysokoteplotní ochranné povlaky optických a optoelektronických zařízení. Bylo zjištěno, že přidání příměsí yttria a holmia (v celkovém množství 2-3 at.%) do vrstev Hf-B-Si-C-N vede ke snížení tloušťky oxidové vrstvy vytvořené na povrchu vrstvy po ohřevu na 1500°C ve vzduchu a ke stabilizaci tetragonální fáze HfO₂. Dále bylo pozorováno, že vrstva Hf₆B₁₂Si₂₉Y₂C₂N₄₅ vykazuje nejvyšší teplotní stabilitu v heliu z námi vyšetřovaných vrstev (až do 1350 °C), což bylo spojeno také se stabilitou jejích mechanických a optických vlastností. Tato vrstva po ohřevu do 1400 °C byla stále dostatečně tvrdá ($H \approx 22$ GPa) a opticky transparentní ($k = 1 \times 10^{-2}$).

Tato práce vznikla za podpory projektu č. 17-08944S Grantové agentury České republiky a projektu LO1506 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

LITERATURA

- [1] Kohout J. a kol.: Surf. Coat. Technol. 257 (2014) 301-307.
- [2] Zeman P. a kol.: Ceram. Int. 42 (2016) 4853-4859.
- [3] Šímová V. a kol.: Thin Solid Films 653 (2018) 333-340.
- [4] Zhang M. a kol.: J. Vac. Sci. and Technology A 36 (2018).

OPTIMIZATION OF CARBON YIELD FROM BIOMASS PYROLYSIS BASED ON KINETIC ANALYSIS

Arjeta KRYEZIU, Václav SLOVÁK

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. dubna 22,
701 03 Ostrava, e-mail: kryeziu6arjeta@gmail.com, vaclav.slovak@osu.cz*

This study focuses on kinetic analysis of biomass pyrolysis processes for optimization of carbon yield. Our contribution aims to describe the methodology of finding appropriate kinetic equation sufficiently describing pyrolysis of biomass based materials.

In last period importance of biomass as precursor of special porous carbonaceous materials dramatically increased with increasing application potential of porous carbons as active matter of supercapacitors, electrodes in fuel cells, reservoirs for gas and energy storage.

The thermal decomposition of biomass proceeds via a very complex set of competitive and concurrent reactions. The processes comprising pyrolysis are described as proceeding along competitive and independent parallel routes, sequential routes, or combination thereof. Individual biomass components degrade at different temperatures, demonstrating that the composition of the reactive portion of the substrate is modified during the reaction [1].

Pyrolysis can be used to treat biodegradable wastes converting some carbon in them to a stable form and so avoiding greenhouse gas emissions from decomposition. Char from biomass, when produced under certain conditions, may be stable over a long timescale.

Product yield distributions change depending on feedstock composition and preparation, control of temperature and material flows. These allow some control over distribution of main products – char, liquids and gases [2]. Pyrolysis of wood and other types of biomass is commonly related to the constituent composition (hemicellulose, cellulose, and lignin) [3]. Primary products of cellulose and wood decomposition (biomass) are condensable vapors, liquid products, carbon and gas [4], Figure 1.

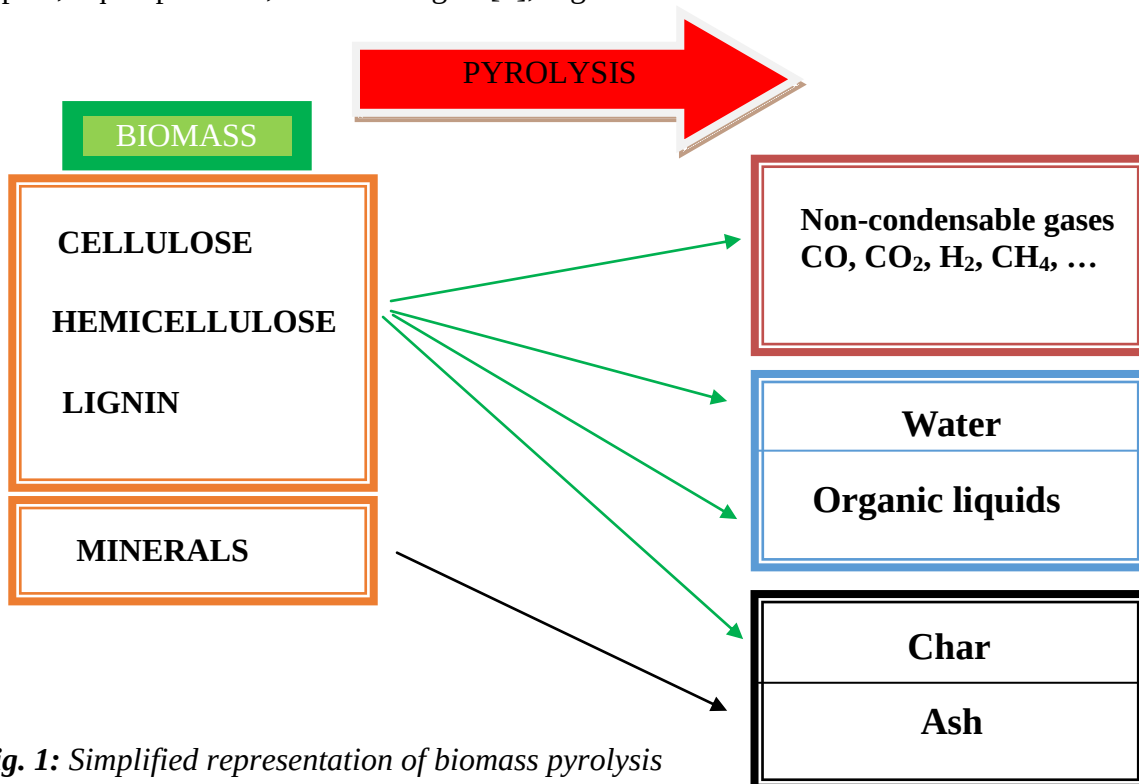


Fig. 1: Simplified representation of biomass pyrolysis

Conditions in the gas phase during pyrolysis have a profound influence on product distributions and on the thermodynamics of the reaction. Most of the effect can be understood by considering the secondary char-forming reactions between primary vapor products and hot-char. The gases are usually present with nitrogen introduced to inert the pyrolysis equipment, this can be treated as a diluent and ignored for material balancing but will affect the heating value. The carbon dioxide and nitrogen provide no energy value in combustion, the other gases are flammable and provide energy value in proportion to their individual properties. Again use of the energy in the gas can be considered as renewable and largely carbon neutral.

Gas flow rate also affects the contact time between primary vapors and hot char and so affects the degree of secondary char formation. Low flows favor char yield and are preferred for slow pyrolysis [5].

Pressure has a similar effect. For pyrolysis under pressure, moisture in the vapor phase can systematically increase the yield of char, believed to be due to an autocatalytic effect of water, reducing the activating energy for pyrolysis reactions.

The thermodynamics of pyrolysis are also influenced by gas environment. The reaction is more exothermic at higher pressures and low flow rates. Higher char yields are associated with conditions where pyrolysis is exothermic.

Minerals in general remain in the char where they form ash [6].

Temperature also has an effect on char composition, chars produced at higher temperatures having higher carbon contents both total- and fixed – carbon [7]. Increases in heating rate and temperature enhance gas and tar yields, and decrease the char yields. As temperatures are increased, eventually tar cracking is observed and additional solid pyrolysis reactions occur. However, it is reported that by increasing the heating rate, char yield is increased only until it reaches its maximum value [3].

In all pyrolysis reactions processes water is also a product and is usually collected together with other condensable vapors in the liquid product. Moisture in the reaction affects char properties and this can be used to produce activated carbons through pyrolysis of biomass [7].

In our contribution, for the basic adopted mechanism (direct carbonization combined with parallel two step decomposition, Fig. 2) kinetic equation was constructed with the use of Arrhenius equation for temperature term and simplified Sestak-Berggren equation for dependence on conversion:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{-E/RT} \times \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

The parameters of kinetic equation were found by non-linear regression (Solver in MS Excel), comparing the theoretical TG curve with experimental ones obtained under various heating rates (1 – 20 K/min) with residual sum of squares used as the fitting criterion.

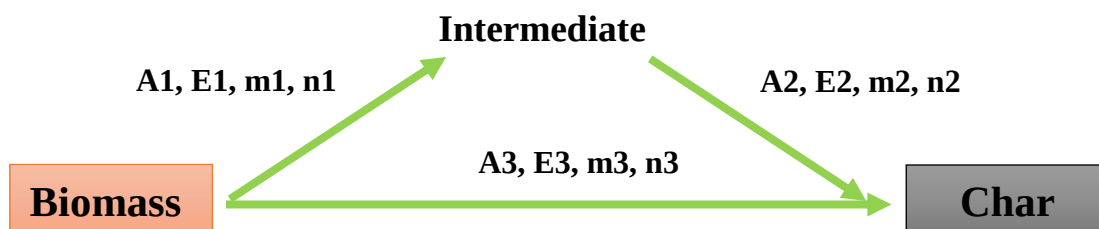


Fig. 2: Expected mechanism of biomass conversion to carbon

The parameters of kinetic equations were obtained for pyrolysis of pure cellulose, wood powder and their derivatives obtained by impregnation with K_2CO_3 solution (minerals in biomass, particularly the alkali metals, can have a catalytic effect on pyrolysis reactions leading to an increased char yield, in addition to the effect of ash contributing directly to char yield, also to the reactivity and ignition properties of the chars). With their use, the pyrolysis could be theoretically modeled including opposite dependence of carbon yield on heating rate for cellulose and wood based samples (Fig. 3). We observed that during pyrolysis of biomass with increasing heating rate carbon yield of cellulose was increased, and carbon yield of wood was decreased (Fig. 4).

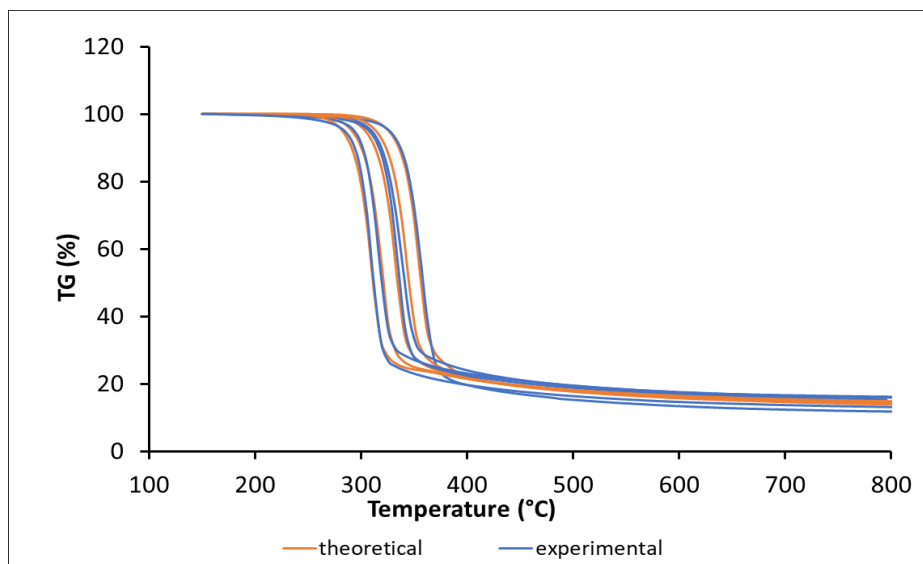


Fig. 3: Experimental and theoretical TG curve of cellulose pyrolysis with different heating rates (1 – 20 K/min)

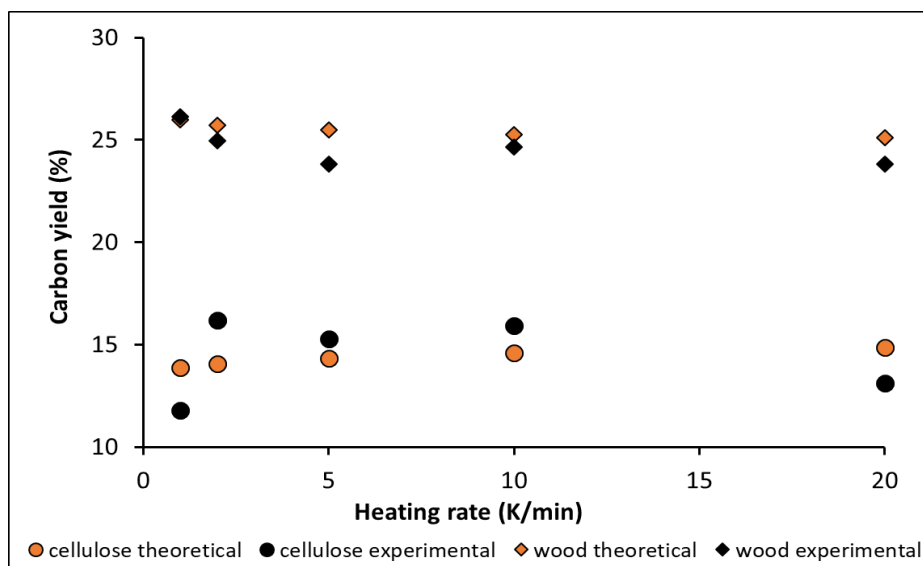


Fig. 4: Experimental and theoretical carbon yield (%) of cellulose and wood with different heating rates (1 – 20 K/min)

We expect that presented methodology can be used for successful prediction of thermal behavior of biomass during pyrolysis under various temperature programs including non-

linear and isothermal heating and consequently optimization of temperature program steps for obtaining maximal carbon yield.

LITERATURE

- [1] White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L.: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91 (2011) 1.
- [2] Dimitriadis A., Bezergianni S.: Renewable and Sustainable Energy Reviews 68 (2017) 113.
- [3] Safdari M.-S., Amini E., Weise D.R., Fletcher T.H.: Fuel 242 (2019) 295.
- [4] Johansen J.M., Gadsbøll R., Thomsen J., Jensen P.A., Glarborg P., Ek P., De Martini N., Mancini M., Weber R., Mitchell R.E.: Applied Energy 162 (2016) 245.
- [5] Chen Z., Wang M., Jiang E., Wang D., Zhang K., Ren Y., Jiang Y.: Trends in Biotechnology 36 (2018) 1287.
- [6] Agrela F., Cabrera M., Morales M.M., Zamorano M., Alshaaer M.: Biomass fly ash and biomass bottom ash, in: New Trends in Eco-Efficient and Recycled Concrete, Elsevier, 2019.
- [7] Campuzano F., Brown R.C., Martínez J.D.: Renewable and Sustainable Energy Reviews 102 (2019) 372.

ANALÝZA BIODEGRADABILNÍCH PLASTŮ V PŮDÁCH

Natálie PALUCHOVÁ^a, Eliška KAMENÍKOVÁ^a, Jakub FOJT^a, Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ^a, Radek PŘIKRYL^b, Martin BRTNICKÝ^a, Jiří KUČERÍK^a

^a Ústav chemie a technologie životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR,
e-mail: xcpaluchovan@vutbr.cz, xckamenikova@vutbr.cz, xcfojt@fch.vut.cz, dolezalova@fch.vut.cz, brtnicky@fch.vut.cz, kucerik@fch.vut.cz

^b Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR, e-mail: prikryl@fch.vut.cz

ÚVOD

V současnosti stoupá zájem o využívání biodegradabilních plastů a to bez ohledu na možná rizika spojená s jejich využitím a likvidací. Jeden z největších problémů, který může nastat při likvidaci je možnost vzniku reziduí, tj. malých částic, které již nedegradují, případně degradují velmi pomalu v porovnání s původním bioplastem. Využívané metody, které jsou schopny stanovit rezidua v půdách vyžadují náročnou předúpravu vzorků a jsou finančně a časově náročné. Proto je nutné zaměřit se na vývoj a ověření analytické metody, která by byla schopna identifikovat a kvantifikovat rezidua biodegradabilních polymerů v půdách bez nutnosti dalších předúprav. Z tohoto důvodu byla v této práci testována možnost využití termogravimetrie.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

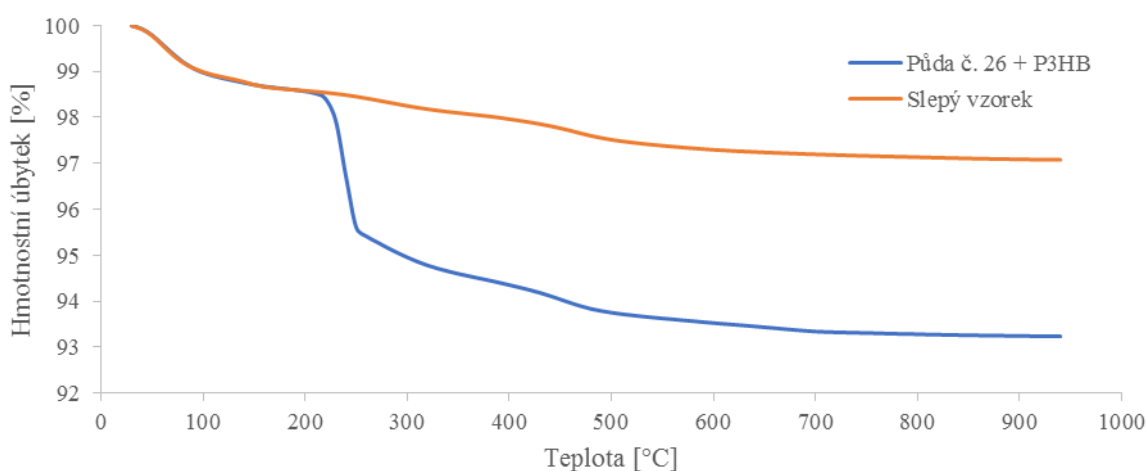
Jako modelový biodegradabilní polymer byl pro analýzu zvolen poly(3-hydroxybutyrát) (zkráceně P3HB). Jedná se o vysoce krystalický homopolymer, jehož monomerní jednotkou je kyselina 3-hydroxybutanová. Polymer má nízkou odolnost vůči tepelné degradaci a degraduje na oligomery a kyselinu krotonovou [1]. P3HB je produkováno bakteriemi a nachází se jako diskrétní inkluze volně rozptýlená v buněčné cytoplazmě [2]. Pro testování metodiky byly vytvořeny modelové systémy P3HB ve třech typech půd. Jednalo se o degradovanou černozem (vzorek byl označen číslem 26) a koluvizem (č. 2), které byly odebrány v obci Hovorany a dále fluvizem (č. 5) odebranou v Mikulčicích. P3HB bylo přidáno do půd a směs byla opatrně homogenizována, aby se nenarušila půdní struktura. Přidaná koncentrace P3HB v půdách odpovídala přibližně 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 a 5 hmotnostních %. Z důvodu standardizace podmínek měření, vzorky byly pomocí uhličitanu draselného kondicionovány na (43 ± 2) % relativní vlhkosti (při 20 °C) po dobu pěti týdnů. Poté byly vzorky analyzovány na termogravimetru TGA 550 od firmy TA Instruments a aby byla zaručena konstatní relativní vlhkost i těsně před samotným měřením, pec i autosampler byly také kondicionovány proudem vzduchu s relativní vlhkostí (43 ± 2) %. Analýza vzorků, tj. měření hmotnostních úbytků, probíhala od laboratorní teploty až do 950 °C, s rychlostí ohřevu 5 °C/min ve vzduchu s vlhkostí 43 ± 2 %. Každý vzorek byl měřen třikrát. Ze získaných závislostí hmotnosti na teplotě byly odečteny hmotnostní úbytky v 10°C intervalech (tzn. mezi 30–40 °C, 40–50 °C atd. až do 950 °C), a následně poděleny celkovou hmotností vzorku. Tímto se získaly relativní hmotnostní úbytky, které byly označeny jako TML (z anglického termínu: Thermal Mass Loss) [6].

VÝSLEDKY A DISKUZE

K vyhodnocování dat bylo přistupováno dvěma způsoby podle článku Davida a kol. [4]. První přístup uvažuje přítomnost slepého vzorku, zatímco druhý namísto slepých vzorků využívá rovnice, které mají nahrazovat slepý vzorek a tvořit tak univerzální půdní model.

Metoda s využitím standardu

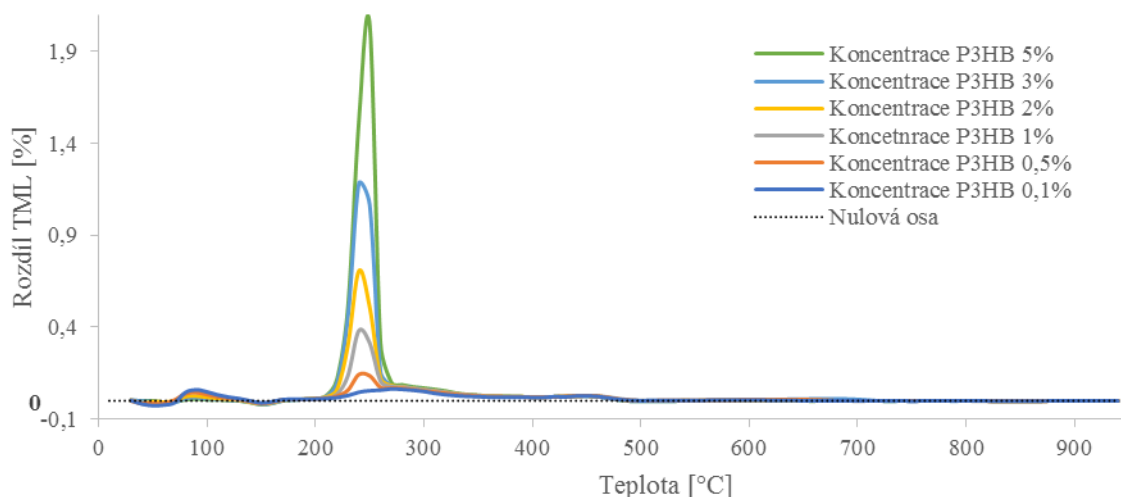
Obrázek 1 ukazuje termogravimetrické záznamy vzorku bez přidaného P3HB a s 5% přídavkem. Při první metodě se využilo jednoduchého odečtení kontaminovaného a nekontaminovaného vzorku. To umožnilo zjistit při jaké teplotě P3HB v dané půdě degraduje. Nejprve se porovnaly jednotlivé záznamy, na nichž je vidět, že degradace P3HB probíhá jako náhlý hmotnostní úbytek mezi 210 °C a 260 °C. Hmotnostní úbytek v uvedeném intervalu odpovídá koncentraci přidaného P3HB (5 %), z čehož lze vyvodit že při analýze zcela, nebo téměř zcela, zdegradoval.



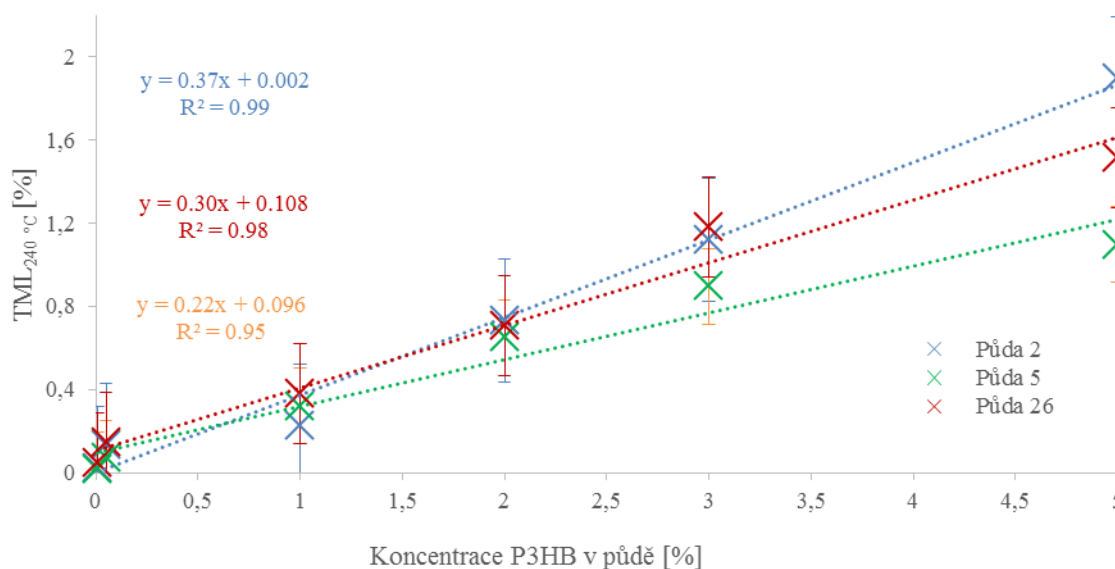
Obr. 1: Záznam úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě u slepého vzorku před inkubací a půdy č. 26 obsahující 3 % P3HB

V dalším kroku byly desetistupňové intervaly TML slepého vzorku bez P3HB odečteny od TML kontaminovaného vzorku. To umožnilo lépe pozorovat, zda teplotu degradace biopolymeru neovlivňuje koncentrace P3HB a typ půdy nebo naopak, zda P3HB neovlivňuje termickou oxidaci půdy. Obrázek 2 sumarizuje všech 6 koncentrací P3HB v jedné půdě a naznačuje, že k posunům teplot kvůli přítomnosti P3HB nedochází, a že P3HB degraduje převážně okolo 240 °C.

Po zjištění, že P3HB degraduje nejvíce v 240 °C byla vytvořena závislost rozdílu TML při 240 °C na koncentraci pro všechny typy půdy (viz. Obrázek 3). Lineární závislost TML při 240 °C ukazuje, že TML při této teplotě lze použít pro kvantitativní stanovení P3HB v případě, je-li k dispozici slepý vzorek, tj. nekontaminovaná půda. Rozdílné koeficienty lineární regrese jednotlivých závislostí naznačují, že půda může ovlivňovat způsob degradace biopolymeru, tj. dynamiku jeho hmotnostních úbytků.



Obr. 2: Závislost rozdílů TML na teplotě jednotlivých koncentrací P3HB v půdě č. 26



Obr. 3: Závislost rozdílu TML při 240 °C u analyzovaných půd na koncentraci

Metoda s využitím univerzálního půdního modelu

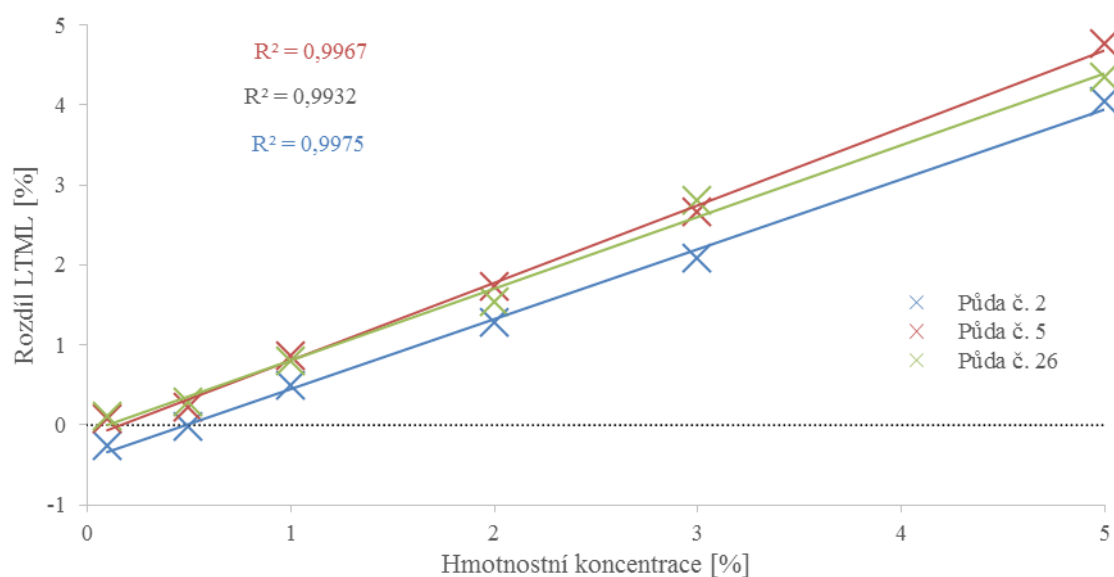
Druhá metoda využívá místo slepého vzorku, který ve většině případů ani nebývá dostupný, takzvanou metodu půdního univerzálního modelu (SUMM, Soil Universal Model Method) [4]. SUMM vychází z toho, že rozdíly hmotnostních ztrát TML, vynesené v 10 °C intervalech, korelují jednotlivě nebo v kombinaci s hmotnostními úbytky v určitých širších teplotních intervalech, například 110-550, 200-300 °C atd. (označované jako LTML: Large TML). Tyto oblasti jsou univerzální pro všechny typy nekontaminovaných a nedegradovaných půd, pokud jsou kondicovány při stejné relativní vlhkosti. Vzájemné poměry mezi TML jsou tedy univerzální vlastností nekontaminovaných půd [4]. Na základě těchto vzájemných korelací, byly publikovány rovnice [7], které jsou univerzální pro všechny typy půd a při termogravimetrické analýze tak mohou nahrazovat slepý vzorek. Tyto rovnice byly založeny na měření vzorků při 76 % relativní vlhkosti, později byly překalibrovány na 43 % relativní vlhkosti (viz. Tabulka 1) [5]. Například $LTML_{450-550}$ vyjadřuje úbytek v rozsahu 450-550 °C a lze ho modelovat kombinací TML při

280-290 °C a 520-530 °C nebo 400-410 °C s 520-530 °C. V této práci byly tedy odečteny naměřené TML, které byly využity k výpočtu teoretických LTML v daných teplotních rozsazích. Ty pak byly porovnány se změřenými LTML.

Po srovnání teoretického LTML s naměřeným LTML (vzájemným odečtením), byly určeny rozdíly LTML, které jsou specifické pro každý plast a proto je lze s pomocí statistického zpracování odlišit a také identifikovat. Tímto způsobem bylo pro každou půdu určité koncentrace porovnáno získané LTML s 19 rovnicemi určující teoretické LTML a pro lepší přehlednost byly výsledky pro každou rovnici umístěny do grafů.

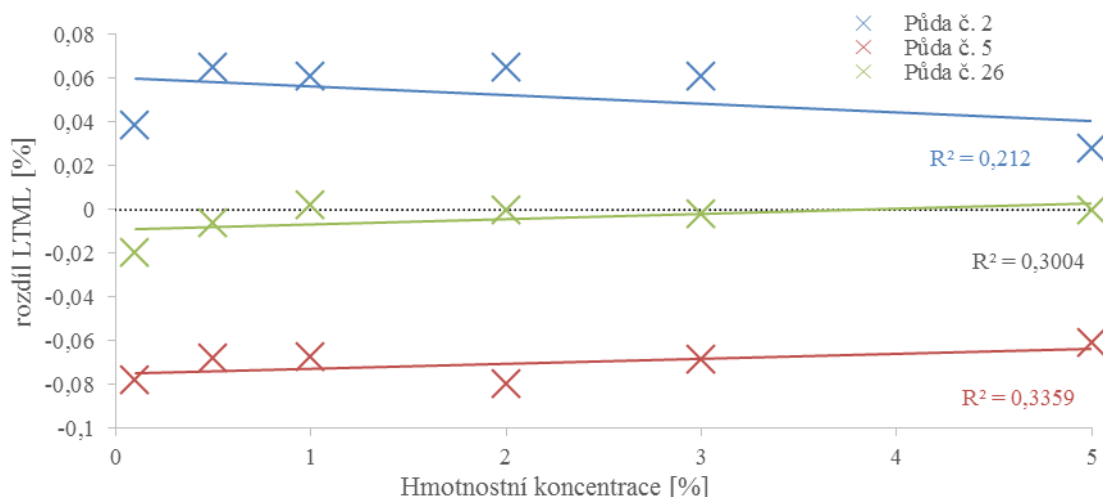
Tab. 1: Korelační vztahy mezi LTML a TML

Rovnice
$LTML_{200-300} = 13,18 \times TML_{330} - 0,09$
$LTML_{200-300} = 18,56 \times TML_{410} - 0,18$
$LTML_{200-300} = 8,05 \times TML_{290} - 0,01$
$LTML_{300-550} = 10,51 \times TML_{350} + 19,40 \times TML_{530} + 0,5$
$LTML_{300-550} = 17,09 \times TML_{410} + 13,62 \times TML_{530} + 0,25$
$LTML_{300-550} = 5,43 \times TML_{290} + 17,29 \times TML_{530} + 0,7$
$LTML_{300-450} = 11,05 \times TML_{350} + 0,58$
$LTML_{300-450} = 9,7 \times TML_{330} + 0,55$
$LTML_{450-550} = 0,13 + 0,13 \times TML_{410} + 13,9 \times TML_{530}$
$LTML_{450-550} = 0,17 - 0,17 \times TML_{290} + 14,14 \times TML_{530}$
$LTML_{450-550} = 0,17 - 0,3 \times TML_{350} + 14,07 \times TML_{530}$
$LTML_{110-550} = 11,65 \times TML_{120} + 21,26 \times TML_{330} + 1,05$
$LTML_{110-550} = 7,48 \times TML_{120} + 36,61 \times TML_{410} + 0,57$
$LTML_{110-550} = 11,59 \times TML_{120} + 13,16 \times TML_{290} + 1,15$
$LTML_{200-550} = 22,11 \times TML_{330} + 24,63 \times TML_{530} + 0,16$
$LTML_{200-550} = 15,65 \times TML_{330} + 16,29 \times TML_{410} + 0,58$
$LTML_{200-550} = 1,35 \times TML_{330} + 13,35 \times TML_{290} + 1,42$
$LTML_{30-550} = 27,79 \times TML_{120} + 21,28 \times TML_{330} + 1,33$
$LTML_{30-550} = 28,21 \times TML_{120} + 23,94 \times TML_{350} + 1,4$



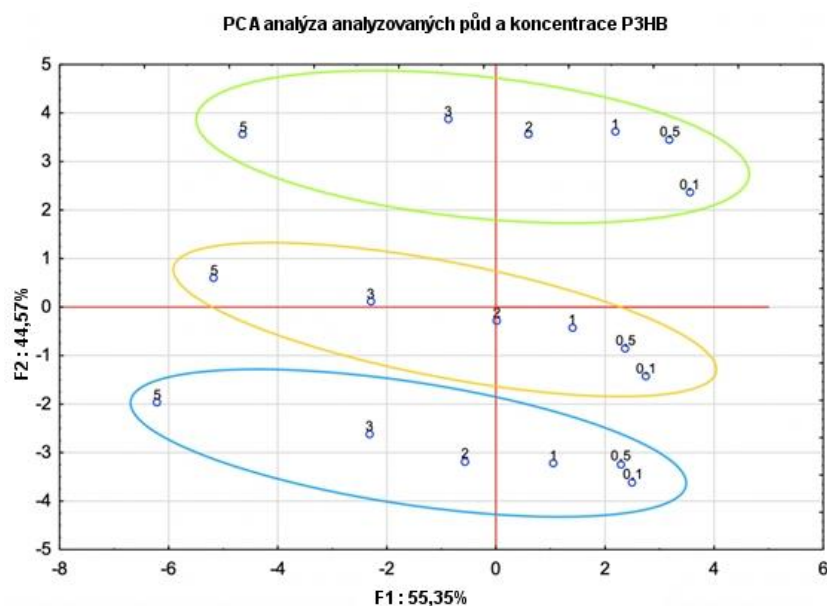
Obr. 4: Závislost rozdílu LTML na koncentraci jednotlivých půd (využití rovnice: $LTML_{200-300} = 13,18 \times TML_{330} - 0,09$)

Obrázek 4 ukazuje, že rozdíl LTML 200-300 °C opět lineárně vzrůstá s koncentrací P3HB, a že půdy 26 a 5 jsou téměř identické. Je také patrné, že rozdíl téměř odpovídá přidané koncentraci P3HB. To potvrzuje, že P3HB kompletně degraduje v oblasti 200-300 °C, a také, že lze tento přístup využít i pro kvantitativní stanovení. Pokud rovnice nezastupují tento teplotní rozsah, pak rozdíly LTML nebyly závislé na koncentraci (viz. rozsah 450-550 °C (Obrázek 5)).



Obr. 5: Závislost rozdílu LTML na koncentraci jednotlivých půd (využití rovnice: $LTML_{450-550} = 0,17 - 0,3 \times TML_{350} + 14,07 \times TML_{530}$)

Důležitým předpokladem pro využití metody SUMM je její nezávislost na typu půdy. Z tohoto důvodu byla využita analýza hlavních komponent (PCA, Principal Component Analysis). PCA je statistický proces, který snižuje počet proměnných (tj. rozdíly teoretických a naměřených LTML (viz. Tabulka 1) z dané množiny dat na menší sadu proměnných [8].



Obr. 6: Projekce půdního univerzálního modelu pro všechny analyzované půdy a koncentrace P3HB, zelená čára ohraničuje půdu č. 2, oranžová č. 26 a modrá č. 5

Výsledky pro všechny půdy jsou uvedeny na Obr. 6, který bere v úvahu jak koncentraci P3HB tak i typ půdy. Z obrázku je patrné, že se hodnoty koncentrací jednotlivých půd nepřekrývají, což naznačuje rozdíly v jednotlivých LTML. Proto lze říci, že rovnice půdního univerzálního modelu nelze zatím využít ke stanovení P3HB bez slepého vzorku (nekontaminované půdy).

ZÁVĚR

V této práci byly k analýze biodegradabilních plastů pomocí termogravimetrie využity dva přístupy. První se zaměřoval na analýzu polymeru za přítomnosti slepého (nekontaminovaného) vzorku. Touto metodou bylo zjištěno v jakém teplotním intervalu dochází k degradaci P3HB (každý vzorek degraduje v jiném teplotním rozsahu) a také, že se slepým vzorkem lze zjistit koncentraci kontaminantu. Druhá metoda byla zaměřena na půdní univerzální model, který umožňoval identifikovat a kvantifikovat vzorky i v případě, kdy slepý vzorek není k dispozici. Slepý vzorek simulovalo 19 rovnic, které po dosazení specifické TML umožnily porovnání s reálnými úbytky. Tím bylo možno identifikovat intervaly (LTML), v kterých dochází k degradaci vzorku, a částečně také odhadnout, o jaký vzorek by se mohlo jednat (jak bylo prokázáno v první metodě, každý polymer degraduje ve specifickém intervalu). Metoda navíc od předchozí metody umožňovala pomocí rozdílů LTML rozlišit druhy polymerů a to za pomoci analýzy hlavních komponent. Tato metoda zatím nemá dostatečnou přesnost pro kvantitativní a kvalitativní stanovení polymerů v půdě, avšak jevila vysoký potenciál pro další využití, obzvláště pokud dojde k překalibrování rovnic, aby byly přesněji identifikovány jednotlivé druhy polymerů.

Práce byla podprvena projektem MŠMT FCH-S-19-5971.

LITERATURA

- [1] Bugnicourt E., Cinelli P., et al.: The Main Characteristics, Properties, Improvements, and Market Data of Polyhydroxyalkanoates. In *Handbook of Sustainable Polymers Processing and Applications*. Pan, Stanford, 2015.
- [2] Roohi, Zaheer M., Kuddus M.: Polymers for Advanced Technologies 29 (2018) 30.
- [3] Tokiwa Y., Buenaventurada P., et al.: International Journal of Molecular Sciences 10 (2009) 3722.
- [4] David J., Weissmannová H., et al.: Chemosphere 225 (2019) 810.
- [5] Svatoň K.: Vztahy mezi termo-oxidační stabilitou půdy a indikátory půdní kvality. Vysoké učení technické v Brně 2018. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=169899
- [6] Siewert C.: Investigation of the thermal and biological stability of soil organic matter. Technical University Berlin, 2001.
- [7] Kucerik J., Tokarski D., et al.: Geoderma 316 (2018) 38.
- [8] Rebala G., Ravi A., Churiwala S.: Principal Component Analysis. In *An Introduction to Machine Learning*. Springer, Cham, 2019.

KINETIKA TERMICKÝCH REAKCÍ PŘI PŘÍPRAVĚ UHLÍKATÝCH ADSORBENTŮ

Václav SLOVÁK^a, Gabriela HOTOVÁ^a, Eva KINNERTOVÁ^b

^a *Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava, ČR, e-mail: vaclav.slovak@osu.cz*

^b *Institut environmentálních technologií, VŠB-TUO, 17. listopadu 15/2172, 708 00, Ostrava-Poruba*

Použití termoanalytických metod ke studiu kinetiky reakcí probíhajících za zvýšené teploty má již dlouhou historii, přesto je to oblast poskytující široký prostor pro nové přístupy, metody a aplikace. Ještě delší historii má použití uhlíkatých materiálů v adsorpčních (i jiných) aplikacích, přičemž řada procesů používaných při její přípravě dosud postrádá odpovídající kinetický popis. Předmětem tohoto příspěvku je ukázat možné propojení uvedených oblastí, které je prezentováno na problémech řešených na našem pracovišti. Základem kinetického popisu komplexních reakcí uvedených v následujícím textu je běžná obecná kinetická rovnice, ve které používáme Arrheniův vztah pro teplotní funkci a zjednodušenou „univerzální“ Šesták-Berggrenovu funkci pro reakční model:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1 - \alpha)^n \alpha^m,$$

kde význam symbolů je běžný. Uvedenou kinetickou rovnici aplikujeme na každou jednotlivou reakci předpokládaného reakčního mechanismu a skládáme je k sobě do celkové kinetické rovnice procesu. Neznámé parametry kinetické rovnice (A , E_a , m , n pro každou reakci) pak hledáme nelineární optimalizací, která je založena na porovnání teoretických křivek s experimentálními daty získanými použitím několika různých teplotních programů (metoda nejmenších čtverců odchylek). K řešení relativně jednoduchých reakčních mechanismů zde postačuje MS Excel.

Naznačený postup nám umožnil popsat např. kinetiku bazicky katalyzované kondenzace resorcinolu s formaldehydem na základě DSC měření s různou rychlostí ohřevu, která je nejběžnější reakcí pro přípravu tzv. uhlíkatých gelů [1], kde jsme předpokládali sled dvou následných reakcí s relativně stálým meziproduktem.

S využitím analogické výpočetní metodologie jsme řešili rovněž kinetiku povrchové oxidace mezoporézních uhlíkatých kryogelů na základě izotermních termogravimetrických experimentů [2], která nám následně umožnila nalézt podmínky pro maximalizaci nasycení povrchu kyslíkatými funkčními skupinami pomocí oxidace kyslíkem za zvýšené teploty.

LITERATURA

- [1] Kinnertová E., Slovák V.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 134 (2018) 1215.
- [2] Hotová G., Slovák V.: Thermochimica Acta 666 (2018) 82.

ODBORNÁ SKUPINA TERMICKÉ ANALÝZY – SOUČASNOST A BUDOUCNOST

Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: petra.sulcova@upce.cz*

Vznik české odborné skupiny je datován do roku 1972 a byl inspirován založením Mezinárodní konfederace pro termickou analýzu (ICTA) v roce 1965 (za spolupůsobnosti R. Bárty a J. Šestáka) a doplněna o kalorimetrii (ICTAC od r. 1992). Národní skupina je dosud členem této celosvětově působící odborné společnosti ICTAC, která je asociovaná s IUPAC. Česká odborná skupina se stále aktivně účastní termooanalytických konferencí, které pořádají další národní odborné skupiny, např. na Slovensku, Polsku, Maďarsku či Německu. V této tradici pokračuje také současná sestava předsednictva OSTA, a to od r. 2008 [1].

V roce 2010 se v rámci 62. sjezdu asociací českých a slovenských chemických společností (Pardubice) podařilo zařadit sekci „Termická analýza a kalorimetrie“, která byla historicky prvním setkáním termooanalytiků z Česka a Slovenska v rámci chemických sjezdů. Toto první setkání bylo symbolické pro Pardubice také tím, že termická analýza vždy měla a stále má na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice hluboké kořeny. Od tohoto sjezdu se vždy v odborném programu sjezdů pořádaných v České republice pravidelně objevuje sekce termické analýzy (2012: Olomouc, 2014: Ostrava, 2016: Praha, 2018: Zlín).

O tom, že společná setkání jsou inspirativní, svědčí to, že právě v roce 2014 v rámci 66. chemického sjezdu v Ostravě vznikla myšlenka pořádat v lichém roce termooanalytický seminář. První termooanalytický seminář se uskutečnil 18. června 2015 v Pardubicích v prostorách Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a druhý ročník pak v areálu Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity, a to 10. 10. 2017.

Mezi významnou spoluprací národních termooanalytických skupin Česka, Maďarska, Polska a Slovenska se zcela jistě řadí organizování společné česko-maďarsko-polsko-slovenské termooanalytické konference.

Historie vzniku společných termooanalytických konferencí se datuje do období 2006 až 2007, kdy se předsedové čtyř národních termooanalytických skupin (Jaroslav Šesták – ČR, Csaba Novak – Maďarsko, Barbara Pacewska – Polsko a Peter Šimon – SR) rozhodli pořádat společné mezinárodní termooanalytické konference. První společné setkání termooanalytiků ze „čtyř států“ uspořádala maďarská skupina v květnu 2007 (Sopron), které se uskutečnilo v rámci oslav 100. výročí založení Maďarské chemické společnosti. Druhý ročník této společné konference se uskutečnil ve dnech 30. 8. – 3. 9. 2009 v Zakopaném (Polsko) pod záštitou „Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis“. V červnu 2011 se uskutečnil již 18. ročník TERMANALu, který byl zároveň třetím ročníkem společné česko-maďarsko-polsko-slovenské termooanalytické konference, a byl organizován „Pracovní skupinou pro termickou analýzu a kalorimetrii na Slovensku“, jejímž předsedou je prof. Peter Šimon (STU v Bratislavě, SR). V pořadí čtvrtý ročník se uskutečnil v Pardubicích v roce 2013, který organizovala česká odborná skupina. V rámci této konference byla oceněna prof. Judit Simon hlavní editorka a zakladatelka „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry“. Již u příležitosti 40. výročí vzniku OSTA byly navrženy certifikáty a pamětní listy, které OSTA uděluje zvaným přednášejícím nebo

zakládajícím členům skupiny. Právě v uplynulém roce v rámci zahájení sekce termické analýzy na 70. Sjezdu chemiků se uskutečnilo zatím poslední slavnostní předání pamětních listů zakládajícím členům skupiny termické analýzy. Mezi oceněnými byl prof. Jaroslav Šesták.

Cyklus společných konferencí „čtyř států“ pokračoval v r. 2015 v polském Zakopaném a odstartoval tak druhý cyklus konference. 6. ročník konference se uskutečnil v roce 2017, a to v Budapešti. Po deseti letech se tak setkání „čtyř států“ vrátilo do země, která hostila první společné setkání termoanalytiků. Přitom tento ročník byl poprvé spoluorganizován společně s konferencí Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Zatím poslední ročník konferencí „čtyř států“ se uskutečnil ve dnech 18. – 21. 6. 2019, a to opět v Budapešti. Rok 2019 je totiž rokem, kdy Journal of Thermal Analysis and Calorimetry slaví 50. výročí svého založení. Tato významná příležitost byla využita k zorganizování 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak) Thermoanalytical Conference.

Na webových stránkách OSTA (www.thermal-analysis.cz) lze najít další informace o odborné skupině včetně akcí z oblasti termické analýzy nejen v České republice, ale také ve světě. Nejbližší bude v rámci odborného programu 72. Sjezdu chemiků (6. 9. – 9. 9. 2020, Praha) opět sekce termické analýzy, tentokrát popáté. Všichni zájemci o teplozpyt jsou vítáni.

LITERATURA

- [1] Šulcová P., Šesták J., Holba P., Balek V.: Chemické Listy 105 (2011) 807-811.
- [2] Šulcová P.: 45. Výročí vzniku OSTA, Sb. Termoanalytický seminář TAS 2017, Ostrava, 10. 10. 2017, Ostrava, s. 68 – 70.

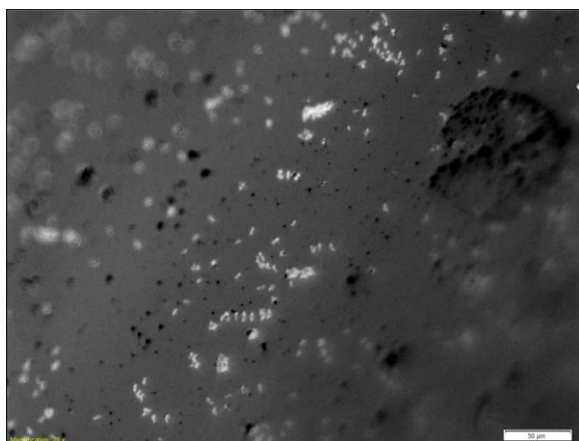
KRYSTALIZACE VE SKELNÝCH MATERIÁLECH SYSTÉMU Se-Te

Diego VALDÉS, Jaroslav BARTÁK

*Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká Republika
e-mail: st38633@student.upce.cz*

TEORETICKÁ ČÁST

Několik desítek let jsou středem pozornosti skelné materiály na bázi chalkogenidů. Tyto materiály jsou využívány ve výrobě optických vláken, materiálů propustných v IČ oblasti a materiálů s fázovou změnou (*PCM-Phase change materials*). Kvalitní výroba těchto materiálů vyžaduje znalost jejich chování za určitých podmínek. Jedním z fenoménů, které se mohou objevit je krystalizace. Krystalizace je proces, při kterém dochází ke vzniku krystalu. Skládá se ze dvou dílčích kroků, tj. nukleace a růst krystalů. Při nukleaci vznikají prekursor, které při dalším ohřevu rostou, a tak následovně vznikají krystaly. Krystalizace chalkogenidových skel je sledována pomocí IČ mikroskopů díky jejich propustnost v IČ oblasti [1].



Obr. 1: Měření krystalů $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ pomocí IČ mikroskopu (měřítko odpovídá $50\mu\text{m}$)

Růst krystalů může probíhat různými mechanismy, které jsou většinou stanovitelné na základě zpracování experimentálních dat. Obecně lze rychlost růstu definovat následovně [2]:

$$u(T) = F(T) \cdot u_{\text{kin}}(T) \quad (1)$$

kde $F(T)$ reprezentuje termodynamický člen a $u_{\text{kin}}(T)$ označuje kinetický člen. Termodynamický člen udává informaci o tom, že aby ke krystalizaci došlo, je potřeba překonat určitou termodynamickou bariéru:

$$F(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2)$$

ΔG je rozdíl volné Gibbsovy energie mezi podchlazenou kapalinou a krystalem. Standardně by se její hodnota měla spočítat pomocí tepelných kapacit, ale pro

chalkogenidové materiály nejsou tyto hodnoty známy. A proto její hodnota je často určena pomocí např. Turnbullovy aproximace [3].

$$\Delta G = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_m} \quad (3)$$

kde ΔH_m je entalpie tání a T_m je teplota tání, což jsou známé parametry.

Na druhou stranu kinetický člen $u_{kin}(T)$ vyjadřuje transport strukturních jednotek z podchlazené taveniny ke krystalu. Často je definován jako difúzní koeficient těchto jednotek. Tento koeficient není doposud pro většinu sklotvorných materiálů znám, a proto je využívána Stokes-Einsteinova rovnice [4], která nahrazuje difúzní koeficient pomocí viskozity, jejíž teplotní závislost je měřitelná.

$$u_{kin} \propto \eta^{-1} \quad (4)$$

Existují ale případy, ve kterých tato úměra neplatí a je potřeba ji upravit na tvar [5]:

$$u_{kin} \propto \eta^{-\xi} \quad (5)$$

kde ξ reprezentuje tzv. odchýlení mezi růstem krystalů a viskozitou dané Stokes-Einsteinovým vztahem. Všechny dříve zmíněné parametry ΔG , ξ a teplotní závislost viskozity jsou důležité k vhodnému popisu experimentálních dat pomocí tzv. růstových modelů. Mezi známé růstové modely [2, 6] patří model kolmého růstu, model šroubovicově-dislokačního a model 2D povrchově nukleačního růstu.

Model kolmého růstu: tento model je založen na předpokladu, že mezi pochlazenou taveninou a krystalickou fází existuje homogenní bariéra a strukturní jednotky se mohou přilnout ke krystalu na jakémkoliv místě. Matematicky lze definovat tento model následujícím vzorcem.

$$u = \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta^\xi} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

k_B je Boltzmannova konstanta, a_0 vyjadřuje meziatomovou vzdálenost na mezifázovém rozhraní a R definuje univerzální plynovou konstantu.

Šroubovicově-dislokační model (SD): podstatou tohoto modelu je přítomnost defektů na rozhraní mezi podchlazenou taveninou a krystalem a na těchto defektech dochází k zabudovávání strukturních jednotek do krystalu a dochází k jeho růstu:

$$u = \frac{\Delta T}{2\pi T_m} \cdot \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta^\xi} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

T_m označuje teplotu tání, ΔT reprezentuje podchlazení systému ($\Delta T = T_m - T$)

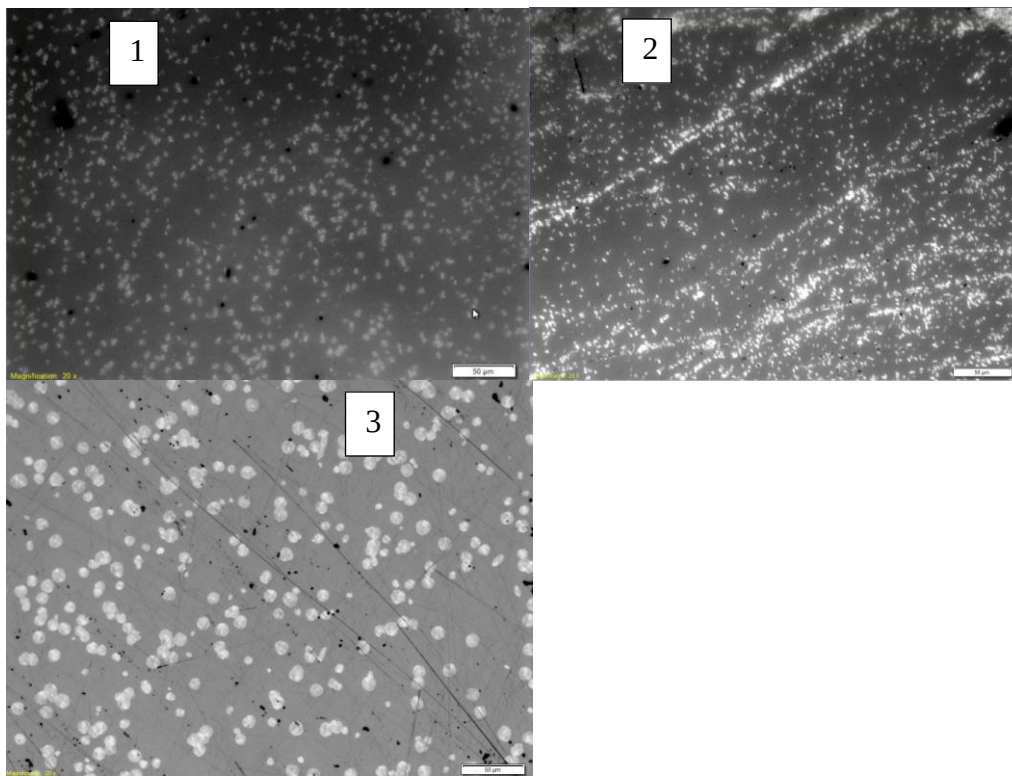
Model 2D povrchově nukleačního růstu (2D): představa tohoto modelu je, že dochází k růstu na aktivních centrech, které jsou tvořeny dvoudimenzionálními nuklei na fázovém rozhraní.

$$u = \frac{C}{\eta^\xi} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta T}\right) \quad (8)$$

kde C a B reprezentují konstanty daného modelu.

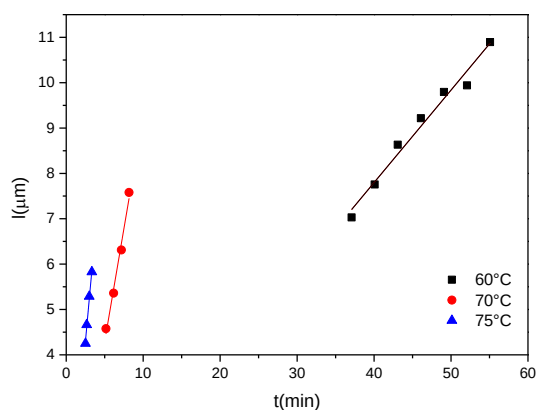
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V tomto výzkumu byly studovány vzorky se složením $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$. Růst krystalů byl sledován v tenkých vrstvách ($1\mu\text{m}$), na povrchu objemových vzorků a v objemu vzorku.

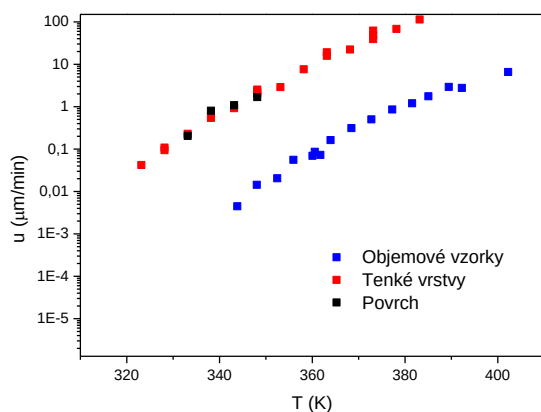


Obr. 2: Experimentální měření růstu krystalů se složením $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ v tenké vrstvě (1), na povrchu objemového vzorku (2) a v objemu (3), (měřítko odpovídá $50\mu\text{m}$)

Prvním krokem při studiu růstu krystalů je stanovení rychlosti růstu. Rychlost růstu je závislá na teplotě a je určena směrnicí změny velikosti krystalů na čase.

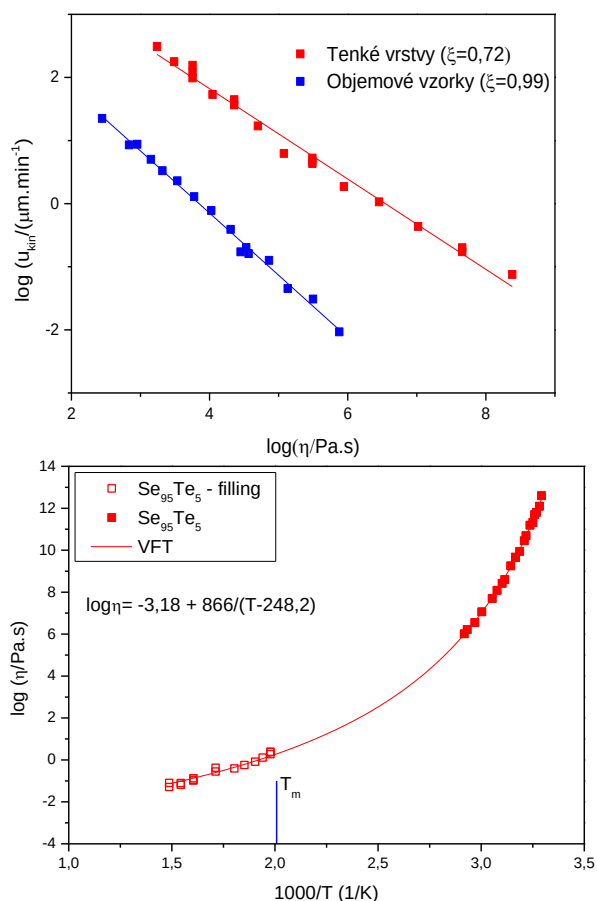


Obr. 3: Časová závislost velikosti krystalů na povrchu objemových vzorků při různých teplotách



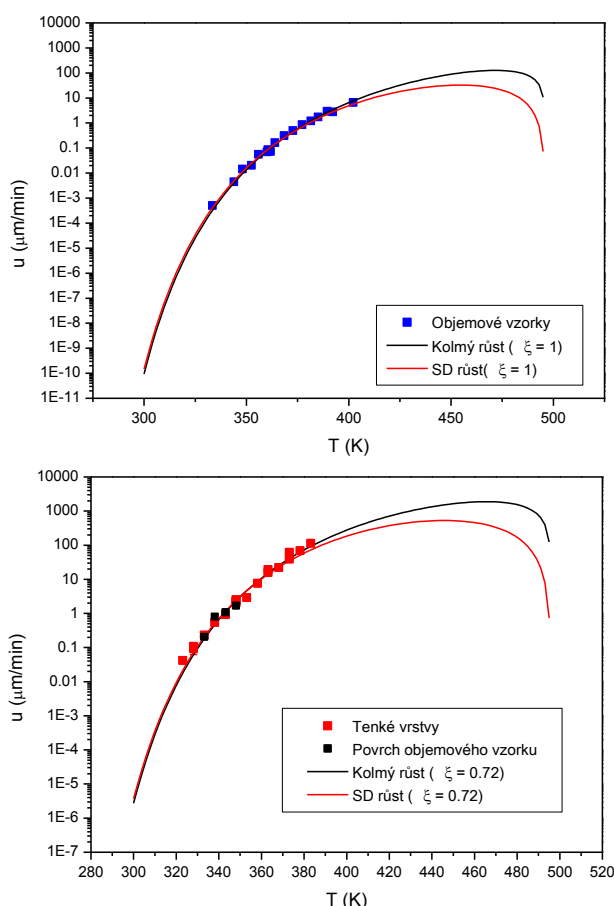
Obr. 4: Závislost rychlosti růstu na teplotě

Dále je potřeba určit decoupling Stokes-Einsteinovy rovnice (ξ). Spočítá se u_{kin} na základě rovnic 1 a 2 a vynese se závislost jejího logaritmu na logaritmu viskozity. Parametr ξ je třeba určit pro lepší proložení experimentálních dat daným růstovým modelem.



Obr. 5: Závislost logaritmu u_{kin} na logaritmu viskozity (nahore) a teplotní závislost viskozity (dole)[7]

Na základě závislosti logaritmu u_{kin} na logaritmu viskozity byl spočítán parametr ξ pro objemové vzorky a tenké vrstvy. Díky naměřené teplotní závislosti viskozity byly stanoveny konstanty VFT modelu [7], které jsou potřebné k proložení experimentálních dat jednotlivými růstovými modely.



Obr. 6: Experimentální data rychlostí růstů proložena růstovými modely

Na Obr. 6 lze pozorovat řádový rozdíl rychlostí růstu v tenkých vrstvách, v povrchu objemových vzorků a v objemových vzorcích. Experimentální data byla proložena růstovými modely, které byly dříve používány naším kolektivem v předchozích studiích [8-12].

ZÁVĚR

Experimentálně získaná data vykazují, že růst v objemových vzorcích je řádově nižší než růsty v tenkých vrstvách a v povrchu objemových vzorků. Navíc bylo prokázáno, že v případě růstu v tenkých vrstvách a povrchu objemových vzorků existuje větší odchylka od platnosti Stokes-Einsteinovy rovnice. Což znamená, že mechanismus růstu v těchto dvou typech vzorků může probíhat podobným způsobem. Toto může být způsobeno tím, že u těchto typů vzorků má difúzní koeficient strukturních jednotek větší vliv.

Tato studie byla realizována s podporou grantu SGS_2019_004.

LITERATURA

- [1] Adam J.L., Zhang X.: Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Elsevier Science 2014.
- [2] Jackson K.A., et al.: Journal of Crystal Growth 1 (1967) 1.
- [3] Turnbull D.: Journal of Applied Physics 21 (1950) 1022.

- [4] Gutzow I.S., Schmelzer J.W.P.: The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization. Springer Berlin Heidelberg 2013.
- [5] Ediger M.D., et al.: Journal of Chemical Physics 128 (2008) 034709-1.
- [6] Uhlmann D.R.: Crystal growth in glass forming system - A review, in *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, L.L. Hench and S.W. Freiman, Editors. American Ceramics Society, Ohio, 1972.
- [7] Bartak J., et al.: Journal of Non-Crystalline Solids 511 (2019) 100.
- [8] Barták J., et al.: Journal of Applied Physics 115 (2014) 123506-1.
- [9] Barták J., et al.: Crystal Growth & Design 15 (2015) 4287.
- [10] Barták J., et al.: Crystal Growth & Design 18 (2018) 4103.
- [11] Málek J., et al.: Crystal Growth & Design 16 (2016) 5811.
- [12] Martinkova S., et al.: Journal of Applied Physics 120 (2016) 145301-1.

DSC STUDY OF THE THERMOOXIDATIVE STABILITY OF ORGANIC SEMICONDUCTING MATERIALS

Anna VYKYDALOVÁ, Zuzana CIBULKOVÁ, Tibor DUBAJ, Peter ŠIMON

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 831 07 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: anna.vykydalova@stuba.sk*

ABSTRACT

One of the major research areas of organic semiconducting is focused on their design, synthesis and application in organic field effect transistors (OFETs). The continuously growing interest in OFETs is the result of the possibility of manufacturing low-cost large area and flexible circuits with a broad range of potential applications. However, thermooxidative degradation represents a weak aspect of these materials. Thermal oxidation exhibits an induction period (IP). The end of IP is characterized by a sudden change of material properties. Therefore, the length of the IP is frequently taken as a measure of a material stability. The work was focused on the study of the thermooxidative stability of organic materials used in OFETs (naphthalene derivatives with (5'-hexyl-2,2'-bitiophene-5-yl)ethynyl side arms attached to the naphthalene core in the positions 1 and 4, 1 and 5, 1 and 6 and analogous derivative with hexylbithienyl arms attached to the naphthalene core) using non-isothermal DSC measurements. Induction periods were calculated using Arrhenius and non-arrhenian temperature function (Berthelot-Hood). It has been found that the extrapolation from high-temperature data to ambient temperature based on the Arrhenius function leads to unrealistically high values of IPs. Better results have been obtained using non-arrhenian temperature function.

INTRODUCTION

Since their discovery in the 1980s, organic field effect transistors (OFETs) have attracted attention due to their application in low-cost, flexible electronic products and biodegradable electronics. Research on OFETs includes their design and synthesis of π -conjugated systems for OFETs, device optimization, development of applications in radio frequency identification (RFID) tags, flexible displays, electronic papers, sensors etc. [1]. In papers [2, 3] thermal properties were studied by thermogravimetric analysis. These studies showed good thermal stability for all OFETs under study.

In this work, the thermooxidative stability of OFETs was assessed by non-isothermal DSC measurements. The degradation process of organic materials usually occurs in two consecutive steps. The first one is the induction period (IP) where no visible changes are observed. At the end of IP, a second process (main oxidation) is observed. The oxidation process dramatically alters the material properties. Therefore, the length of IP can be used as a measure of the material stability [4]. Here, the stability of OFETs was obtained by isoconversional analysis of differential scanning calorimetry data using both Arrhenius and a non-Arrhenian temperature function.

THEORY

Single-step approximation and induction period

Mechanisms of the processes in condensed phase are very often unknown or too complicated to be characterized by a simple kinetic model. They tend to occur in multiple steps that have different rates. To describe their kinetics, methods based on the single-step approximation are frequently used [5].

It is recognized that the rate of the processes in condensed state is generally a function of temperature and conversion:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, \alpha) \quad (1)$$

The single-step approximation employs the assumption that the function Φ in Eq. (1) can be expressed as a product of two separable functions independent of each other, the first one, $k(T)$, depending solely on the temperature T and the other one, $f(\alpha)$, depending solely on the conversion of the process, α . The rate of the complex multi-step condensed-state process thus can be formally described as [5,6]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Eq. (2) is mostly called the general rate equation. Indeed, it resembles a single step kinetics equation, even though it is a representation of the kinetics of a complex condensed-phase process. In general, kinetics of a complex process should be described by a set of rate equations. The single-step approximation thus resides in substituting the set of kinetic equations by the sole single-step kinetics equation [5, 6].

The temperature function in Eq. (2) is mostly expressed by the Arrhenius equation

$$k(T) = A_k \exp\left[-\frac{B}{T}\right] \quad (3)$$

where A_k and B are adjustable parameters without a clear physical meaning [6]. The parameter B is related to the apparent activation energy, E , via the relationship $B=E/R$, where R stands for the gas constant. In papers [4,5] we justified that, due to complexity of the processes, the temperature function can hardly be considered the rate constant so that there is no reason to be confined to the Arrhenius temperature function. Other function, called Berthelot-Hood, was suggested to be highly suitable to be used as temperature function:

$$k(T) = A_k e^{DT} \quad (4)$$

where A_k and D are adjustable parameters.

Isoconversional methods represent probably the most widely employed category of methods based on Eq. (2). Their basic idea is that the kinetic analysis is carried out over a set of kinetic runs at a fixed value of conversion. Under these conditions, the value of conversion function $f(\alpha)$ in Eq. (2) is constant and the reaction rate is a function of temperature only. The isoconversional methods can be crudely divided into two groups, i.e., the isothermal methods and the methods at linear heating [7].

As it has been mentioned above, the IP is a stage preceding the main oxidation stage. The processes occurring during IP are “invisible” since they are not registered by the experimental technique used. The end of IP is determined indirectly as the time/temperature of a sudden increase in the rate of the main oxidation stage [4], i.e., as the oxidation induction time (OIT) in the case of isothermal measurements and the oxidation onset temperature (OOT) in the case of measurements with linear heating [4]. Denote α_i the conversion of the reactions occurring during IP and corresponding to the end of IP.

Since the processes occurring during IP are not registered, the value of α_i is not known. Nonetheless, as for all isoconversional methods, it is assumed that the conversion α_i is always the same irrespective of the temperature regime employed during ageing stress [4]. The separation of Eq. (2) gives after some manipulations

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{t_i} k(T) dt \quad (5)$$

For isothermal conditions, from Eq.(5) the length of the IP can be simply obtained for the temperature functions expressed by Eqs.(3)-(4) [4]:

$$t_i = A \exp \left[\frac{B}{T} \right] \quad (6)$$

$$t_i = A e^{-DT} \quad (7)$$

The parameter A in Eqs. (6)-(7) is given as:

$$A = \frac{F(\alpha_i) - F(0)}{A_k} \quad (8)$$

Eqs. (6)-(7) represent two different ways of expressing the dependence of OIT on temperature in the case of isothermal conditions. The functional form of the dependence is determined by the choice of the temperature function.

For the measurements with constant heating rate, from Eq.(5) it can be obtained for the individual temperature functions (3)-(4) [4]:

$$\beta = \int_0^{T_i} \frac{dT}{A \exp \left[\frac{B}{T} \right]} \quad (9)$$

$$T_i = \frac{1}{D} \ln(AD\beta + 1) \quad (10)$$

T_i is the temperature at which the fixed conversion α_i is reached, i.e., the OOT. For the temperature functions given by Eq. (4), the temperature integral on the right side of Eq. (5) can be expressed in a closed form and the dependence of OOT on heating rate can be simply obtained as Eq. (10). The integral at the right side of Eq. (9) cannot be expressed in a closed form and has to be solved either numerically or by an expansion into series [8].

EXPERIMENTAL

Materials

Sample of naphthalene derivatives with hexylbithiophenyl chains attached at positions 1 and 4 (H2T14N) and three samples of naphthalene derivatives with (50-hexyl-2,20-bithiophene-5-yl)ethynyl side arms attached to the central naphthalene core at positions 1 and 4 (H2TA14N), 1 and 5 (H2TA15N), and 2 and 6 (H2TA26N) were synthesized on Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences Comenius University in Bratislava.

DSC measurements

The thermooxidative stability of the samples was studied by a differential scanning calorimeter Perkin-Elmer DSC7 under non-isothermal conditions. Samples (1.5 – 2.5 mg) were placed in standard aluminum pans. The lid of each pan was perforated by 7 pinholes

to enable the contact of the sample with reaction atmosphere. As purge gas with a flow rate of 50 ml/min was used oxygen. Oxygen provided also the reaction atmosphere for all samples. In this study the measurements were done at 5 different heating rates: 1, 3, 5, 7 and 10 K/min in the temperature range of 50 – 320 °C. The temperature scale of the instrument was calibrated to the temperature of fusion of indium, tin and lead.

RESULTS AND DISCUSSION

From the non-isothermal DSC measurements the starting temperatures of oxidation were determined as the onset temperatures of the oxidation peaks. The onset oxidation temperatures are summarized in Tab. 1.

Tab. 1: Extrapolated onset temperatures of the oxidation peak (T_i) measured as a function of the heating rate (β). The values are given in °C.

Sample	Heating rate /K.min ⁻¹				
	1	3	5	7	10
H2T14N	140,4	161,4	171,7	193,2	199,5
H2TA14N	191,2	207,8	211,35	215,05	220,7
H2TA15N	163,6	180,8	182	205	211,4
H2TA26N	200,6	206,9	214,8	220,2	231,4

Kinetic parameters

The values of kinetic parameters A, D and B were obtained using Eq. (9) (A, B) and Eq. (10) (A, D) by the non-linear least squares method in the program Origin and their values are summarized in Tab. 2. These parameters were further used to calculate the oxidation periods at 50 °C using Eqs. (6) and (7).

Tab. 2: Kinetic parameters describing the induction period using

Vzorka	Arrhenius		Berthelot-Hood	
	A /min	B /K	A /min	D /K
H2T14N	$3,3612 \cdot 10^{-6}$	6464,39	$1,6997 \cdot 10^8$	0,03826
H2TA14N	$3,8182 \cdot 10^{-16}$	17664,64	$2,7139 \cdot 10^{17}$	0,08089
H2TA15N	$1,2745 \cdot 10^{-8}$	9152,65	$3,1594 \cdot 10^{10}$	0,04882
H2TA26N	$7,3879 \cdot 10^{-16}$	17559,66	$2,527 \cdot 10^{17}$	0,07979

Induction periods

As it has been mentioned, IP is a stage preceding the main oxidation process. Using DSC measurements, only the endpoint of the IP can be detected and it corresponds to OOT in non-isothermal DSC records.

The kinetic parameters have no clear physical meaning and do not give direct information about the material condition and lifetime. Therefore, no conclusions on the materials

stability should be drawn only from their values. The kinetic parameters should be used to describe the length of IP.

From the values of the kinetic parameters in Tab. 2 the lengths of IPs have been calculated using Eqs. (6)–(7) for temperatures 50 and 200 °C. First temperature stands for a temperature at which a material is used in real life. This temperature represents an extrapolation far from the temperatures of the samples thermooxidation in DSC measurements. The second temperature corresponds to the temperature range of DSC measurements. The lengths of IPs are summarized in Tab. 3.

Tab. 3: Induction periods calculated for 50 and 200 °C

Vzorka	$t_{i, 50\text{ °C}} / \text{year}$		$t_{i, 200\text{ °C}} / \text{min}$	
	Arrhenius	Berthelot-Hood	Arrhenius	Berthelot-Hood
H2T14N	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,88	2,34
H2TA14N	399,4	2,3	6,24	6,6
H2TA15N	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$8,52 \cdot 10^{-3}$	3,18	2,94
H2TA26N	558,5	3,1	9,6	10,2

First, we will discuss the data in Tab. 3 calculated for the temperature 50 °C. It has already been underlined that the temperature of 50 °C represents an extrapolation very far from the range of the measured values of OOTs. Taking into account the values of the coefficients of variability of the kinetic parameters (Tab. 2), one should be very careful to draw trustworthy conclusion from the values of IPs for this temperature. From the point of view of the samples stability, it can be concluded that the sample H2TA26N is the most stable one.

As second, we will discuss the values (Tab. 3) for the temperature 200 °C. This temperature is within the range of OOTs measured so that no extrapolation of the results measured is performed. At 200 °C IPs of samples are about several minutes, in this case the most stable sample is H2TA26N.

It has been mentioned that the highly suitable temperature function is Berthelot-Hood temperature function [4, 5]. As it can be seen in Tab. 3, the values of IPs obtained for 50 °C using two temperature functions are very different. For example, the IP of H2TA26N calculated using the Eq. (6) is approximately 180 times stable than the IP calculated from Eq. (7). While the values for 200 °C calculated using Eqs. (6)-(7) gave very similar results.

CONCLUSION

In determining the thermooxidative stability of organic materials, it has been found that H2TA26N is the most stable. Its stability is about 3 to 5 years. However, this finding only applies to 50 °C. At higher temperatures, the stability of this material as well as the other samples decreases significantly. Since the presence of oxygen in a vacuum with an inert nitrogen atmosphere in which these organic materials should be deposited on the surface of the substrate cannot be excluded with certainty, it can be concluded that these organic materials are not suitable for such use. The structure of the samples, in particular hexyl radicals, may also have a significant effect on the stability of the samples. The extrapolation of the accelerated thermooxidative tests, based on the temperature functions given by Eqs. (3)-(4) was also tested. It has been found that the extrapolation from high-temperature data to lower temperature based on the Arrhenius temperature function very

often leads to the estimations of unrealistically long durability. The best estimations of durability corresponding most with experience are obtained for the extrapolation based on the temperature function given by Eq. (4).

Financial support from the Slovak Research and Development Agency (APVV-15-0124) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] Wang CH., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D.: Chem. Rev. 112 (2012) 2208.
- [2] Meng Q., Gao J., Li R., Jiang L., Wang C., Zhao H., Liu C., Li H., Hu W.: J. Mater. Chem. 19 (2009) 1477.
- [3] Lu K., Di C., Xi H., Liu Y., Yu G., Qiu W., Zhang H., Gao X., Liu Y., Qi T., Du C., Zhu D.: J. Mater. Chem. 18 (2008) 3426.
- [4] Šimon P.: J. Therm. Anal. Cal. 84 (2006) 263.
- [5] Šimon P.: J. Therm. Anal. Cal. 79 (2005) 703.
- [6] Šimon P.: J. Therm. Anal. Cal. 82 (2005) 651.
- [7] Šimon P.: J. Therm. Anal. Cal., 76 (2004) 123.
- [8] Flynn J.H.: Thermochim. Acta 300 (1997) 83.

PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ

MĚŘENÍ POVRCHOVÉ SAMODIFÚZE A VSKOZITY V AMORFNÍCH CHALKOGENIDECH

Jaroslav BARTÁK

*Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita
Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR
e-mail: jaroslav.bartak@upce.cz*

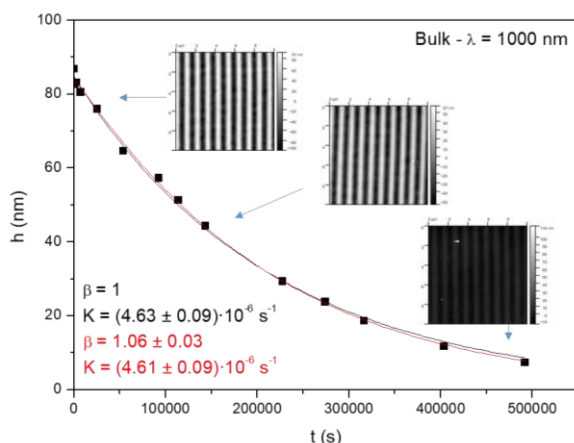
V posledních letech jsou chalkogenidová skla a tenké vrstvy díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem využívány v celé řadě praktických aplikací (aktivní komponenty pro infračervenou optiku, zesilovače a optická vlákna pro přenos informací, záznamová media pro uchování dat, atd.) [1, 2].

Studium fyzikálních a termických vlastností v chalkogenidových materiálech je pak důležité nejen pro přípravu a zpracování těchto materiálů, ale také pro jejich následné využití. Jednou z nejdůležitějších vlastností v amorfních materiálech je mobilita strukturních jednotek, jež ovlivňuje celou řadu procesů probíhajících ve sklotvorných materiálech, jako je např. spékání, strukturní relaxace nebo tvorba a následný růst krystalů. Mobilita strukturních jednotek může být vyjádřena pomocí samodifúze, či viskozity. Tato data jsou pak hojně využívána k popisu nukleace a růstu krystalů v podchlazených sklotvorných taveninách, kdy kinetická část (u_{kin}) rychlosti růstu (u) je vzhledem k neznalosti difúzního koeficientu (D) nahrazena pomocí viskozity (η):

$$u_{\text{kin}}(T) \propto D(T) \propto \eta(T)^{-\xi} \quad (1)$$

Parametr ξ [3] upravuje vztah mezi difuzivitou (D) a viskozitou (η), která je většinou nahrazována pomocí Stokes-Einsteinova vztahu [4], jež ale ve spoustě sklotvorných materiálech není plně platný.

Měření viskozity v chalkogenidových sklotvorných materiálech lze v objemových vzorcích provádět různými experimentálními technikami, a to v širokém rozmezí teplot v oblastech skla (penetrační metoda), podchlazené taveniny (penetrační metoda, metoda transversálního toku, prodlužování vláken, tříbodový ohyb) i taveniny (rotační viskozimetrie, oscilační a kapilární metody) [5-9]. Problematictější měření skýtá stanovení viskozitního chování v tenkých vrstvách. Prvním měřením viskozity v tenké vrstvě amorfního selenu se zabýval Stephens [10], který připravil relativně „tlustou“ (100 μm) tenkou vrstvu a její viskozitu zkoumal metodou tahu. Dalšími možnostmi studia viskozit v tenkých vrstvách je využití nanoindentace [11, 12] a měřením roztékání mikro- a nanostruktur vtlačených do povrchu tenkých vrstev [13, 14]. Výhodou studia „roztékání“ těchto struktur do povrchu tenkých vrstev, či objemových vzorků, je, že správným nastavením experimentálních podmínek lze získat také informaci o povrchové samodifúzi. Tato měření jsou založena na vtlačení příslušné struktury do povrchu amorfní látky a následném studiu změny profilu této struktury vlivem ohřevu dané látky, kdy vlivem pohybu strukturních jednotek amorfní látky dochází k tzv. „roztékání“ příslušné struktury a zarovnání povrchu, což je většinou studováno pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). V následujícím textu budou rozebrána měření samodifúze a viskozitního toku vtlačáním periodické mřížky a nano-děr do povrchu amorfní látky.



Obr. 1: Časová změna amplitudy mřížky o periodě $\lambda = 1000$ nm vtlačené do povrchu objemového vzorku amorfního selenu během temperace při teplotě 35 °C

V obrázku 1 je ukázáno měření roztékání periodické mřížky do povrchu amorfního selenu. Závislost amplitudy mřížky (h) na době temperace (t) lze vyjádřit jako [13]:

$$h = h_0 \cdot \exp \left[-(K \cdot t)^\beta \right] \quad (2)$$

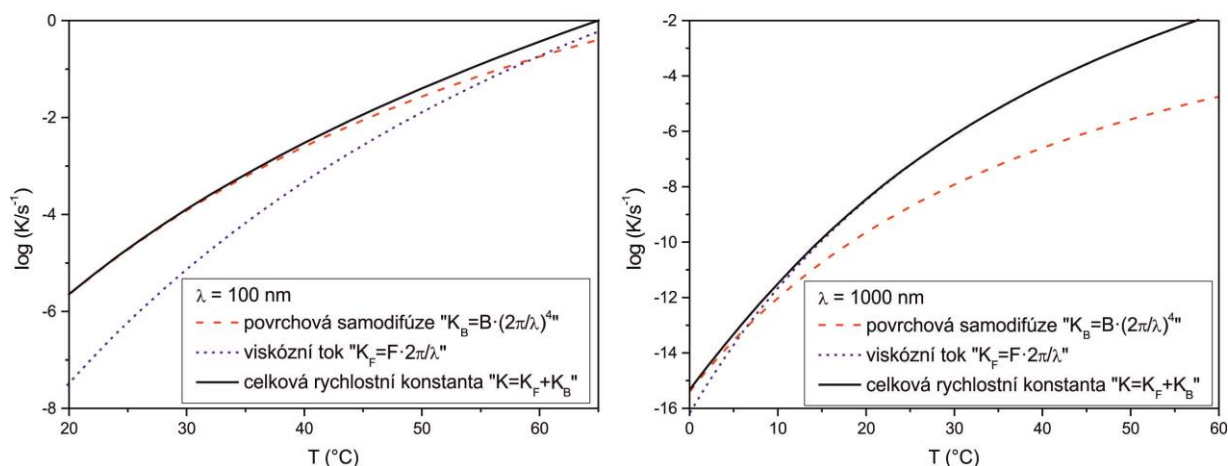
kde h_0 je počáteční amplituda vtlačené mřížky, K je rychlostní konstanta „roztékání“ mřížky a β je koeficient upravující exponenciální závislost, který je blízký 1. Za předpokladu, že roztékání povrchové mřížky je způsobeno pouze vlivem viskózního toku, povrchové samodifúze a povrchového napětí daného materiálu (σ), lze rychlostní konstantu K vyjádřit [13]:

$$K = F \cdot \frac{2\pi}{\lambda} + B \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \quad (3)$$

kde koeficient F odpovídá roztékání mřížky vlivem viskózního toku a koeficient B odpovídá povrchové samodifúzi:

$$F = \frac{\sigma}{2\eta} \quad B = \frac{D_s \cdot \sigma \cdot \Omega^{4/3}}{k \cdot T} \quad (4)$$

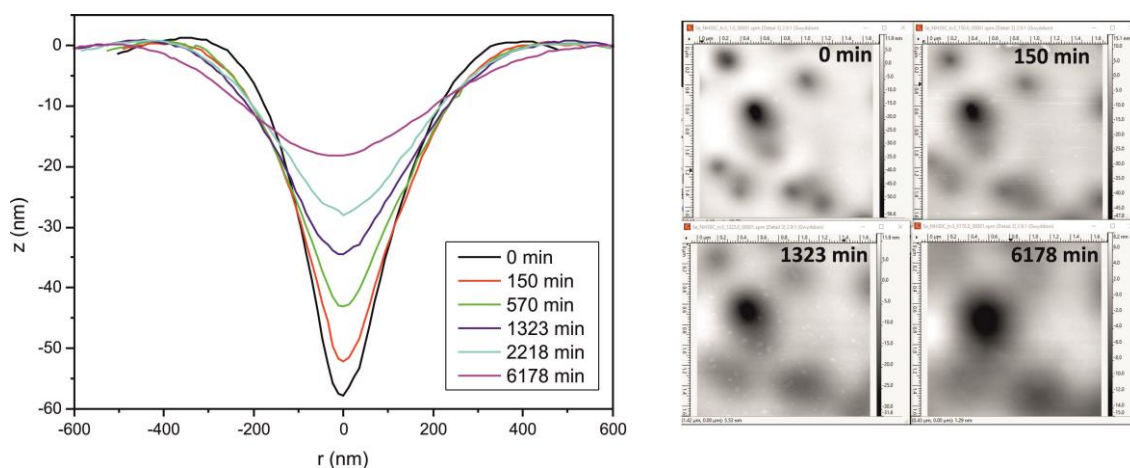
k odpovídá Boltzmannově konstantě, T teplotě a Ω molárnímu objemu studovaného materiálu a D_s je koeficient povrchové samodifúze.



Obr. 2: Vliv periody vtlačené mřížky na rychlostní konstantu roztékání mřížky upřednostněním samodifúze nebo viskózního toku

Jak je patrné z rovnice 3 obrázku 2, změnou velikosti periody (λ) vtačené mřížky lze jeden z dějů (viskózní tok, samodifúze) upřednostnit. Snížením periody vtačované mřížky lze při stejných teplotách upřednostnit samodifúzi a zároveň urychlit roztékání dané mřížky v povrchu zkoumaného amorfního materiálu. Nicméně, tvorba a vtačování mřížek s malou periodou je velmi obtížná.

Další možností, jak studovat viskózní chování a samodifúzi na povrchu amorfních vzorků, je vtačení malého „důlku“ s průměrem do 500 nm do povrchu studovaného vzorku. Tyto tzv. nanodíry lze pak opět charakterizovat pomocí AFM a studovat jejich zaplňováním vlivem pohybu strukturních jednotek na povrchu studovaného materiálu. Příklad takové studie je ukázán v obrázku 3, kde do povrchu amorfního selenu byly vtačeny díry o průměru 200 – 500 nm a při různých teplotách bylo studováno jejich zaplňování.



Obr. 3: Zaplňování nanoděr v povrchu amorfního selenu při 30 °C. Vlevo je ukázán vývoj profilu dané díry v závislosti na době temperace. Vpravo jsou ukázány jednotlivé AFM skeny v různých časech.

Časový vývoj profilů nanoděr získaných během jejich zaplňování lze pak obdobně jako výše u roztékání vtačených mřížek popsat dvěma modely, jež jsou založeny na viskózním toku (rovnice 5) nebo na povrchové samodifúzi (rovnice 6) [13]:

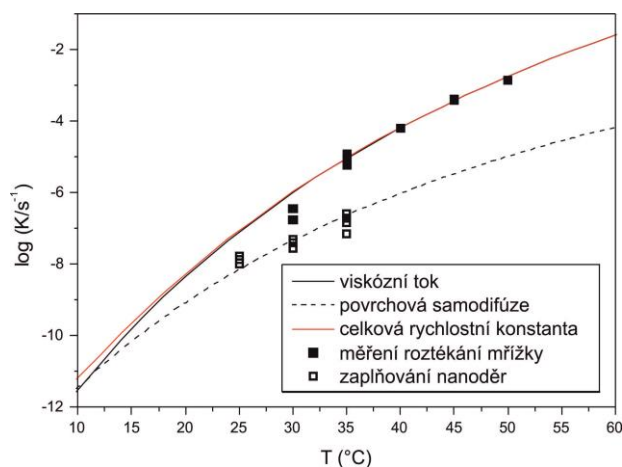
$$z(r,t) = \frac{a}{2\pi(Ft)^2 \left[1 + \left(\frac{r}{Ft} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (5)$$

$$z(r,t) = \frac{a}{8\pi(Bt)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2^{2n}(n!)^2} \left(\frac{r}{(Bt)^{1/4}} \right)^{2n} \quad (6)$$

kde parametr z odpovídá hloubce nanodíry, a je její objem na počátku měření, r je vzdálenost od středu, t je čas a parametry F a B lze vyjádřit stejně, jako je uvedeno v rovnici 4. Analýza dat, jako jsou ukázány v obrázku 3, je poměrně složitá a časově náročná, nicméně vede ke zjištění koeficientu povrchové samodifúze, což by mohlo pomoci ve studiu procesů probíhajících na površích amorfních materiálů.

Prezentovaný příspěvek bude zaměřen na studium povrchové samodifúze a viskozity v povrchu objemových vzorků a tenkých vrstvách amorfního selenu. Kombinací měření roztékání vtačených mřížek a zaplňování nanoděr vtačených do povrchu amorfních vzorku selenu byly nalezeny viskozitní data a koeficienty povrchové samodifúze při

různých teplotách v blízkosti teploty skelného přechodu selenu. Kombinace těchto dat je ukázána v obrázku 4.



Obr. 4: Kombinace dat získaných viskozit a koeficientů povrchové samodifúze přepočtené na rychlostní konstantu roztékání mřížky s $\lambda = 729$ nm pomocí rovnic 3 a 4

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektů CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_027/0008008 a LM2015082.

LITERATURA

- [1] Mehta N.: Journal of Scientific & Industrial Research 65 (2006) 777.
- [2] Adam J.L., Zhang X.: Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Elsevier Science 2014.
- [3] Ediger M.D., et al.: Journal of Chemical Physics 128 (2008) 034709-1.
- [4] Gutzow I.S., Schmelzer J.W.P.: The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization. Springer Berlin Heidelberg 2013.
- [5] Bartak J., et al.: Journal of Non-Crystalline Solids 511 (2019) 100.
- [6] Košťál P., et al.: Journal of Non-Crystalline Solids 480 (2018) 118.
- [7] Košťál P., Málek J.: Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2803.
- [8] Gruner S., Hoyer W.: Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 629.
- [9] Košťál P., et al.: International Materials Reviews (2019) 1.
- [10] Stephens R.B.: Journal of Applied Physics 49 (1978) 5855.
- [11] Dub S.N., Trunov M.L.: Journal of Physics D-Applied Physics 41 (2008) 6.
- [12] Trunov M.L., et al.: Technical Physics 52 (2007) 1298.
- [13] Mullins W.W.: Journal of Applied Physics 30 (1959) 77.
- [14] Molnar S., et al.: Materials Letters 228 (2018) 384.

VYUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PRO STUDIUM PEROVSKITŮ

$\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$

Jan HROCH, Žaneta DOHNALOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita
Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika,
e-mail: jan.hroch@student.upce.cz*

ÚVOD

Perovskity jsou směsné oxidy, které lze popsat obecným vzorcem ABX_3 . Kationty jsou označeny A, B a liší se iontovým poloměrem. Kationt A je větší než kation B [1]. Písmenem X je označován aniont, nejčastěji se jedná o kyslík, ale mohou to být i halogenidy [2]. Podle valence kationtů lze kyslíkaté perovskity rozdělit do těchto skupin:

- Kationty A a B mají stejnou valenci – například $\text{La}^{+\text{III}}\text{Fe}^{+\text{III}}\text{O}_3$;
- Kationt $\text{A}^{+\text{II}}$ a kationt $\text{B}^{+\text{IV}}$ – například $\text{Sr}^{+\text{II}}\text{Sn}^{+\text{IV}}\text{O}_3$;
- Kationt $\text{A}^{+\text{I}}$ a kationt $\text{B}^{+\text{V}}$ – například $\text{K}^{+\text{I}}\text{Nb}^{+\text{V}}\text{O}_3$ [3].

Perovskitové sloučeniny mají vynikající termické, chemické, optické, magnetické, fotoluminiscenční a katalytické vlastnosti, proto nachází široké uplatnění v průmyslu (příkladem lze uvést: výrobu vysokoteplotních čidel, solárních článků a tzv. cool pigmentů) [4-6]. Cool pigmenty jsou v dnešní době zajímavým tématem, jedná se o pigmenty, které mají vysokou odrazivost v blízké infračervené oblasti. Použitím těchto pigmentů na fasády a střechy budov nedochází k výraznému zvyšování teplot [7].

Cílem této práce bylo zjistit teplotní rozsah vzniku perovskitové fáze $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$, popsat chemické a fázové složení připravených pigmentů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Perovskitové pigmenty $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ byly připraveny klasickou keramickou metodou. Pro přípravu pigmentů byly použity dvě reakční směsi, které obsahovaly buď MnCO_3 jako výchozí sloučeninu nebo MnO_2 , dále SnO_2 a SrCO_3 .

Výchozí suroviny byly naváženy ve stechiometrickém poměru a homogenizovány v porcelánové třecí misce po dobu 10 minut. Po zhomogenizování byly reakční směsi převedeny do korundových kelímků a vypáleny v elektrické odporové peci při teplotách 1200, 1300, 1400 a 1500 °C po dobu 4 hodin (s růstem ohřevu 10 °C/min).

Připravené práškové materiály byly charakterizovány fázovou analýzou s využitím difraktometru Rigaku (Miniflex 600, Japonsko). Použitý difraktometr disponoval Cu anodou a vysokorychlostním polovodičovým detektorem s označením D/TeX Ultra. Měření probíhalo v úhlu 2θ 10 – 80°. U připravených perovskitů byly zkoumány elektronové stavy a vazebné energie za pomoci rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) Scienta – Omicron (ESCA 2SR, Německo). Měření bylo provedeno ve vakuu pod $1 \cdot 10^{-9}$ mBar a s použitím monochromatického rentgenového záření (Al $K\alpha$, 1486,6 eV). Reakční směsi byly podrobeny simultánní termické analýze DTA/TG na přístroji Netzsch (STA 449C Jupiter, Německo). Měření bylo realizováno v rozmezí teplot 30 – 1300 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min a pod inertní argonovou atmosférou.

VÝSLEDKY A DISKUZE

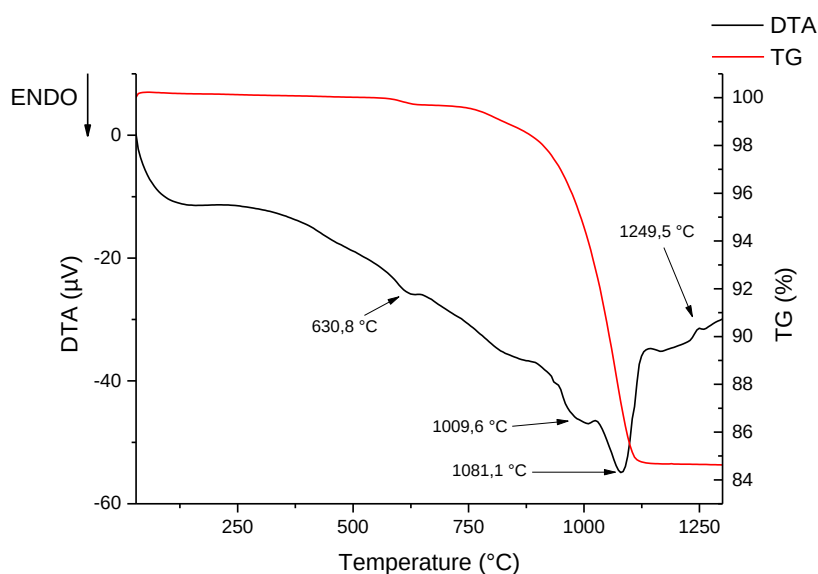
Fázová složení perovskitů připravených ze dvou reakčních směsí jsou zobrazena v tabulce 1 a 2. Z tabulek je patrné, že teplota kalcinace a výchozí suroviny nemají vliv na fázové složení $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$. U všech pigmentů je nalezena stejná fáze SrSnO_3 , která je označena v databázi číslem 01-070-4389. Z fázového složení lze usoudit, že dochází k zabudování manganových iontů do krystalové struktury.

Tab. 1: Fázové složení pro perovskit připravený z MnO_2

Teplota kalcinace [°C]	Zjištěná fáze	Struktura	JCPDS číslo
1200	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1300	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1400	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1500	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389

Tab. 2: Fázové složení pro perovskit připravený z MnCO_3

Teplota kalcinace [°C]	Zjištěná fáze	Struktura	JCPDS číslo
1200	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1300	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1400	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389
1500	SrSnO_3	Kosočtverečná	01-070-4389



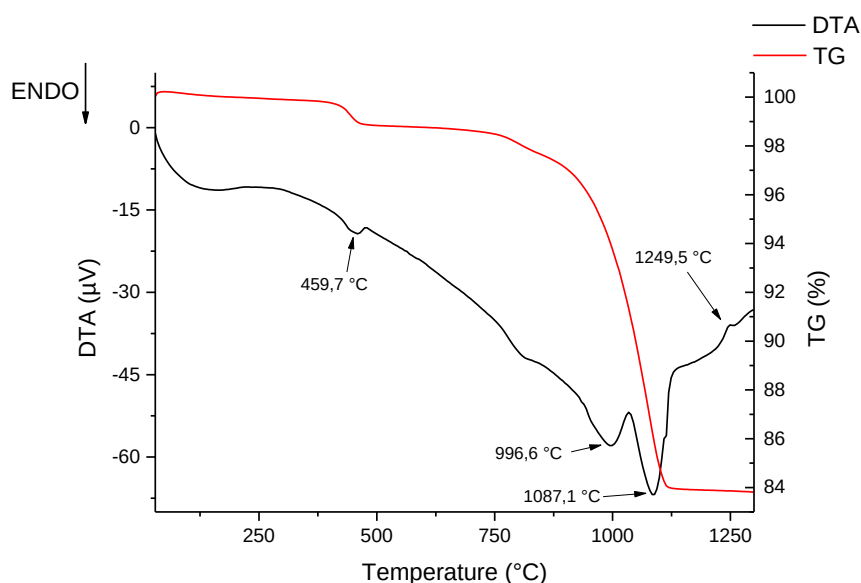
Obr. 1: TG a DTA křivky reakční směsi pro syntézu $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ (MnO_2)

Na obrázku 1 je zobrazen záznam měření DTA/TG reakční směsi, kde je použit MnO_2 . První hmotnostní úbytek se objevuje v rozmezí teplot 570 – 680 °C, na DTA křivce je doprovázen endotermním píkem s minimem 631 °C. Tento úbytek je spojen s rozkladem MnO_2 na Mn_2O_3 a O_2 [8]. Výrazný úbytek hmotnosti je zaznamenán v teplotním rozsahu 760 – 1200 °C. Tento úbytek hmotnosti je na DTA křivce doprovázen dvěma endotermními píky. První endotermní pík s minimem 1010 °C odpovídá změně krystalové struktury α – SrCO_3 na β – SrCO_3 . Druhý endotermní pík lze přiřadit k samotnému rozkladu SrCO_3 s minimem 1081 °C [10]. Posledním efektem na DTA křivce je exotermní

pík s maximem 1250 °C, který odpovídá vzniku perovskitu. Celkový úbytek hmotnosti byl -15,3 hm. %.

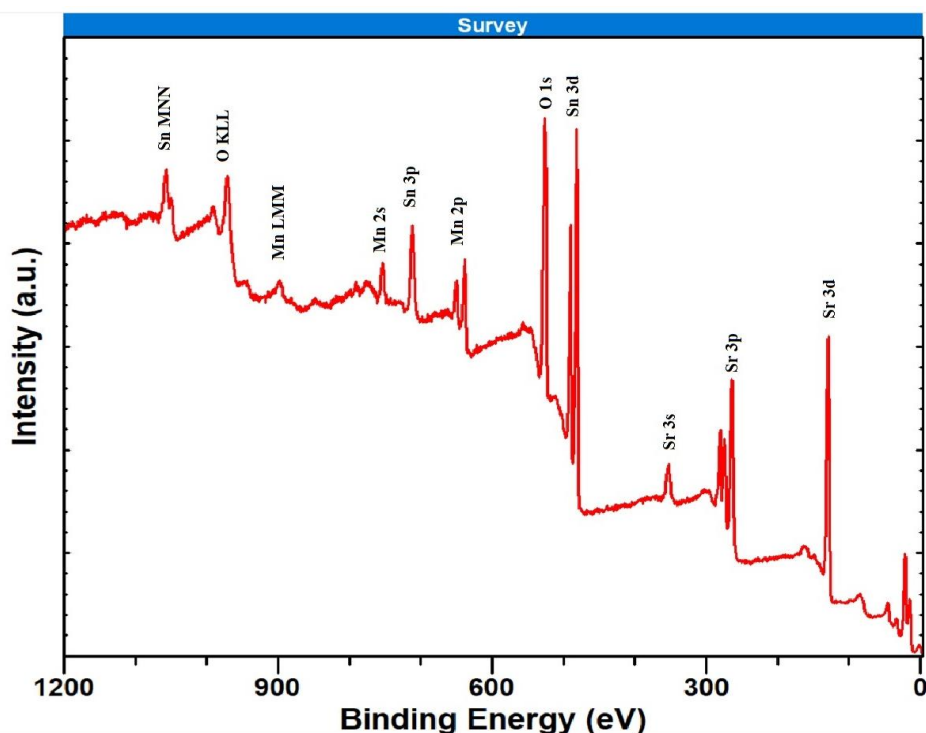
Na obrázku 2 je uveden záznam měření reakční směsi, která byla připravena s MnCO_3 . První změna hmotnosti je v teplotním rozsahu 380 – 500 °C a na DTA křivce se projevuje endotermním píkem s minimem 460 °C a odpovídá rozkladu MnCO_3 na MnO a CO_2 [9]. Další úbytek hmotnosti je výraznější v rozmezí teplot 750 – 1200 °C. Na DTA křivce se objevují dva endotermní píky. První pík s minimem 997 °C odpovídá změně struktury SrCO_3 . Druhý endotermní pík je spojen s rozkladem SrCO_3 s minimem při teplotě 1087 °C. Poslední efekt souvisí se vznikem perovskitu s maximem 1250 °C. Celkový hmotnostní úbytek je -16,2 hm. %.

Z uvedených záznamů je tak zřejmé, že pro tvorbu perovskitových sloučenin je nezbytné realizovat jejich kalcinaci nad 1250 °C.



Obr. 2: TG a DTA křivky reakční směsi pro syntézu $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ (MnCO_3)

Na obrázku 3 je zobrazeno XPS spektrum pro perovskit, který byl kalcinován při teplotě 1200 °C a pro reakční směs složenou s MnO_2 . Z obrázku je patrné, že jsou zjištěny Augerovy elektrony a vazebné energie pro cín (MNN, $1057,9 \pm 0,3$ eV), kyslík (KLL, $983,5 \pm 0,3$ eV) a mangan (LMM, $904,7 \pm 0,3$ eV). Dále jsou nalezeny základní linie prvků a jejich vazebné energie, pro Sn 3d s vazebnou energií $484,6 \pm 0,3$ eV, Mn 2p s vazebnou energií $641,1 \pm 0,3$ eV, Sr 3p s $280,0 \pm 0,3$ eV a pro kyslík O 1s $531,6 \pm 0,3$ eV.



Obr. 3: XPS spektrum perovskitu po vypálení na teplotu 1200 °C pro reakční směs s MnO₂

ZÁVĚR

Výzkum práce byl zaměřen na přípravu a charakterizaci perovskitových pigmentů SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O₃. Připravené práškové pigmenty byly hodnoceny z hlediska fázového složení a chemického stavu. Reakční směsi byly podrobeny termické analýze pro zjištění dějů během kalcinace. Byly identifikovány jednotlivé fáze v reakčních směsích a také požadovaný perovskit, kdy k získání této fáze jsou nezbytné teploty nad 1250 °C.

Tato práce vznikla za podpory IGA Univerzity Pardubice SGS_2019_004.

LITERATURA

- [1] Bannikov V.V., Shein R.I., Kozhevnikov L.V., Ivanovskii L.A.: J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 936.
- [2] Oh H.J., Kim H.J., Jeong H.J., Chang H.S.: Curr. Appl. Phys. 18 (2018) 1225.
- [3] Mitchell H.R., Welch D.M., Chakhmouradian R.A.: Mineral. Mag. 81 (2017) 411.
- [4] Zhang F.W., Tang J., Ye J.: Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 174.
- [5] Li Y., Zhang H., Guo B., Wei M.: Electrochim. Acta 70 (2012) 313.
- [6] Lu L., Ni S., Liu G., Xu X.: Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 23539.
- [7] Uemoto L.K., Sato N.M.N., John M.V.: Energ. Buildings 42 (2010) 17.
- [8] Kim H.S., Kim J.S., Oh M.S.: Chem. Mater. 11 (1999) 557.
- [9] Pinc J., Jankovský O., Bartůňek V.: Chem. Pap. 71 (2017) 1031.
- [10] Bera J., Rout K.S.: Mater. Res. Bull. 40 (2015) 1187.

STUDIUM INTERAKCÍ HYALURONAN-AMINOKYSELINY

Adam JUGL, Miloslav PEKAŘ

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně,
Purkyňova 118, 61200 Brno, ČR,
e-mail: xcjugl@fch.vut.cz*

ABSTRAKT

Tento článek se zaměřuje na využití izotermální titrační kalorimetrie (ITC) ke studiu interakcí mezi záporně nabitým polysacharidem hyaluronanem a kladně nabitými aminokyselinami.

Byly zkoumány interakce mezi hyaluronanem (9 kDa až 1540 kDa) a oligomery argininu v oligomerní hydrochloridové formě. Roztoky oligomerů byly titrovány do roztoků hyaluronanu ve vodě.

Bylo zjištěno, že molekulová hmotnost oligomerního argininu hraje významnou roli při interakci s hyaluronanem. Naopak molekulová hmotnost hyaluronanu ovlivňuje interakce pouze mírně.

Pokud je délka oligomeru příliš krátká, k elektrostatickým interakcím s hyaluronanem nedochází, interakce byly pozorovány až od deseti, resp. dvanácti oligomerních jednotek argininu.

ÚVOD

Hyaluronan je dobře známý, tělu vlastní, za fyziologických podmínek negativně nabitý polysacharid, který je zkoumán zejména pro své možné využití v cílené distribuci léčiv, zejména těch protirakovinných [1]. Naopak kladně nabitě oligomery aminokyselin, jako je polyarginin se skládají z tělu vlastních aminokyselin a jejich molekuly jsou podobné molekulám peptidů, které jsou v těle snadno degradovatelné. Bylo potvrzeno, že díky elektrostatickým silám dochází k tvorbě nanočástic, pokud jsou polymery smíchány [2, 3]. Cílem práce bylo detailněji prozkoumat vliv molekulové hmotnosti oligomeru argininu na interakce ve vodných roztocích s pomocí ITC.

MATERIÁLY A METODY

Molekulové hmotnosti hyaluronanu použitého pro experimenty jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 1) a oligomery argininu v hydrochloridové formě jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 2)

Tab. 1: Použité molekulové hmotnosti hyaluronanu

Mw (*) kDa	Výrobce
9	Contipro Group
109	
137	
310	
680	
1540	

Mw (*) je molekulová hmotnost získaná pomocí HPLC/SEC-MALS analýzy provedenou výrobcem.

Tab. 2: Použité oligomery argininu

Počet monomerů	Výrobce	Zkratka v textu
2	Vidia s.r.o. (ČR)	2 Arg.HCl
4		4 Arg.HCl
8		8 Arg.HCl
10	Chempeptide limited (China)	10 Arg.HCl
12		12 Arg.HCl

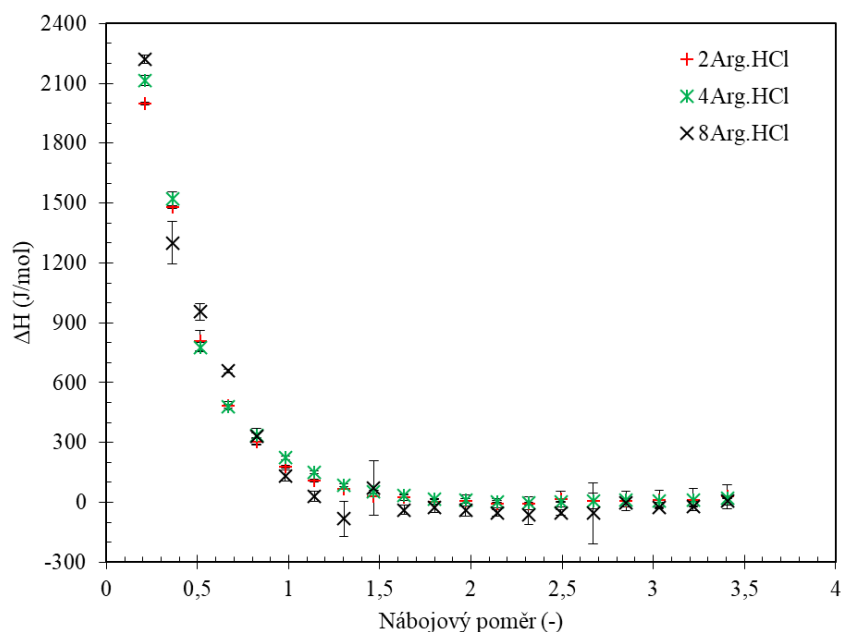
Všechny roztoky byly připravovány v ultračisté deionizované vodě (Purelab Flex, ELGA). Roztoky hyaluronanu byly připravovány pomocí rozpouštění hyaluronanu, tak aby koncentrace monomerních jednotek hyaluronanu byla 2,4919 mM. Roztoky oligomerů argininu byly připravovány rozpouštěním oligomerů tak, aby koncentrace monomerních jednotek byla vždy 30 mM. Předpokladem je jeden náboj na monomerní jednotku hyaluronanu stejně jako na monomerní jednotku oligomeru.

Pro zkoumání interakcí mezi hyaluronanem a oligomery argininu byly titrovány roztoky oligomerů argininu do roztoků hyaluronanu a pomocí ITC byly zaznamenávány přijatá nebo uvolněná tepla a následně určovány termodynamické vazebné parametry. První přídavek s menším objemem nebyl do vyhodnocování výsledků zahrnut. Ředící tepla byla od titrace na začátku vyhodnocování odečtena metodou „bod od bodu“. Všechny experimenty byly prováděny při 25 °C. Každá z titrací byla opakována třikrát, včetně titrací stanovujících rozpouštěcí tepla. K analýze dat byl využit software MicroCal PEAQ-ITC Analysis Software.

VYHODNOCENÍ DAT A DISKUSE

Při titracích nejkratších řetězců argininu (2 Arg.HCl, 4 Arg.HCl a 8 Arg.HCl) do roztoků hyaluronanu bylo zjištěno, že provedené titrace jsou endotermní, s každým přídavkem se velikost reakčního tepla snižuje a ani při úpravách koncentrací jednotlivých roztoků nebylo možné dosáhnout jiného titračního profilu, než jaký ukazují data v grafu na obrázku (Obr. 1) pro vysokomolekulární hyaluronan. Stejně titrační profily byly obdrženy i pro nízkomolekulární hyaluronan 9 kDa, data nejsou uvedena.

Změna reakční entalpie byla vypočítána jako rozdíl mezi maximálním a minimálním produkovaným teplem během titrace [4]. Vzhledem k nemožnosti proložit získaná data modelem vazného místa, nebyly vyhodnoceny ostatní parametry reakce.



Obr. 1: Graf zobrazující velikosti změn entalpie během jednotlivých přidavků v průběhu titrace oligomerů argininu do roztoku hyaluronanu o molekulové hmotnosti 1540 kDa

Tab. 3: Velikost změny reakční entalpie pro jednotlivé studované systémy

	ΔH (J/mol)	Směrodatná odchylka ΔH (J/mol)
2 Arg.HCl + Hya 9 kDa	1529	59
2 Arg.HCl + Hya 1540 kDa	2064	36
4 Arg.HCl + Hya 9 kDa	1715	26
4 Arg.HCl + Hya 1540 kDa	2224	42
8 Arg.HCl + Hya 9 kDa	1808	32
8 Arg.HCl + Hya 1540 kDa	2234	72

Z dat uvedených v tabulce (Tab. 3) je patrné, že molekulová hmotnost hyaluronanu hraje významnou roli, pokud jde o velikost změny reakční entalpie v průběhu titrace.

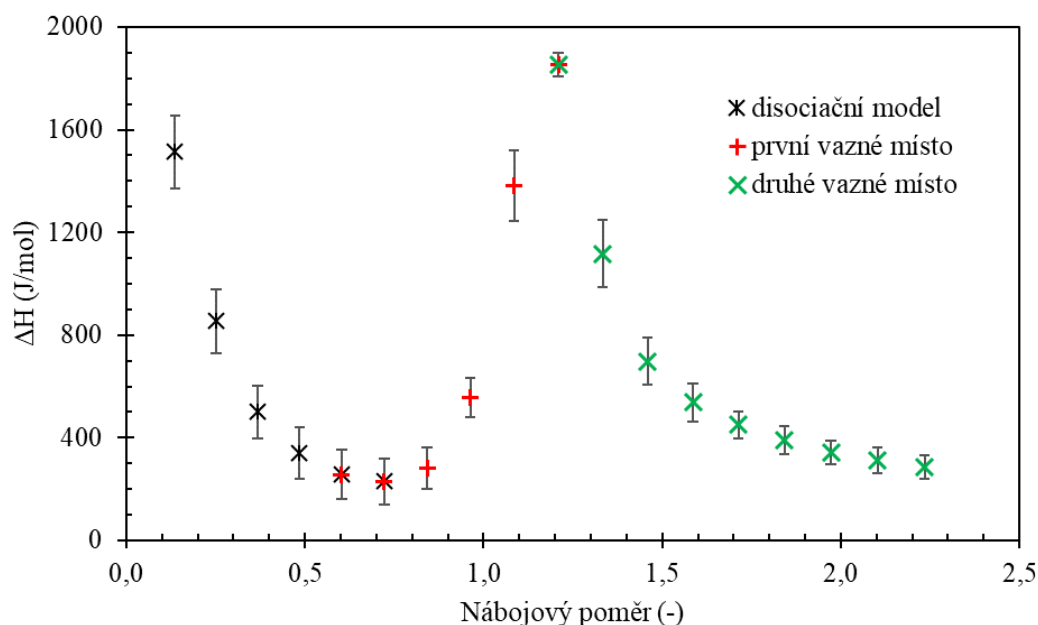
V případě titrací dekameru do roztoků hyaluronanu byly použity molekulové hmotnosti hyaluronanu 9, 109, 310 a 1540 kDa. U všech prováděných titrací dekameru argininu bylo zjištěno, že izotermy obsahují 2 nebo více vazných modelů. Nejlépe je tako skutečnost patrná na hyaluronanu o molekulové hmotnosti 9 kDa. Data jsou zobrazena v grafu na obrázku (Obr. 2). Izoterma je v tomto případě rozdělena na 3 datové řady, tak aby odpovídaly jednotlivým modelům vazných míst. Během prvních přidavků do nábojového poměru přibližně 0,7 odpovídají data disociačnímu modelu, do nábojového poměru 1,2 data odpovídají modelu prvního vazného místa, od tohoto poměru pak modelu druhého vazného místa. Pro vyhodnocení byly pro obě místa použity modely jednoho vazného místa „One Set of Sites“.

Z jednotlivých modelů vazných míst byly vypsány nejdůležitější parametry. Data jsou shrnuta v tabulce (Tab. 4).

Zatímco model prvního vazného místa je pozorovatelný pouze v případě molekulových hmotností hyaluronanu 9 a 130 kDa. S rostoucí molekulovou hmotností hyaluronanu dochází k přechodu modelu disociace rovnou v model druhého vazného místa. Tento trend byl pozorován od molekulové hmotnosti hyaluronanu 310 kDa.

Model druhého vazného místa je pozorovatelný u všech molekulových hmotností. Jeho stechiometrie odpovídá nábojovému poměru přibližně 1. Změna reakční entalpie je kladná. Disociační konstanta má s rostoucí molekulovou hmotností hyaluronanu klesající charakter.

Pro všechny modely vazných míst platí nezávisle na molekulové hmotnosti hyaluronanu, že k velikosti změny Gibbsovy volné energie přispívá zejména entropický příspěvek $-T\Delta S$, který ukazuje na přítomnost elektrostatických interakcí. Naopak změna reakční entalpie hraje minoritní roli. Pro model prvního vazného místa je změna reakční entalpie ve všech případech záporná, jak ukazují data v tabulce (Tab. 4). To by mohlo v malé míře ukazovat na přítomnost vodíkových můstků nebo Wan der Waalových sil. Naopak model odpovídající druhému vaznému místu má změnu reakční entalpie kladnou (Tab. 4), s rostoucí molekulovou hmotností hyaluronanu zvětšující se. S ohledem na přítomnost elektrostatických interakcí mezi hyaluronanem a dekamerem argininu můžeme v tomto případě uvažovat především na uvolnění hydratační vody. To je možné díky vytvoření společného hydratačního obalu molekul, který ve výsledku vede ke snížení celkového objemu hydratační vody.



Obr. 2: Graf zobrazující velikosti změn entalpie během jednotlivých přidavků v průběhu titrace 10 Arg.HCl do roztoku hyaluronanu o molekulové hmotnosti 9 kDa. V grafu jsou rozlišeny jednotlivé modely vazných míst.

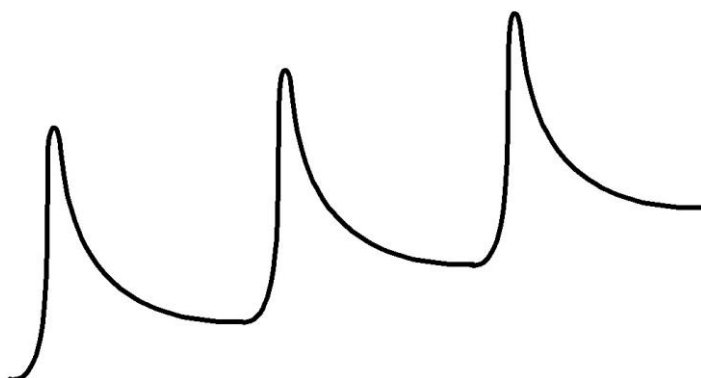
Oligomery argininu obsahující 12 monomerů se zásadním způsobem liší od kratších oligomerů. S libovolnou molekulovou hmotností hyaluronanu v rozsahu 9 až 1540 kDa interagují za vzniku zákalu pro nižší molekulové hmotnosti nebo sraženiny (nad 137 kDa). Tato vlastnost nebyla pro kratší oligomery pozorována. Tvorba sraženiny je dobře vidět na samotném záznamu z kalorimetru, kde dochází ke změně tepelné kapacity systému a záznam získává typický „schodovitý“ tvar (Obr. 3).

Tab. 4: Parametry jednotlivých částí titrací 10 Arg.HCl s roztoky hyaluronanu

Vazný model	10 Arg.HCl		
	N (-)	ΔH (kJ/mol)	K_D (M)
9 kDa Hya disociace	--	$8,4 \pm 0,5$	$(5,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-4}$
9 kDa Hya první vazné místo	$0,99 \pm 0,03$	$-1,77 \pm 0,11$	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
9 kDa Hya druhé vazné místo	$1,10 \pm 0,06$	$4,3 \pm 1,1$	$(3,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
130 kDa Hya disociace	--	$4,8 \pm 1,4$	$(13 \pm 7) \cdot 10^{-4}$
130 kDa Hya první vazné místo	$0,99 \pm 0,03$	$-2,7 \pm 0,7$	$(1 \pm 0) \cdot 10^{-12}$
130 kDa Hya druhé vazné místo	$1,09 \pm 0,07$	$2,9 \pm 0,9$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
310 kDa Hya disociace	--	$8,1 \pm 3,6$	$(1,36 \pm 1,86) \cdot 10^{-3}$
310 kDa Hya druhé vazné místo	$1,14 \pm 0,03$	$6,9 \pm 1,2$	$(1,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$
1540 kDa Hya disociace	--	13 ± 5	$(1,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$
1540 kDa Hya druhé vazné místo	$1,08 \pm 0,05$	$11,7 \pm 0,8$	$(2,8 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$

U všech prováděných titrací dodekameru argininu do roztoku hyaluronanu bylo zjištěno, že všechny izotermie obsahují jeden model vazného místa. Pro vyhodnocení byly data prokládány modelem jednoho vazného místa „One Set of Sites“.

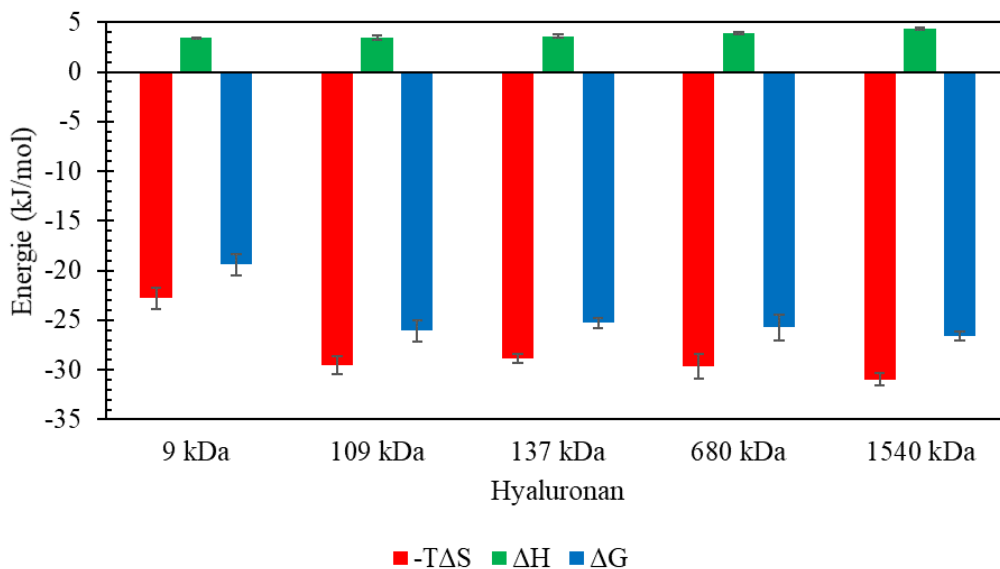
Z jednotlivých modelů vazného místa byly vypsány nejdůležitější parametry. Data jsou shrnuta v tabulce (Tab. 5).

**Obr. 3:** Tvorba sraženiny při titraci v kalorimetru znázorněná jako posun baseliny po přidávku**Tab. 5:** Vyhodnocení parametrů jednotlivých titrací pro 12 Arg.HCl

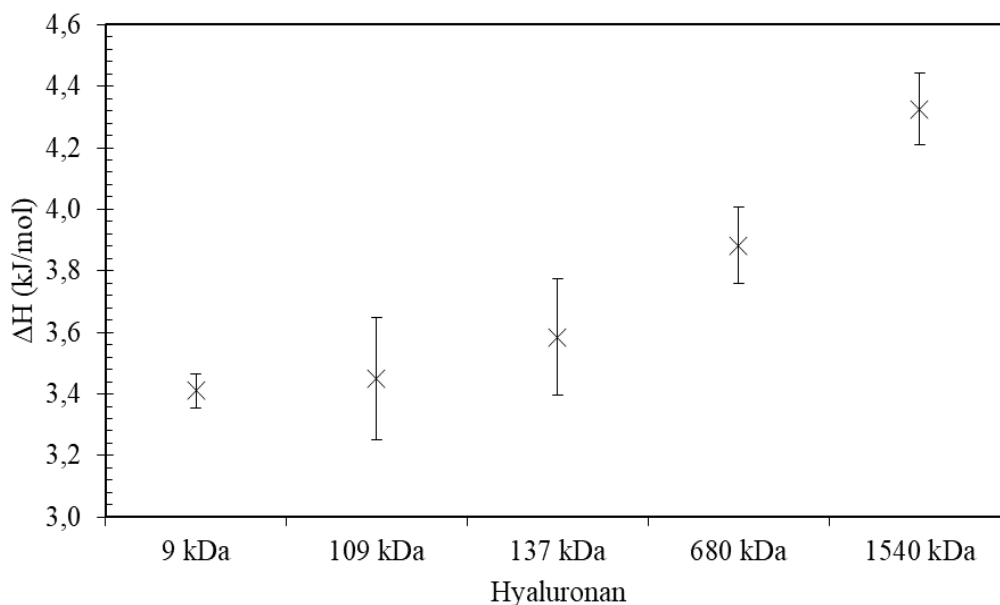
Hya Mw (kDa)	12 Arg.HCl		
	N (-)	ΔH (kJ/mol)	K_D (M)
9	$1,02 \pm 0,02$	$3,41 \pm 0,05$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
109	$0,91 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,2$	$(2,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$
137	$0,88 \pm 0,08$	$3,59 \pm 0,19$	$(39 \pm 9) \cdot 10^{-6}$
680	$0,89 \pm 0,09$	$3,88 \pm 0,12$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
1540	$0,98 \pm 0,02$	$4,33 \pm 0,12$	$(22 \pm 4) \cdot 10^{-6}$

Stechiometrie titrací pohybující se kolem 1 potvrzuje předpoklad jednoho záporného náboje na každé dicharidické jednotce hyaluronanu a jednoho kladného náboje na každém monomeru argininu.

Pro dodekamer argininu platí nezávisle na molekulové hmotnosti hyaluronanu, že k velikosti změny Gibbsovy volné energie přispívá zejména entropický příspěvek $-T\Delta S$, změna reakční entalpie je naopak ve všech případech kladná, jak ukazuje graf na obrázku (Obr. 4), s rostoucí molekulovou hmotností hyaluronanu zvětšující se (Obr. 5). To, stejně jako v případě dekameru, naznačuje uvolnění vody z hydratačního obalu.



Obr. 4: Graf zobrazující entalpický a entropický příspěvek k celkové afinitě vyjádřené jako ΔG pro model vazného místa během titrací 12 Arg.HCl do hyaluronanu o různých molekulových hmotnostech



Obr. 5: Graf zobrazující velikost změny reakční entalpie u titrací 12 Arg.HCl do roztoků hyaluronanu o různých molekulových hmotnostech

ZÁVĚR

Z dat získaných pomocí ITC můžeme tvrdit, že k interakci mezi hyaluronanem a oligomery argininu je potřeba určitá délka řetězce oligomeru argininu. V případě že máme řetězec příliš krátký, tedy méně než 8 monomerních jednotek, k interakcím pozorovatelných na ITC nedochází. V případě dekameru je průběh z počátku obdobný jako v případě kratších oligomerů, po překročení určité koncentrace však dochází k interakci mezi dekamerem a hyaluronanem. Zdá se tedy, že pro interakci je potřeba dosáhnout jisté koncentrace dekameru v roztoku, po jejímž překročení dochází k interakci mezi hyaluronanem a dekamerem. Molekulová hmotnost hyaluronanu má vliv na průběh této interakce.

V případě řetězců obsahujících 12 monomerních jednotek argininu dochází k elektrostatickým interakcím od prvního přídavku. Interakce je endotermická. a její stechiometrie je 1, to znamená že každá monomerní jednotka at' už hyaluronanu nebo argininu nese jeden náboj. Interakce je hnaná entropicky, můžeme tedy usuzovat na elektrostatické interakce, naopak entalpický příspěvek je malý, kladný a pravděpodobně ukazuje na uvolňování hydratační vody.

Určitou roli hraje v interakcích mezi oligomery argininu a hyaluronanem také molekulová hmotnost hyaluronanu. S rostoucí molekulovou hmotností hyaluronanu roste i objem hydratační vody uvolněné v důsledku interakcí, to se projevuje jako rostoucí změna entalpie reakce.

Proč je titrační profil dekameru argininu odlišný od dodekameru je předmětem dalšího výzkumu, stejně jako vliv prostředí na interakce.

LITERATURA

- [1] Almond A.: Cell. Mol. Life. Sci. 64 (2007) 1591.
- [2] Oyarzun-Ampuero F.A., Goycoolea F.M., Torres D., Alonso M.J.: Eur. J. Pharm. Biopharm. 79 (2011) 54.
- [3] Kim E., Shim G., Kim K., Kwon I.Ch., Oh Y., Shim Ch.: J. Gene. Med. 11 (2009) 791.
- [4] Núñez S., Venhorst J., Kruse Ch.G.: Drug Discov. Today 10-22 (2012) 17.

DSC – JEDNODUCHÁ A RYCHLÁ METODA PRO IDENTIFIKACI PŮVODU POLYETHYLEN TEREFTALÁTU?

Lucie KABELÍKOVÁ, Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, Jiří KUČERÍK

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR, e-mail: xckabelikova@vutbr.cz

ÚVOD

Recyklace lahví z polyethylen tereftalátu (PET) je jedním z nejživěji diskutovaných témat současnosti. Ačkoli jde ve své podstatě o velmi jednoduchý a dobře popsáný proces, existují zde názorové šedé zóny ohledně některých výrobků a jejich vhodnosti pro recyklaci, či opakovanou recyklaci.

S rozvojem výroby PET lahví se objevují stále nové výrobky, které ale nemusí být výhradně jen z ropy (obsahují například bioPET, PET-G), jsou vyrobeny z opakovaně recyklovaného PET, nebo podlehly částečné degradaci. Tyto výrobky mohou při zpracování vykazovat rozdílné vlastnosti (zvláště změnu barvy, nižší bod tání, atd.).

Metody používané v praxi nejsou vždy schopny takové vzorky od sebe rozlišit. V současné době proto chybí dostupná a rychlá metoda analýzy složení výrobků z PET, která by vedla k určení jeho vhodnosti k recyklaci, vyřízení ze vstupního materiálu při zpracování, anebo určení jeho původu. Vyvinutá metoda by měla být rychlá, spolehlivá a jednoduchá na obsluhu. Tato studie proto zkoumá možnosti využití diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) pro tyto účely [1-5].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Typy PET vzorků

Pro tuto studii bylo vybráno 43 rozdílných druhů PET kde „druhem“ je myšlen stupeň recyklace, tvar a způsob využití výrobku, a vzorky simulované degradace.

Skupina 1 obsahuje vzorek virgin PET (PET_1), se kterým se budou srovnávat vlastnosti ostatních.

Do **skupiny 2** patří produkty z PET_1 – PET lahve (PET_2-5).

Do **skupiny 3** patří recykláty z fyzikální recyklace mokrou cestou (PET_6,7). PET_7 je přirozeně degradovaný procesem mnohočetné recyklace.

Skupina 4 jsou výrobky z recyklátu – vlákno, páska (PET_8,9).

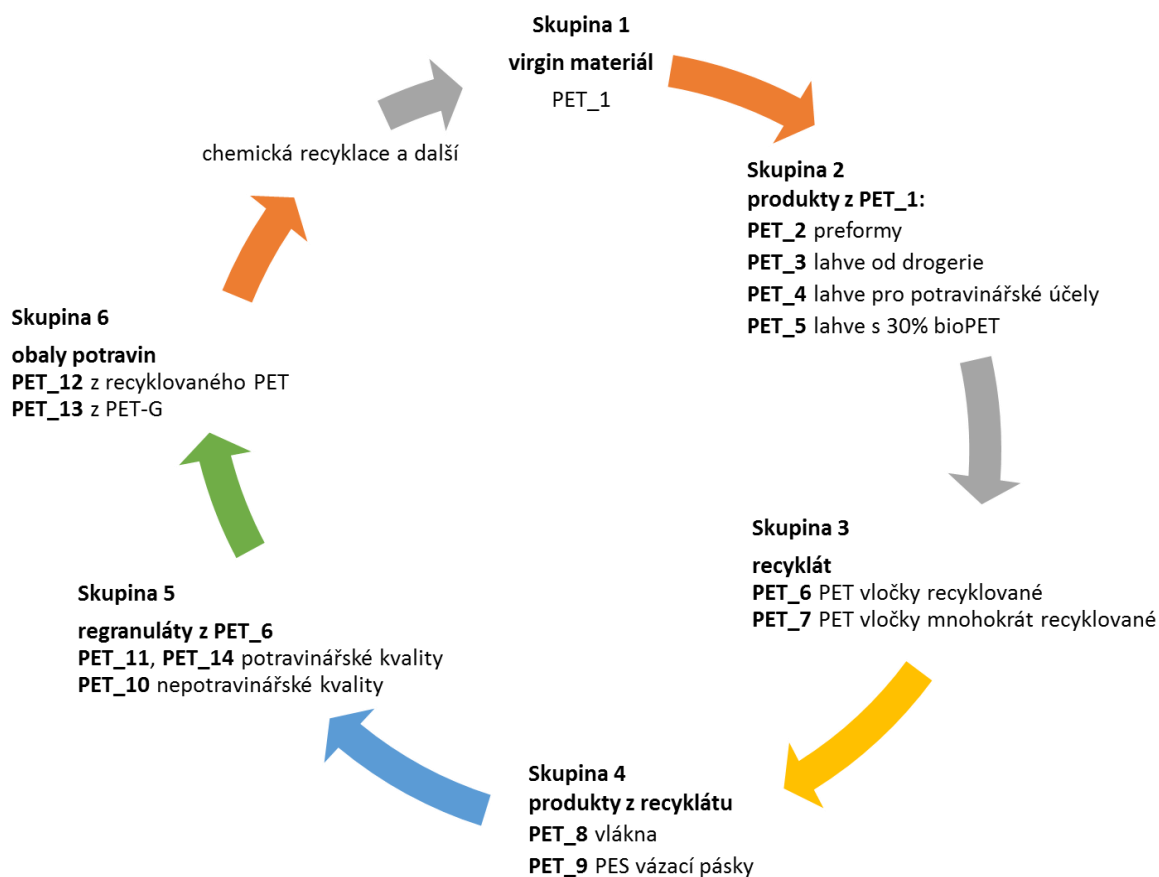
Skupina 5 obsahuje regranuláty (PET_10,11,14) vyrobené rozdílnými technologiemi a s různou čistotou finálního produktu (food grade/ non-food grade).

Skupina 6 jsou obaly potravin (PET_12,13). PET_12 je perforovaný obal na zeleninu. PET_13 je nyní již běžně používaný polyetylen tereftalát-glykol (PET-G). Díky jeho rozdílným vlastnostem, obzvláště nižší teplotě tání (PET-G 140°C, PET 260°C) je nežádoucí ve finálním produktu recyklace PET. Od PET ho vizuálně ani spektroskopicky nelze rozlišit.

Skupiny 7–9 jsou vzorky PET_1,6,10,11,14 podrobené řízené degradaci při 200°C po dobu 25, 35 a 45 hodin (označení PET_původní vzorek_doba degradace v hodinách).

Skupina 10–13 obsahuje vzorky lahví, u kterých je po zahřátí nad 200°C patrná výrazná změna barvy (příměsí/degradace). Označení B_1-14.

Schématické znázornění recyklačního cyklu skupin 1-6 na obr. 1.



Obr. 1: Recyklační kruh skupin 1-6 a jednotlivé vzorky PET dle druhu a stupně recyklace

Metoda analýzy

Tepelné vlastnosti PET byly analyzovány za pomoci diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) přístrojem TA Instrument DSC 2500 opatřeným RCS chladicí jednotkou s teplotním programem ohřev 5°C/min do 320°C a stejně rychlým chlazením na -50°C a dalším ohřevem. Byl zkoumán jak záznam prvního ohřevu, tak i druhý ohřev se stanovením všech fázových přeměn.

Jednotlivé záznamy DSC byly mezi sebou porovnány vizuálně. Pomocí programu Origin 7.5 byla provedena korelace mezi vždy dvěma parametry všech vzorků. Následně byly změřené parametry vyhodnoceny pomocí analýzy hlavních komponent (PCA), která umožňuje vizualizaci vícerozměrných dat. Byla použita hierarchická divizní analýza – Wardova metoda, která rozděluje nejpodobnější si data. Tak vzniká diagram, kdy jsou vždy nejméně podobné vzorky členěny do nového nejvzdálenějšího shluku.

Pracovní hypotéza

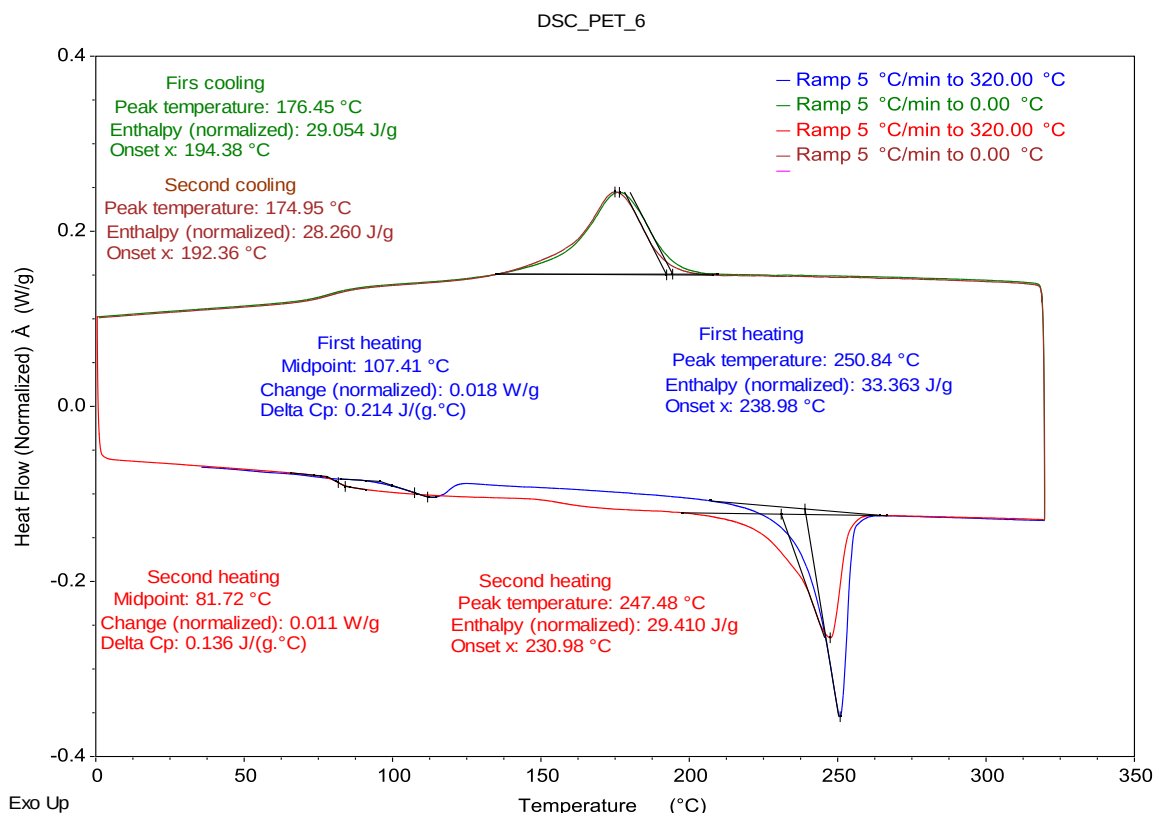
Různé PET budou mít na základě odlišného stupně recyklace a složení rozdílné termofyzikální vlastnosti. Jednotlivě nebo v kombinaci lze tyto vlastnosti využít jako diskriminační faktor (-y) pro určení skupiny, do níž konkrétní vzorek PET náleží.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Při DSC analýzách plastů se standardně využívá pouze druhý ohřev, kdy je smazána tepelná historie vzorku. V této studii jsme naopak využili i prvního ohřevu, který přímo odráží způsob a míru zpracování vzorku. Zaměřili jsme se na něj jako na možnost rozšíření identifikace druhu PET. Dále byl zkoumán proces chlazení, protože při průmyslovém zpracování vzorků jsou veličiny krystalizace významným parametrem určujícím kvalitu výrobku a přímo definují možnosti dalšího využití.

Pro první ohřev byly stanoveny parametry: entalpie tání, teplota tání, onset teploty tání. Fázové změny kolem teploty skelného přechodu byly při následných analýzách brány jako sekundární z důvodu příliš velké odlišnosti. U druhého ohřevu byly stanoveny parametry: teplota skelného přechodu, změna tepelné kapacity, měrná tepelná kapacita skelného přechodu, entalpie tání, teplota tání a onset teploty tání. U chlazení byly stanoveny parametry: teplota krystalizace, entalpie krystalizace a onset krystalizace. První a druhé chlazení mají téměř shodné parametry, proto je dále použita vždy pouze jedna průměrná hodnota. Příklad záznamu DSC se stanovovanými parametry je na obr. 2.

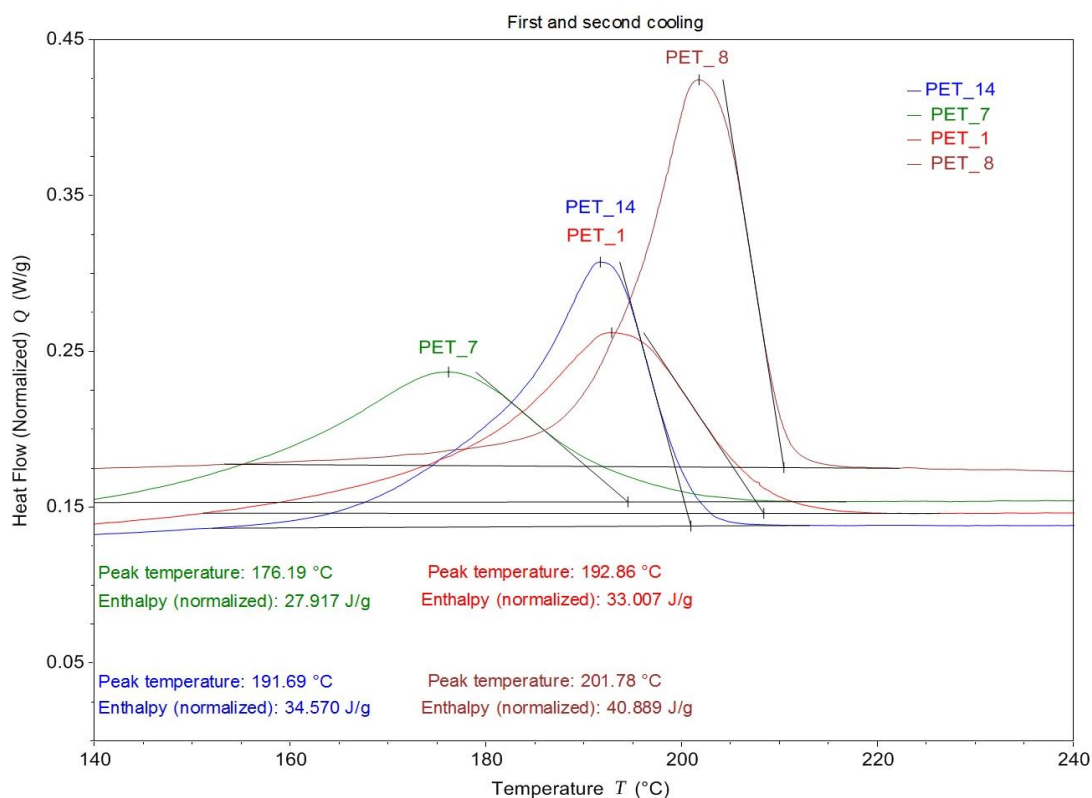
Díky tomuto vyhodnocení jsme získali 12 parametrů místo pouze 6 z druhého ohřevu.



Obr. 2: DSC záznam vzorku PET se všemi stanovovanými parametry. Modrá – první ohřev, červená – druhý ohřev, zelená a tmavě červená – chlazení.

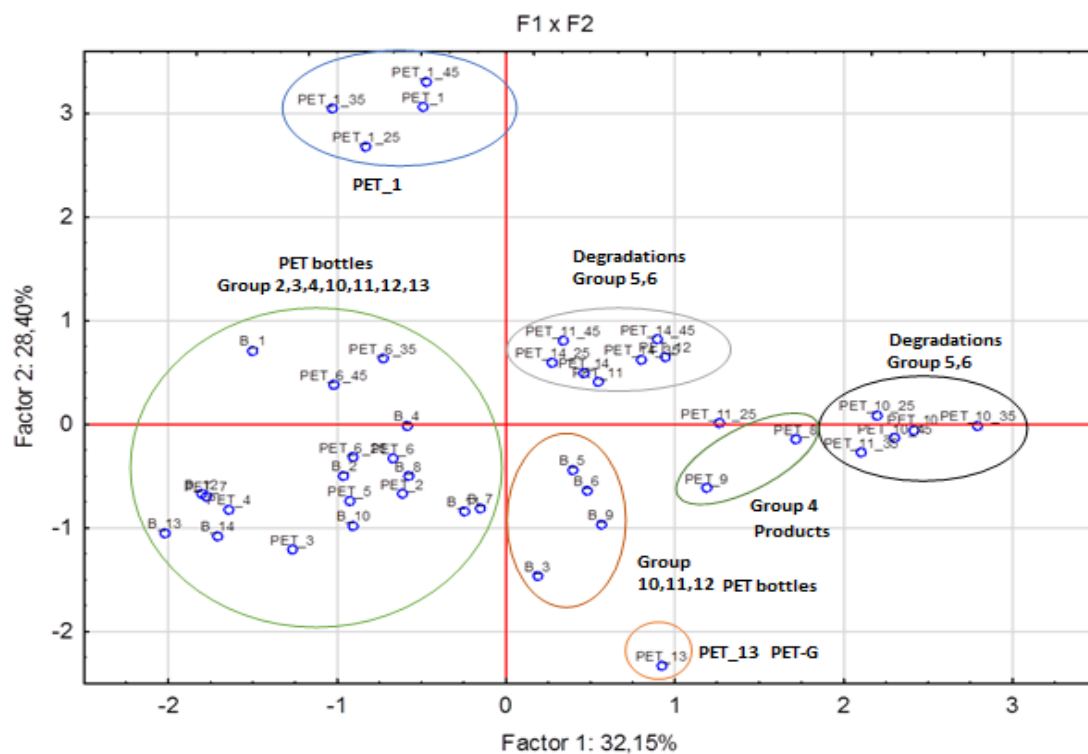
Jak je zřejmé z obrázku 3, který ukazuje krystalizační píky při chlazení, DSC záznamy lze využít i jednotlivě. Pro ilustraci lze porovnat produkt (PET_8) a recyklát (PET_7), kde rozdíl teploty píku činí až 20 °C a lze ho využít k určení skupiny do které vzorek náleží.

Toto řazení lze použít pouze pro rozlišení skupin, vzorky v jedné skupině (PET_1 a PET_14 granuláty) jsou si příliš podobné.



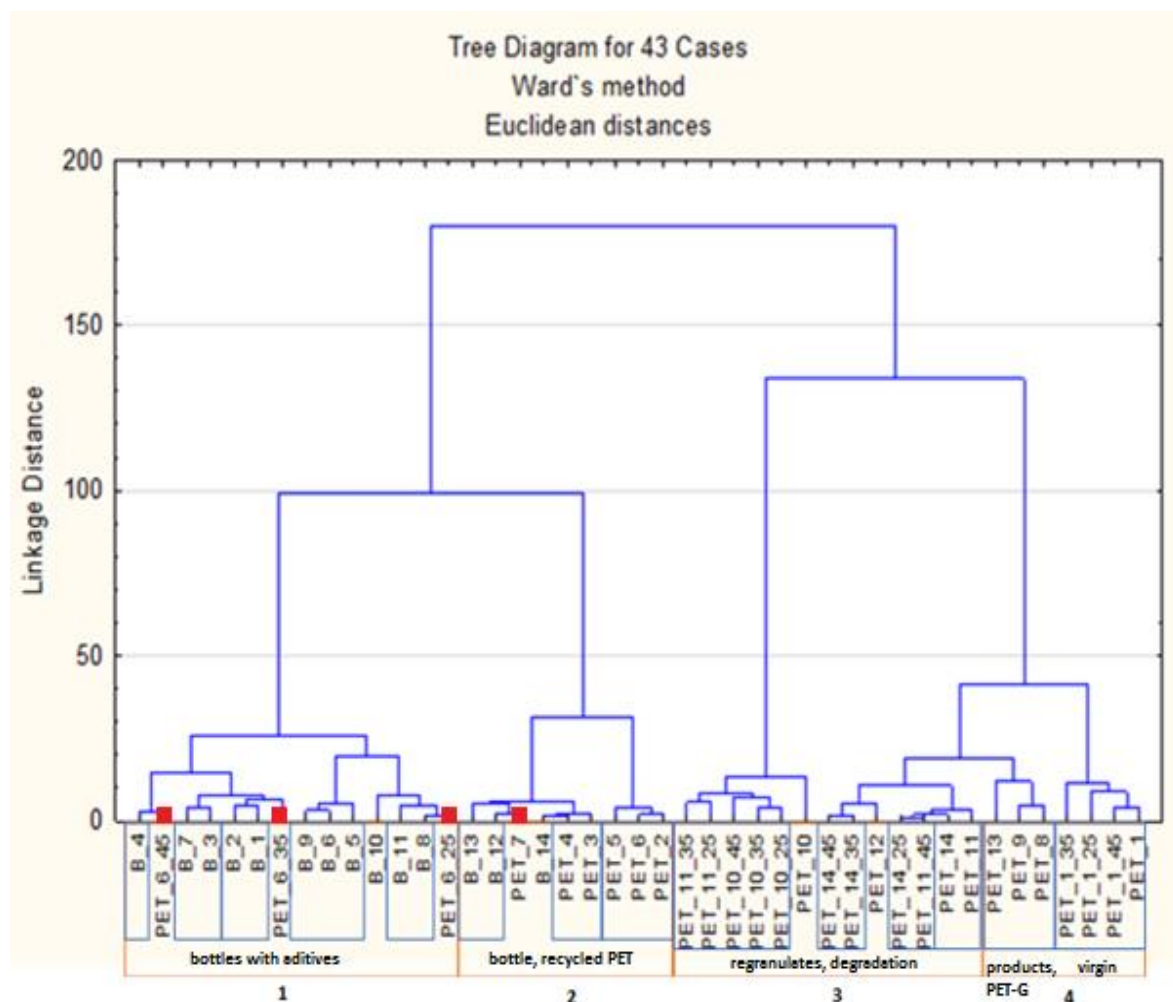
Obr. 3: Příklad DSC záznamu chlazení PET s vyznačenými parametry krystalizace

Pro zvýšení rozlišovací schopnosti navržené metody byly všechny změřené parametry chlazení, prvního a druhého ohřevu všech 43 vzorků kombinovány pomocí PCA analýzy. Jak je vidět na obrázku 4, metoda je schopna při použití všech naměřených parametrů rozlišit vzorky do skupin lahví, degradace, produktů, virgin PET a PET-G.



Obr. 4: PCA analýza všech 43 vzorků PET s vyznačením skupin

Obrázek 5 znázorňuje vyhodnocení pomocí Wardovy metody shlukové analýzy. Jak je vidět, lze rozlišit všech 43 vzorků na základě jejich termofyzikálních vlastností. Metoda ukázala možnost rozdělit vzorky do 4 skupin. Tyto skupiny odpovídají skupinám definovaným na začátku experimentu. Wardova metoda rozdělila vzorky do celků, které k sobě dle původu, složení, tvaru, míře degradace a způsobu využití náleží.



Obr. 5: Wardova metoda shlukové analýzy všech 43 vzorků PET

Ve skupině 1 se nachází vzorky lahví s příměsemi a degradovaný PET_6. Ve skupině 2 se nacházejí PET lahve, PET lahve s příměsemi a přirozeně degradovaný PET_7. Skupina 3 obsahuje regrenuláty a degradované regrenuláty. Skupina 4 obsahuje dvě větve – PET-G a výrobky z PET, a virgin materiál a degradovaný virgin materiál.

ZÁVĚR

Tato studie potvrdila možnosti rozlišení PET pomocí metody DSC do příslušných skupin podle jejich recyklovatelnosti. Zvláště se od sebe liší virgin materiál, skupina PET lahví, produktů, PET-G a vzorků řízené degradace. Bylo potvrzeno, že PET_13 (PET-G) má odlišné vlastnosti od všech ostatních vzorků PET, a proto by jeho zpracování při recyklaci PET mělo být opět zvaženo.

Analýza DSC je rychlá, spolehlivá a jednoduchá na obsluhu. Ve spojení s pokročilými analýzami (PCA, Wardova metoda) je možné rozlišit i jednotlivé vzorky. Dalším krokem je vytvoření metody, kdy při zadání parametrů ze záznamu DSC bude možné určit druh a původ PET.

Práce byla finančně podpořena projektem MŠMT FCH-S-19-5971

LITERATURA

- [1] Frounchi M.: Macromol. Symp. 144 (1999) 465.
- [2] Assadi R., Colin X., Verdu J.: Polymer 45 (2004) 4403.
- [3] Nait-Ali L.K., Colin X., Bergeret A.: Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 236.
- [4] Oromiehie A., Mamizadeh A.: Polym. Int. 53 (2004) 728.
- [5] Badía J.D., Vilaplana F., Karlsson S., Ribes-Greus A.: Polym. Test. 28 (2009) 169.

DETEKCE MIKROPLASTŮ PET V PŮDÁCH ZA POMOCI TERMOGRAVIMETRIE

**Eliška KAMENÍKOVÁ, Natálie PALUCHOVÁ, Martin BRTNICKÝ, Jakub FOJT,
Lucie KABELÍKOVÁ, Jiří KUČERÍK**

*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT Brno,
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, email: xckamenikova@vutbr.cz*

MIKROPLASTY A JEJICH PŘÍTOMNOST V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Produkce plastů narostla mezi lety 1976 a 2014 o více než 600 % [1]. Z celkového množství vyprodukovaných plastů je asi 40 % určeno k balení, tudíž pouze na jedno použití [2] a z tohoto množství jsou pouze dvě třetiny recyklovány [3], což má za následek obrovskou produkci plastového odpadu. Navíc je produkce plastů, jejich recyklace a skládkování spojena se štěpením plastů různými mechanickými nebo biologickými vlivy na malé fragmenty, mikroplasty (částice s velikostí pohybující se mezi 5 mm a 100 nm) [4, 5].

Výzkumy naznačují, že mikroplasty mohou mít negativní vliv na floru a faunu a mohou ovlivňovat i některé další procesy v životním prostředí [6].

V současné době probíhají výzkumy v oblasti znečištění řek a oceánů, dostatečný výzkum v oblasti znečištění půd ale dosud chybí. Díky heterogenitě půdního systému je cizorodé látky v ní obsažené velmi obtížné analyzovat a následně spolehlivě kvantifikovat [7]. Několik metod pro analýzu mikroplastů v půdách sice existuje, tyto metody jsou ale časově a materiálově velmi náročné a jsou většinou pouze kvalitativní nebo ojediněle pak semikvantitativní [8].

Tato práce se tedy zaměřuje na možnosti využití termogravimetrie pro kvalitativní a kvantitativní analýzy mikroplastů v půdách.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorek polyetylen tereftalátu (získaný ve firmě Petka cz a.s.), který sloužil jako modelový mikroplast byl namlet v oscilačním mlýnu. Před mletím byl ochlazen kapalným dusíkem, který způsobil jeho zkřehnutí [9] a poté byl pomlet 5 minut při frekvenci 25 Hz na fragmenty o velikosti několika milimetrů a menší, tj. mikroplasty.

Namletý PET byl použit pro přípravu kontaminovaných půd o různých koncentracích mikroplastu. Byly vybrány tři půdy o rozdílných fyzikálně-chemických vlastnostech (různé hodnoty pH, obsahu humusu atd.). Vzorky byly poté v exikátoru vystaveny atmosféře s relativní vlhkostí, 43 % (± 2 %) vytvářenou přesyceným roztokem uhličitanu draselného po dobu 8 týdnů. Tímto způsobem byly připraveny vzorky se třemi typy půdy a šesti koncentracemi v rozmezí od 0,1 do 5 %. Dále byla připravena druhá sada vzorků s koncentracemi PET 1 a 5 %, tyto vzorky byly inkubovány v respirometru po dobu čtyř měsíců a následně byly výsledky termogravimetrické analýzy vzájemně porovnávány.

Termogravimetrická analýza byla prováděna za použití termogravimetru TGA 550, TA instruments s použitou rychlostí ohřevu 5 °C/min do teploty 950 °C, jako ochranný plyn vahu byl použitý dusík (40 ml/min). Měření probíhala v oxidační atmosféře vzduchu (100 ml/min) obohaceného vodou vhněnou přes přesycený roztok uhličitanu draselného dodávajícím vzorku při 20 °C vlhkost 43 % (± 2 %).

V grafech prezentovaných v této práci jsou uváděny hmotnostní úbytky pouze v rozmezí 40 °C–600 °C, kde končí degradace organické hmoty. Při vyšších teplotách pak degradují pouze minerální složky, které již nejsou přítomnými mikroplasty ovlivněny.

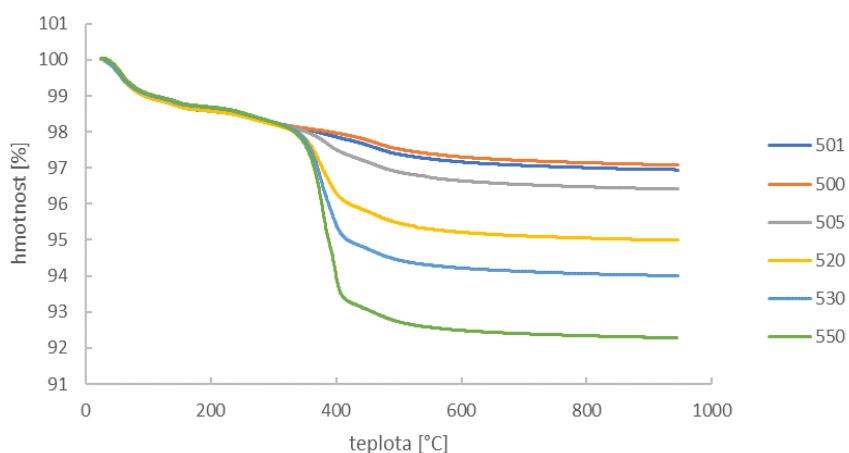
Pro vyhodnocení termogravimetrických dat půdy je výhodné získat hmotnostní úbytky v 10 °C intervalech, tzv. TML z anglického thermal mass loss. Dále pak, podle studie David a kol., [5] lze k vyhodnocení termogravimetrických dat přistupovat několika způsoby. V této práci jsou využity následující přístupy:

Přístup 1: Nekontaminovaná půda je použita pro porovnání s kontaminovanou, tzn. rozdíl mezi kontaminovanou a nekontaminovanou půdou určuje obsažený mikroplast.

Přístup 2: Nekontaminovaná půda není vždy k dispozici, proto musí být nahrazena standardem, využije se tedy metoda univerzálního půdního modelu [5] založená na vzájemném vztahu mezi hmotnostními úbytky získanými za pomoci termogravimetrie.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Porovnání jednotlivých termogravimetrických záznamů kontaminovaných a nekontaminovaných půd je uvedeno na obrázku 1. Přítomné PET degradovalo okolo teploty 400 °C, také je patrná závislost mezi koncentrací a hmotnostním úbytkem, který je způsoben přítomným mikroplastem.



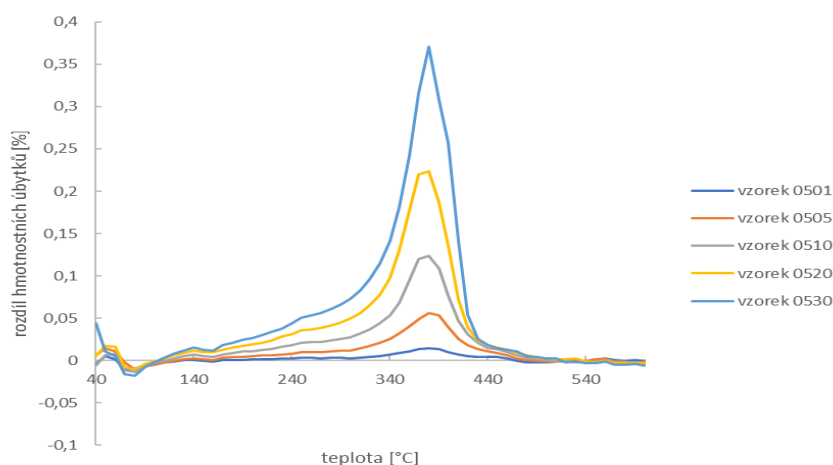
Obr. 1: *Průběh termogravimetrické analýzy vzorků o různé koncentraci v rozmezí 0-5 %. V teplotě okolo 400 °C je jasně patrný hmotnostní úbytek způsobený přidaným mikroplastem PET.*

Přístup 1: Jestliže uvažujeme inertní chování půdy vůči mikroplastu a slepý vzorek jako nekontaminovaný, lze odečtením slepého a kontaminovaného vzorku určit procentuální úbytek organické složky. Z něj můžeme následně určit i úbytek hmotnosti v jednotlivých teplotních intervalech způsobených pouze mikroplastem. Tato úvaha je znázorněna na obrázku 2, který ukazuje, že mikroplast PET degrduje při teplotě okolo 400 °C s maximem degradace v 390 °C a že výška píku se zvyšuje se zvyšující se koncentrací ve vzorku. Obsažený mikroplast tedy ovlivní hmotnostní úbytek vzorku, teplota degradace se však nezmění a lze ji tedy použít jako kvalitativní informaci při určování typu obsaženého polymeru.

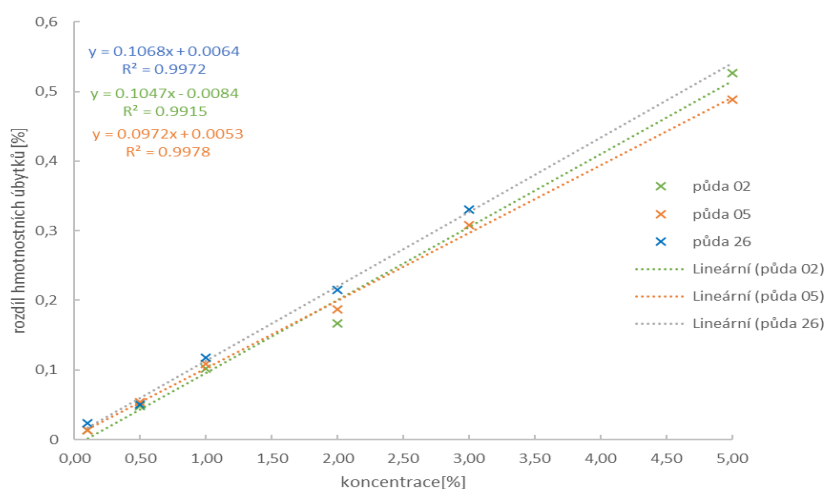
Dále je patrné, že při teplotě okolo 90 °C, tedy při teplotách, kdy se vypařuje volná voda a začíná se vypařovat i voda vázaná, přechází pík do záporných hodnot.

Pod 90 °C, kdy je voda vázaná slabě, došlo k nárůstu a mezi 100-200 °C, kdy je voda vázaná silně, došlo naopak k poklesu. Přítomný mikroplast tedy ovlivnil množství vázané vody v půdě.

Hmotnostní úbytky získané při teplotě maximální degradace, tj. 390 °C, byly vyneseny v závislosti na koncentraci a byla pozorována lineární závislost (Obrázek 3). Je zřejmé, že jednotlivé půdy se částečně překrývají a rovnice lineární regrese jsou téměř identické. Lze tedy říci, že danou metodu, pokud je nekontaminovaná půda k dispozici, lze využít k analýze obsahu a typu mikroplastů.



Obr. 2: Porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 05

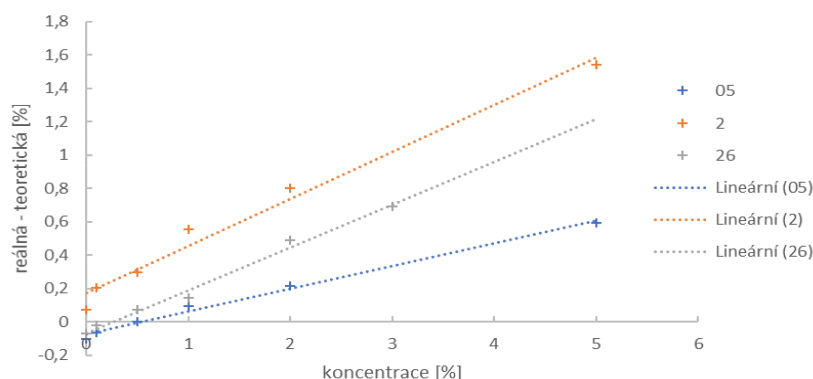


Obr. 3: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C všech zkoumaných půd, po vyloučení vzorků 2650 a 0230 (kde došlo k chybě měření). Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu.

Přístup 2: V případě, že k dispozici nekontaminovaná půda není, což je pravděpodobný scénář v praxi, je možné slepý vzorek nahradit univerzálním půdním modelem, který je založený na použití rovnic autokorelačních vztahů mezi hmotnostními úbytky [10] odvozených analýzou různých druhů půdy a kalibrovanou pro půdy vystavené 76 a 43 % relativní vlhkosti. Tabulka 1 pak uvádí rovnice získané pro 43 % relativní vlhkosti [19]. Principem využití rovnic je použití hmotnostního úbytku při dané teplotě (TML) a jeho dosazení do rovnice autokorelačních vztahů. Tímto způsobem se vypočítá teoretický

hmotnostní úbytek v daném intervalu (LTML) Ten se poté porovná (odečte) s hodnotou LTML stanovenou termogravimetrickou analýzou.

Odečtené hodnoty představují indikátory přítomnosti určitého typu kontaminantu a jeho koncentrace. Vynesení těchto indikátorů do grafu (Obrázek 4) ukazuje, že všechny půdy se od univerzálního půdního modelu odchylují, a to každá jiným způsobem, nejmenší odchylky vykazuje půda 05. Tyto odchylky mohou být obecně způsobeny typem půdy, možnou přítomností kontaminantů nebo poškozením půdy (například zemědělskou činností). Půda 05 pochází ze spodního horizontu, který byl pravděpodobně proti ostatním půdám ovlivněn méně.



Obr. 4: Příklad grafu hmotnostních úbytků po využití autokorelačních vztahů mezi TML a LTML (rovnice 12, popisující teplotní interval 110-550 °C)

Tab. 1: Upravené rovnice autokorelačních vztahů mezi LMTL a TML použité, pro analýzu půdních vzorků (19)

rovnice	LTML	rovnice s TML	R ²
1		13,18*TML ₃₃₀ -0,09	0,88
2	LTML ₂₀₀₋₃₀₀	18,50*TML ₄₁₀ -0,18	0,58
3		8,05*TML ₂₉₀ -0,01	0,93
4		10,51*TML ₃₅₀ +19,49*TML ₅₃₀ +0,50	0,82
5	LTML ₃₀₀₋₅₅₀	17,09*TML ₄₁₀ +13,62*TML ₅₃₀ +0,25	0,86
6		5,43*TML ₂₉₀ +17,29*TML ₅₃₀ +0,70	0,81
7	LTML ₃₀₀₋	11,05*TML ₃₅₀ +0,58	0,87
8	450	9,7*TML ₃₃₀ +0,55	0,87
9		0,13+0,13*TML ₄₁₀ +13,9*TML ₅₃₀	0,69
10	LTML ₄₅₀₋	0,17-0,17*TML ₂₉₀ +14,14*TML ₅₃₀	0,69
11	550	0,17-0,30*TML ₃₅₀ +14,07*TML ₅₃₀	0,69
12		11,65*TML ₁₂₀ +21,26*TML ₃₃₀ +1,05	0,85
13	LTML ₁₁₀₋₅₅₀	7,48*TML ₃₃₀ +36,61* TML ₅₃₀ +0,57	0,75
14		11,59*TML ₁₂₀ +13,16*TML ₂₉₀ +1,15	0,9
15		22,11*TML ₃₃₀ +24,63*TML ₅₃₀ +0,16	0,9
16	LTML ₂₀₀₋	15,65*TML ₃₃₀ +16,29*TML ₄₁₀ +0,58	0,86
17	550	1,35*TML ₃₃₀ +13,35*TML ₂₉₀ +1,42	0,86
18		27,79*TML ₁₂₀ +21,28*TML ₃₃₀ +1,33	0,91
19	LTML ₃₀₋₅₅₀	28,21*TML ₁₂₀ +23,94*TML ₃₅₀ +1,4	0,9

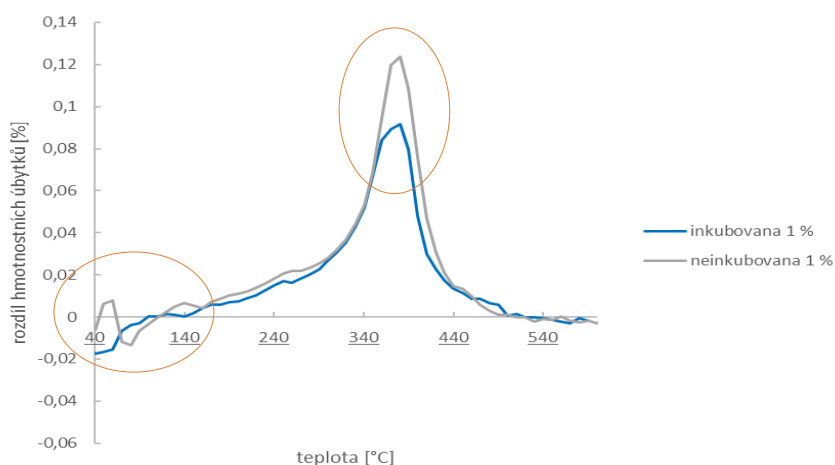
POROVNÁNÍ INKUBOVANÝCH A NEINKUBOVANÝCH PŮD

U reálných vzorků půdy je nutné počítat s postupnou asimilací PET do půdy, interakcí s organickou hmotou a minerály, pokrytím mikroplastu biofilmem, případně i pomalé biodegradaci. Z tohoto důvodu byla připravená druhá sada vzorků, která byla inkubována v respirometru (vystavena mikrobiologické půdní činnosti) po dobu čtyř měsíců, následně analyzována stejným způsobem a porovnávána s výsledky analýzy původních vzorků.

Přítomnost rezistentního polymeru, PET, vedla k předpokladu, že půda nebude průběh degradace významně ovlivňovat a výsledky budou tedy podobné jako před inkubací.

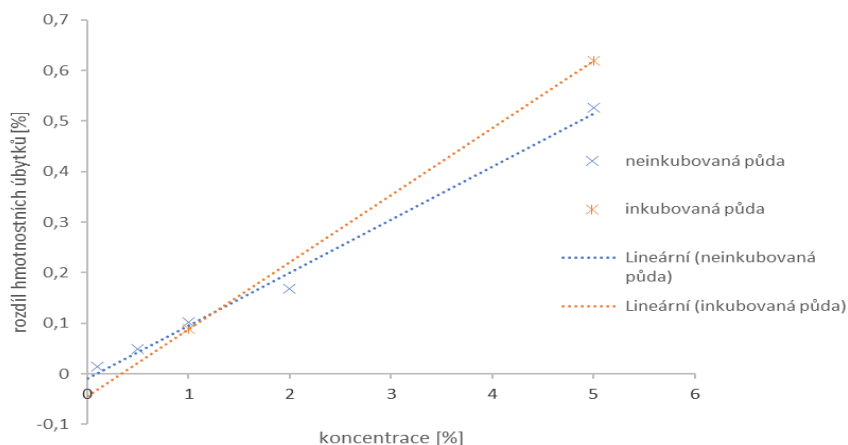
Při porovnání inkubovaných a neinkubovaných půd (Obrázek 5) si lze povšimnout, že inkubace ovlivnila zadrž volné a vázané vody, dále také došlo k nižšímu hmotnostnímu úbytku než u půdy neinkubované. Při inkubaci bylo zjištěno, že vzorek kontaminovaný PET neemitoval více CO_2 , než vzorek nekontaminovaný, tedy že PET nedegradoval, jak se dalo předpokládat, ale pouze se postupně inkorporoval do půdy. Mikroplast PET se tedy postupně stává součástí půdy a je termogravimetricky méně odlišitelný od původní matrice.

Hmotnostní úbytek při 390 °C stejně jako v prvním případě lineárně vzrůstá (Obrázek 6), ovšem s velkou odchylkou oproti neinkubovaným půdám. Tento fakt ukazuje, že půdní procesy jsou obsaženým mikroplastem výrazně ovlivněny nebo naopak, plast je ovlivněn půdními procesy.



Obr. 5: Porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti inkubované a neinkubované půdy pro koncentraci PET 1 %, půda 05

Při porovnání výsledků univerzálního půdního modelu pro jednotlivé teplotní intervaly jsou také patrné změny v chování půdy. Všechny půdy vykazují větší odchylky od univerzálního půdního modelu, než půdy neinkubované což opět vede k úvaze, že přítomnost PET ovlivňuje negativně půdní procesy včetně schopnosti půdy zadržovat vodu.



Obr. 6: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C inkubované a neinkubované půdy 02. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu. Spojení bodů u neinkubované půdy pouze naznačuje trend. Z důvodu nízké kapacity respirometru nebylo možné použít vzorky o více koncentracích.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo ověřit a rozšířit možnosti využití termogravimetrie pro analýzu mikroplastů v půdních vzorcích. Byly studovány dva přístupy, s a bez využití slepého vzorku.

Přístup s využitím slepého vzorku ukázal, že jej lze využít, a to i u půdy, která prošla mikrobiologickými změnami. Naproti tomu, testování přístupu bez slepého vzorku ukázalo, že využití univerzálního modelu stále vyžaduje další úpravy a nelze jej jednoznačně využít ke kvalitativní a kvantitativní analýze PET v různých půdách.

LITERATURA

- [1] Blasing M., Amelung W.: Science of The Total Environment 612 (2018) 422.
- [2] Horton A.A., Dixon S.J.: Wiley Interdisciplinary Reviews: Water 5 (2018) e1268.
- [3] Gwada B., Ogendi G., Makindi S.M., Trott S.: Global Journal of Environmental Science and Management 5 (2019) 83.
- [4] Siewert C., Kučerík J.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 120 (2015) 471.
- [5] David J., et al.: Chemosphere 225 (2019) 810.
- [6] Kolandhasamy P., et al.: Science of The Total Environment 610–611 (2018) 635.
- [7] David J., Steinmetz Z., Kučerík J., Schaumann G.E.: Analytical Chemistry 90 (2018) 8793.
- [8] Alshehrei F.: Journal of Applied & Environmental Microbiology 5 (2017) 8.
- [9] Chen Y., et al.: Environmental Earth Sciences 70 (2013) 239.
- [10] Svatoň K.: Vztah mezi termo–oxidační stabilitou půdy a indikátory půdní kvality. VUT, Brno 2018. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=169899.

VISKOZITNÍ CHOVÁNÍ AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ

Petr KOŠTÁL^a, Pavla HONCOVÁ^a, Jaroslav BARTÁK^b, Jiří MÁLEK^b

^a *Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, ČR,
e-mail: petr.kostal@upce.cz*

^b *Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR,*

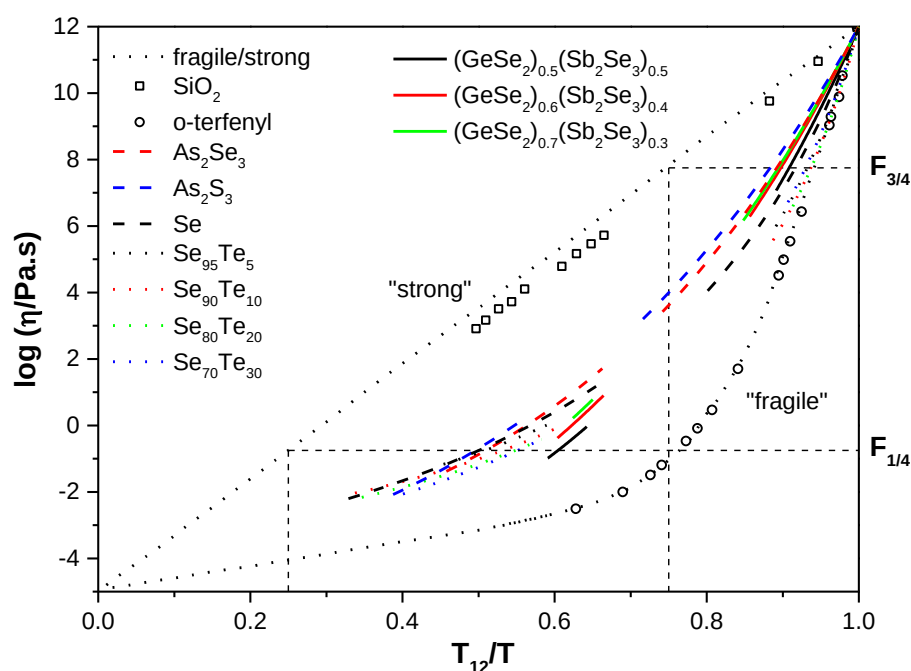
Chalkogenidové nekystalické materiály jsou již několik desítek let široce zkoumány pro své zajímavé vlastnosti a možné využití v radě aplikací [1]. První komerční aplikace těchto materiálů využívaly především jejich dobrou optickou propustnost v infračerveném spektru. Jako první byly připraveny chalkogenidové IČ optické komponenty ze skelného sulfidu arsenitého již v 50. let minulého století [2]. Následovaly další materiály, ale i další aplikace především v optice, optoelektronice a elektronice. V současné době jsou chalkogenidy zmiňovány v souvislosti s tzv. PCM (phase change materials). Tedy látkami, které díky své fázové transformaci a změně vlastností tuto změnu doprovázející, našly řadu možných aplikací. V případě chalkogenidů se využívá přechod mezi krystalickou a amorfní fází a především změny optických a elektrických vlastností příznačných pro tato dvě strukturně rozdílná uspořádání [3].

I přesto, že je řada amorfních materiálů využívána v praxi, nejsou některé procesy a pochody v nich probíhající zcela popsány a pochopeny. Jednou z velmi důležitých vlastností, která ovlivňuje jak průmyslovou využitelnost a výrobu amorfních materiálů tak teoretický popis jejich vlastností je viskozita. Viskozita hraje důležitou roli nejen při přípravě objemových skelných vzorků definovaných tvarů. Je také klíčovou vlastností ovlivňující růst krystalů v podchlazené tavenině [4] a strukturní relaxaci, tedy proces určující dlouhodobé změny v těchto termodynamicky nestálých materiálech [5].

Oblast studia viskózního toku se zabývá jednak měřením této, v principu velmi jednoduché, fyzikální veličiny a dále samozřejmě také jejím teoretickým popisem [6]. Samotné měření viskozit chalkogenidů přináší řadu úskalí. Sklené materiály jsou díky svému strukturnímu uspořádání, odpovídajícímu zatuhlé tavenině, schopné téci i při teplotách hluboko pod teplotou tání příslušného krystalického materiálu. To má za následek relativně velký rozsah hodnot teplot a viskozit, které je třeba při komplexním popisu obsáhnout. Je tedy třeba kombinovat více experimentálních technik. Měření v oblasti taveniny navíc komplikuje relativně velká těkavost a chemická agresivita chalkogenidů. Teoretický popis se často omezuje pouze na závislost viskozity na teplotě. Závislost viskozity na tlaku se vzhledem k nízkému vlivu studuje ve velmi omezené míře. Také závislost viskozity na tečném napětí se popisuje spíše zřídka, nicméně práci zabývajících se touto problematikou je přece jenom více. Dle dostupných dat vykazují některé chalkogenidy pseudoplastické chování (viskozita klesá s rostoucím tečným napětím). Tento pokles se ale projevuje až při vyšších napětích, při nízkých je pozorováno tzv. newtonské plato [7].

K porovnání viskozitního chování různých materiálů se často používá znázornění viskozit v tzv. Angellově grafu [8]. Jak je patrné z obrázku 1, jedná se o závislost logaritmu viskozit na redukované teplotě. Ta je definovaná jako teplota skelné transformace určená z viskozitních dat T_{12} (teplota při níž je viskozita rovna 10^{12} Pa.s) dělená teplotou termodynamickou. Vynesení viskozitní závislosti do tohoto grafu nám umožňuje porovnat nikoliv pouze chalkogenidy, ale všechny sklotvorné systémy. Na obrázku jsou patrna dvě

extrémní chování látek, tzv. „strong“ a „fragile“ materiály. Typickým materiálem řadícím se mezi „strong“ látky je skelný SiO_2 . Naopak jako příklad „fragile“ materiálu se často uvádí o-terfenyl. Parametrem, který kvantifikuje pozici dané viskozitní závislosti v tomto grafu je fragilita. Je několik způsobů jak vyjadřovat fragilitu materiálů. Tím nejčastějším je tzv. steepness index m , definovaný jako směrnice tečny viskozitní závislosti v těsné blízkosti T_{12} . Hlavním problémem této klasické definice fragility je, že se její použití často zobecňuje i mimo těsnou blízkost teploty T_{12} . Kromě indexu m lze pozici v Angellově grafu definovat také například pomocí parametrů $F_{3/4}$ a $F_{1/4}$ jak je naznačeno v obrázku 1. Tvar závislosti viskozity a její umístění v Angellově grafu jsou klíčové pro chování daného systému a porozumění procesů v amorfních materiálech probíhajících.



Obr. 1: Závislost logaritmu viskozity na redukované teplotě pro vybrané chalkogenidové systémy

LITERATURA

- [1] Adam J. L., Zhang X.: Chalcogenide glasses, preparation, properties and application. Woodhead Publishing, New Delhi 2014.
- [2] Sagadevan S., Chandraseelan E.: Int. J. ChemTech Res. 6 (2014) 4682.
- [3] Raoux S., Wuttig M.: Phase change materials. Springer, New York 2009.
- [4] Barták J., Málek J., Košťál P., Segawa H., Yamabe-Mitarai Y.: J. Appl. Phys. 115 (2014) 123506 1.
- [5] Málek J.: Thermochim. Acta 311 (1998) 183.
- [6] Košťál P., Shánělová J., Málek J.: Int. Mater. Res. (2019) DOI: 10.1080/09506608.2018.1564545.
- [7] Zhu W., Aitken B.G., Sen S.: J. Chem. Phys. 148 (2018) 111101 1.
- [8] Angell C.A.: Science 267 (1995) 1924.

MIKROKALORIMETRIE HYDROGELŮ

Jitka KROUSKÁ, Miloslav PEKAŘ

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně,
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR
e-mail: krouska@fch.vut.cz*

ÚVOD

Jednou z možností přípravy kovalentně síťovaných hydrogelů je využití reakce polyelektrolytu a opačně nabitě nízkomolekulární povrchově aktivní látky (tenzidu). Za optimálních podmínek vznikají interakcí roztoků těchto látek hydrogely s velkým množstvím následných aplikací (medicína, kosmetika, farmacie, atd.). Těmi podmínkami jsou především koncentrace roztoků, iontová síla nebo pH. Vzniklé hydrogely se hojně využívají pro své unikátní léčivé, hydratační nebo transportní vlastnosti. Další velkou výhodou je jejich snadná tvarovatelnost. Složení a tvar připravovaného hydrogelu tedy přímo závisí na jeho budoucí aplikaci – kontaktní čočky, scaffoldy pro tkáňové inženýrství nebo hydratační kryty pro urychlení hojení ran.

Vznik a charakterizaci připravených hydrogelů lze popsat a provést mnoha analytickými metodami, tento příspěvek se zaměřuje na využití metody izotermické titrační kalorimetrie (ITC). Smyslem a cílem příspěvku není prezentovat data a výsledky konkrétních látek (i když tak byly tyto výsledky získány), ale popsat zajímavou metodiku jednorázové titrace.

V tomto případě byla studována interakce mezi záporně nabitým nerozvětveným polyelektrolytem (polysacharid) a kladně nabitým tenzidem. Díky opačným nábojům dochází postupně k zakalování roztoku směsí, k tvorbě sraženiny a při ještě vyšších koncentracích k vysrážení polyelektrolytového komplexu, který tvoří nerozpustný hydrogel. Část disperzního prostředí společně s protiionty zůstává v supernatantu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

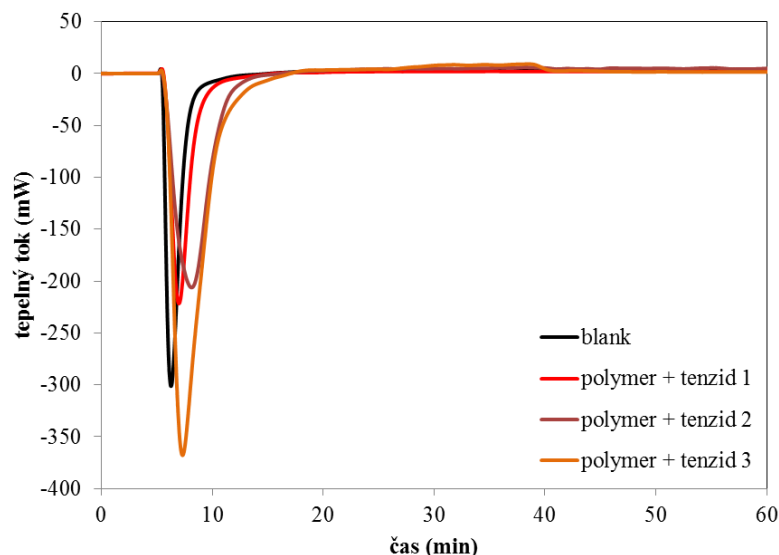
Měření probíhalo s využitím modulárního mikrokolorimetru TAM III (TA Instruments, USA) při teplotě 25 °C metodou jednorázové titrace. Do měřicí cely bylo napipetováno 0,25 ml roztoku polyelektrolytu, ke kterému bylo v jednom přidavku a za stálého míchání přidáno pomocí automatické pumpy stříkačkou 0,25 ml roztoku tenzidu. Interakce tedy proběhly v objemovém poměru zásobních roztoků 1:1 tak, aby na konci experimentu byly koncentrace použitých roztoků poloviční. Důvodem je dosažení koncentrace polymeru 1 hm.% na konci experimentu, což souvisí s následnou možnou aplikací připraveného hydrogelu. Všechny roztoky byly připraveny v prostředí 0,15 M NaCl. Molekulová hmotnost polyelektrolytu byla 300 a 1400 kDa a koncentrace 2 hm.%. Tenzid byl připraven ve třech koncentracích: 50, 100 a 200 mM. Všechny vzorky byly připraveny den před měřením a míchány přes noc na magnetické míchačce. Délka měření byla nastavena na 2 hodiny, ale na ustálení signálu a návratu k základní linii po přidavku tenzidu stačila 1 hodina.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Po skončení experimentu v měřicí cele vznikl hydrogel a zůstalo malé množství supernatantu. Viskoelastické vlastnosti takto připraveného materiálu byly také sledovány,

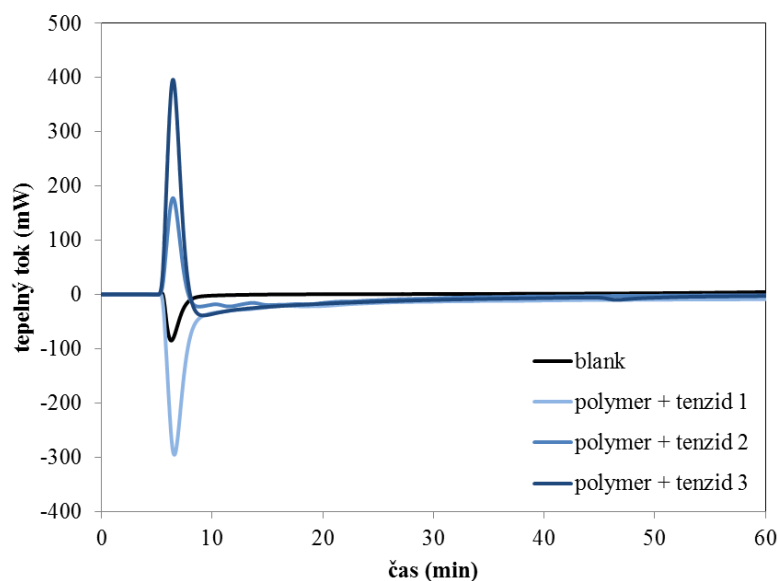
avšak tato experimentální část není předmětem tohoto příspěvku. Výsledky z metody ITC jsou prezentovány ve formě titračních křivek, jedná se vždy o závislost hodnoty tepelného toku po dobu titrace na čase experimentu. Následnou integrací plochy pod vykreslenou křivkou s pomocí vyhodnocovacího softwaru byla získána hodnota tepla, které se uvolnilo nebo spotřebovalo v průběhu experimentu. Všechny experimenty byly provedeny třikrát, pro lepší přehlednost je uvedena v grafech jen jedna křivka.

Byl proveden také slepý experiment (blank), kdy byl do roztoku polyelektrolytu dávkován roztok 0,15 M NaCl.



Obr. 1: Výsledky ITC s nízkomolekulárním polyelektrolytem

Na obrázku 1 jsou uvedeny výsledky pro nízkomolekulární polymer a na obrázku 2 jsou shrnuty výsledky pro vysokomolekulární polymer. Směr signálu nad osu x zde znamená exotermický děj. Černá křivka vždy znázorňuje slepý experiment a barevné křivky odpovídají interakcím polymeru s různými koncentracemi tenzidu (1 – nejnižší, 3 – nejvyšší). K samotné titraci došlo vždy v čase zhruba 5 minut.



Obr. 2: Výsledky ITC s vysokomolekulárním polyelektrolytem

V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty tepla odpovídající jednotlivým směsím. Jak je patrné z obrázků 1 a 2, hlavní rozdíl ve výsledcích je díky rozdílné molekulové hmotnosti polyelektrolytu. Rozdíly jsou jak v orientaci signálu, tak i v jeho intenzitě. Experimenty s nízkomolekulárním polyelektrolytem vykazují jen endotermické chování, zatímco vyšší molekulová hmotnost s vyšší koncentrací tenzidu již vykazuje exotermický proces gelace. Teplo doprovázející slepé experimenty lze považovat za zředovací teplo.

Tab. 1: *Hodnoty tepla při interakci polymeru (nízkomolekulární NMW, vysokomolekulární VMW) s tenzidem při jednorázové titraci metodou ITC*

vzorek	teplo (mJ)
NMW + tenzid 1	-23
NMW + tenzid 2	-32
NMW + tenzid 3	-59
VMW + tenzid 1	-82
VMW + tenzid 2	-7
VMW + tenzid 3	-9

Jak již bylo uvedeno, při všech interakcích polyelektrolyt – tenzid vznikl gel, avšak v případě nižší molekulové hmotnosti polyelektrolytu nebyl gel tak tuhý a kompaktní jako při vyšší molekulové hmotnosti polymeru. To souhlasí s výsledky v obrázku 2, kdy nejvyšší koncentrace tenzidu změnila charakter interakce na exotermní. Tento jev také koresponduje s hodnotami celkového tepla reakce, kdy při nízké molekulové hmotnosti dostáváme hodnoty daleko nižší než ve druhém případě. Stále záporné hodnoty tepla v případě vyšší molekulové hmotnosti polyelektrolytu souvisí s tím, že integrace byla provedena v celém časovém intervalu 0 až 1 hodina, kdy je sice jasně patrný směr signálu při maximální intenzitě píku, ale následně ještě část křivky leží pod osou x. Z toho vyplývá, že interpretaci výsledků nelze provést jen na základě číselných hodnot a je vždy nutná korelace s grafickým záznamem průběhu experimentu. Křivka signálu se často nachází nad i pod osou x (způsobeno ustalováním signálu po skončení interakci), což při procesu integrace píku velmi ovlivní výslednou hodnotu reakčního tepla.

ZÁVĚR

Vznik polyelektrolytového komplexu (hydrogelu) byl sledován při jednorázové titraci kladně nabitého tenzidu a záporně nabitého polyelektrolytu s využitím mikrokalořimetru TAM III. Vizuálním pozorováním bylo potvrzeno, že ve všech sledovaných případech (různá koncentrace tenzidu a molekulová hmotnost polyelektrolytu) byl vytvořen hydrogel. Pevnost a tuhost hydrogelu se zvyšovala s koncentrací použitého tenzidu a ještě výrazněji se zvyšující se koncentrací polyelektrolytu. Tyto parametry jsou také v souladu s intenzitou získaného signálu – velikostí píku titrační křivky.

Bylo ověřeno, že metoda jednorázové titrace může být využita pro charakterizaci vzniku polyelektrolytového komplexu a lze stanovit např. množství tepla, které tento jev provází.

DETERMINING SOLIDUS TEMPERATURE OF STEELS BY ARTIFICIAL NEURAL NETWORK APPROACH

Mario MACHŮ^a, Ľubomíra DROZDOVÁ^b, Bedřich SMETANA^b

^a *Department of Thermal Engineering, Faculty of Materials Science and Technology, VSB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 33, Ostrava, Czech Republic, e-mail: mario.machu@vsb.cz*

^b *Department of Physical Chemistry and Theory of Technological Processes, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22, Faculty of Materials Science and Technology, VSB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 33, Ostrava, Czech Republic*

ABSTRACT

The potential use of artificial neural networks to determine the solidus temperature for steel based on composition has been investigated. Input data consist of solidus composition and temperatures both from literature and both from measurements. The primary performance testing of the model was then performed for steel grades measured. Several types of network topologies have been designed and trained and the best model selected. Testing was done on previously unseen data measured by differential thermal analysis method as on new input data. The used method is described. Obtained results are then compared to those measured and calculated by commonly used software among the academic and commercial community like IDS and Thermo-Calc. Performance of these three modelling approaches is discussed by means of selected statistic tools.

INTRODUCTION

The general demand for increasing the quality of the cast steel with decreasing operational costs requires the correct setting of the boundary conditions, including the phase change temperatures like the temperature of liquidus or solidus [1]. Temperatures of liquidus and solidus characterise the basic thermophysical properties of the material in terms of solidification and primary metal structure formation [2]. Determining the solidus temperature is not a simple task. Experimental determination by methods of thermal analysis is very time and financially demanding [3]. One of the methods of determining phase transformation temperatures is the differential thermal analysis method based on accurate measurement of the temperature difference of the reference and reference samples during heating or cooling [4].

Empirical models are still an alternative to calculating phase transformation temperatures that have been used for decades. These are empirically derived computational relationships (analytical equations) obtained by regression analysis of experimentally measured phase transformation temperatures. These equations can be used to derive, for example, the liquidus temperature (TL), and solidus temperature (TS), etc., based on the chemical composition of the steel. Several analytical equations can be found to calculate in particular the liquidus temperature. Analytical equations for solidus temperature calculation are already considered as less available and reliable [5].

Therefore, calculations based on thermodynamic databases and methods like CALPHAD [6] or phase-field [7] are beginning to be promoted much more often to identify the liquidus temperature, where also other thermodynamic properties can be obtained based on the definition of chemical composition, which can be implemented, eg in the setting of

numerical models used for the processes taking place during casting and solidification of steel [8].

Paper deals with potential use of an artificial neural networks for determination of TS based on chemical composition, describes used methodology and compares obtained results with data from measurement and calculations by commonly used software.

ARTIFICIAL NEURAL NETWORK USAGE

Artificial neural networks (ANN) represents an information processing method which is inspired by the models of biological neural networks [9]. As an adaptive system changing its structure or internal information that flows through the network during the training phase, ANN is widely used in many areas of science because of its strong capacity of nonlinear mapping, high accuracy for learning, and robustness.

Algorithms and methods based on artificial neural networks are incorporated in commercially available software packages like Matlab, Statistica or can be implemented by scripting programming languages like R or Python.

Usage of artificial neural network in material science has been proofed by several studies on mechanical properties [9 – 14], on thermophysical properties [15 - 19], designing new alloys [21 - 22] or phase change temperatures [23, 24].

ANN can be divided into feedforward and feedback network. Backpropagation network and radial basis function network are the examples of the feedforward network, and Elman network is an example of a feedback network. The feedback has a profound impact on the learning capacity and its performance in modelling nonlinear phenomena [10].

Illustration of the simplest one type of ANN – single layer perceptron - with few inputs and one output is in Figure 1. The left side represents the common linear regression method. The inputs (concentrations of alloying elements) define the inputs, B_s the output node. Each input is multiplied by a random weight w_i , and the products are summed together with a constant θ (called also bias) give the output. The summation is an operation which is hidden at the hidden node. Since the weights and the constant θ were chosen at random, the value of the output will not match with experimental data. The weights are systematically changing until a best fit of the output is obtained as a function of the inputs; this operation is known as training the network. Right side of Figure 1 shows non-linear network – the summation of inputs multiplied by weights and constant θ is an argument of transfer function – hyperbolic tangent. Resulting h is then multiplied with weight and summed with another constant θ which makes an output [13]. There are, also other transfer function like logistic, etc. which can be combined in one network [25].

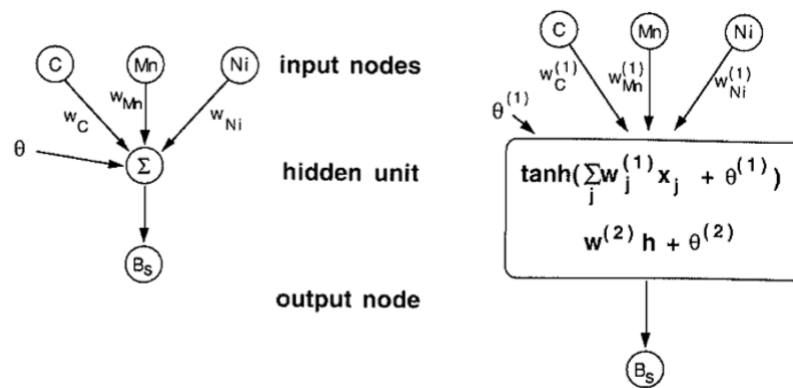


Fig. 1: ANN representation of linear regression and non-linear network [13]

ANN can be created with much more hidden layers, even thousands of them for deep learning tasks. There is no general rule for estimating the needed number of hidden layers and hidden units. The excessive number of hidden neurons will cause overfitting; that is, the neural networks have overestimated the complexity of the target problem with significant degrading effect on the generalisation capability which leads to a significant deviation in prediction.

SOURCE AND PREPARATION OF INPUT DATA

Creating and training of ANN predicting liquidus temperature in [24] was based on information about chemical composition and liquidus temperature found in literature. Because information about the temperature of solidus are quite rare and usually with unacceptable low information about composition, totally different approach was used. Based on composition of 308 heats of real steel grades equilibrium calculations with InterDendriticSolidification (IDS) software have been made and database of composition and corresponding Ts was prepared. Tab. 1 sums up spread of chemical composition used for computations, i.e. for training, validating and testing of ANN. Ten alloying elements were chosen, Fe content is not involved into computation as it is dependent on the sum of the alloying elements.

Tab. 1: Chemical compositions of steel grades used as dataset [own]

wt.%	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Fe
Min	0.050	0.085	0.056	0.003	0.003	0.040	0.010	0.000	0.000	0.000	balance
Max	1.150	1.985	1.000	0.079	0.086	1.994	1.985	1.973	0.087	0.342	balance
Mean	0.426	0.921	0.383	0.018	0.014	0.571	0.523	0.491	0.005	0.090	balance

RESULTS

Matlab Neural Network Toolbox was used to create and train several MLP networks from which the one with best performance was chosen. Composition of 34 real steel grades which phase change temperatures were measured by DTA were used as new inputs for model. Resulting values of TS were than compared with those from measurements – totally 102 measurements with results corrected to equilibrium conditions. Average absolute deviation was 8.5 °C, root mean square error (RMSE) 12.2 and coefficient of determination R² 0.936. Plot of predicted against measured TS is in Fig. 2.

Comparison of ANN performance with IDS and Thermo-Calc (T-C) is in Tab. 2.

Tab. 2: Results [own]

	Average absolute error	RMSE	R ²
ANN	8.5	12.2	0.94
IDS	9.6	12.3	0.93
T-C	14.0	22.0	0.82

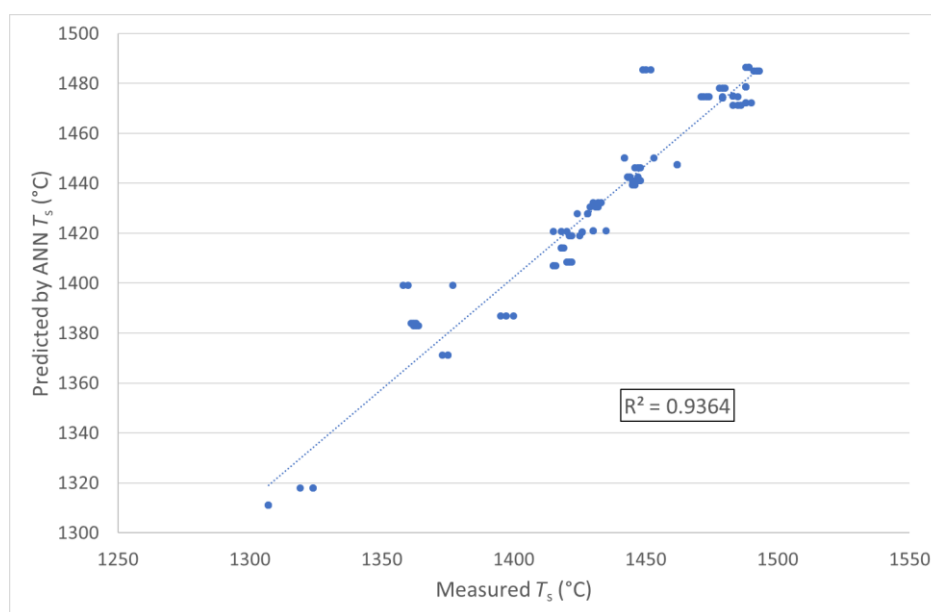


Fig. 2: Predicted vs. measured T_s by ANN [own]

CONCLUSION

The ability of artificial neural networks to predict the temperature of solidus has been proofed by validation on a set of 102 measurements of 34 real steel grades. With slightly better performance than currently commonly used software like IDS or with significantly better performance in comparison with Thermo-Calc. Similar character of results between ANN and IDS is caused by fact that IDS computed data were used as primary learning data set. It should be noted that overperforming proofs the higher ability of generalization of ANN. Incorporating more data from actual measurement should improve the performance. Next logical step is to continue collecting data for non-equilibrium computations with different cooling/heating rates and create an ANN based model predicting both liquidus and solidus temperatures from chemical composition and cooling rate.

This paper was supported in the frame of GAČR reg. no. 17-18668S project solution and students projects SP2019/90, SP2019/74, SP2019/43 (Faculty of Materials Science and Technology) and "Support of gifted students of doctoral studies at VŠB-TUO" no.: 04766/2017 / RRC (Moravian-Silesian Region).

REFERENCES

- [1] Fujimura T., Takeshita K., Suzuki R.O.: International Journal of Heat and Mass Transfer 130 (2019) 797.
- [2] Koshikawa T., Bellet M., Gandin C.-A., Yamamura H., Bobadilla M.: Acta Materialia 124 (2017) 513.
- [3] Jacob A., Schmetterer C., Khvan A., Kondratiev A., Ivanov D., Hallstedt, B.: Calphad. 54 (2016) 1.

- [4] Gojić M., Sućeska M., Rajić M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004) 947.
- [5] Martiník O., Smetana B., Dobrovská J., Zlá S., Kawuloková M., Gryc K., Drozdová L., Dostál P., Martiníková B.: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 40 (2019) 93.
- [6] Joubert J.M., St-Fleur W., Sarthou J., Steckmeyer A., Fournier B.: *Calphad*. 46 (2014) 55.
- [7] Hao C., Benqiang Z., Militzer, M.: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 3873.
- [8] Vynnycky M., Zambrano M.: *Applied Mathematical Modelling* 63 (2018) 243.
- [9] Jančíková Z., Zimný O., Košťál P.: *Metalurgija* 52 (2013) 379.
- [10] Kong Y.S., Abdullah S., Schramm D., Omar M.Z., Haris S.M.: *Mechanical Systems and Signal Processing* 122 (2019) 597.
- [11] Ding L., Rangaraju P., Poursaee, A.: *Soils and Foundations* 59 (2019) 474.
- [12] Bhadeshia H.K.D.H.: *ISIJ International* 39 (1999) 966.
- [13] Mathew J., Parfitt D., Wilford K., Riddle N., Alamaniotis M., Chroneos A., Fitzpatrick M.E.: *Journal of Nuclear Materials* 502 (2018) 311.
- [14] Sterjovski Z., Carpenter D.K.R., Dunne D.P., Norrish J.: *Journal of Materials Processing Technology* 170 (2005) 536.
- [15] Žmak I., Filetin T.: *Transactions of FAMENA* 34 (2010) 11.
- [16] López-Martínez E., et al.: *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering* 61 (2015) 741.
- [17] Peet M.J., Hasan H.S., Bhadeshia H.K.D.H.: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011.) 2602.
- [18] Koley S., Ray T., Mohanty I., Chatterjee S., Shome M.: *Ironmaking & Steelmaking* 46 (2019) 383.
- [19] Bano N., Nganbe, M.: *Journal of Materials Engineering and Performance* 22 (2012) 952.
- [20] Conduit B.D., Jones N.G., Stone H.J., Conduit G.J.: *Materials & Design* 131 (2017) 358.
- [21] Koprinkova-Hristova P., Tontchev N., Popova S.: *Neural Networks Approach to Optimization of Steel Alloys Composition*. In: ILIADIS, L., JAYNE, C., eds. *Engineering Applications of Neural Networks*. Berlin: Springer, 2011: IFIP Advances in Information and Communication Technology, vol. 363, pp. 315-324.
- [22] Dobrzaski L.A., Sitek W.: *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 25 (2003) 185.
- [23] Arjomandi M., Khorsand M., Sadati S.H., Abdoos H.: *Defect and Diffusion Forum* 273-276 (2008) 329.
- [24] Machů M., Drozdová L., Smetana B., Zimný O., Vlček J.: *Estimation of liquidus temperatures of steel using artificial neural network approach*. In *METAL 2018: 27th International Conference on Metallurgy and Materials*. Ostrava: TANGER, 2018, pp. 56-62.
- [25] Dorofki M., Elshafie A.H., Jaafar O., Karim O.A., Mastura S.: *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering* 33 (2012) 39.

SOLIDIFIKÁCIA VODY V UVÄZNENÝCH SYSTÉMOCH OTÁZKA INTERPRETÁCIE NÍZKOTEPLNOTNÝCH PÍKOV

Igor MAŤKO^a, Katarína ČECHOVÁ^a, Ondrej ŠAUŠA^a,
Helena ŠVAJDLENKOVÁ^b

^a *Fyzikálny ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, SR,
e-mail: igor.matko@savba.sk*

^b *Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, SR*

Pre kvapalinu, ktorá sa nachádza v jemných póroch tuhej látky sa v literatúre zvykne používať označenie “uväznená kvapalina“ (confined liquid). Skúmanie systému “porózna tuhá látka – uväznená kvapalina“ je zaujímavé z viacerých hľadísk. Typické rozmery pórov sa pri týchto systémoch pohybujú v rozsahu niekoľkých desiatín nanometra, až niekoľkých nanometrov. Samotné materiály, ktoré obsahujú jemné póry sa aktuálne stávajú predmetom zvýšeného záujmu kvôli značnému aplikačnému potenciálu v rôznych odvetviach [1].

Početné štúdie systému pozostávajúceho z porózneho materiálu naplneného kvapalinou ukázali, že fyzikálne vlastnosti kvapaliny môžu byť modifikované, prípadne úplne pozmenené [1–6]. Presnejšia informácia o vplyve uväzneného stavu na fyzikálne vlastnosti použitej kvapaliny môže byť využitá na charakterizáciu samotnej poróznej štruktúry materiálu, ktorý je kvapalinou naplnený. Príslušná experimentálne technika je známa ako termoporometria, ktorá je založená na sledovaní fázového prechodu kvapalina – tuhá látka termoanalytickou metódou [1–4]. Stala sa pomerne široko využívanou metódou charakterizácie, zrejme aj pre svoju značnú jednoduchosť, ako pracovná kvapalina sa dá využiť snád’ najbežnejšia kvapalina, konkrétne voda.

Termoanalytické záznamy pre ochladzovanie vody uväznenej v jemných póroch materiálu vykazujú v mnohých prípadoch značne komplexný charakter. Najmarkantnejším prejavom je zdvojená termálna odozva. Prejavuje sa v ideálnom prípade dvojicou píkov odpovedajúcich solidifikácii objemovej vody na povrchu častíc materiálu a uväznenej vody v póroch. Rozdiel teplôt pík, označovaný ako depresia solidifikačného bodu, je dôsledok tlaku generovaného povrchovým napätím v poróznej štruktúre. Prostredníctvom tejto veličiny sa vykonáva charakterizácia poróznej štruktúry technikou termoporometrie [1–4]. V mnohých prípadoch sa však jedná skôr o zdvojený pík, ktorý je vlastne konvolúciou popísaných pík, čo môže sťažiť charakterizáciu. Popri popísaných pikoch sa na krivkách obvykle objavujú pomerne malé píky pri nižších teplotách (typicky ~-40°C). Charakter týchto pík sa pre rozličné materiály značne líši. V princípe sa pripisujú solidifikácii malých (zbytkových) objemov vody prostredníctvom homogénnej nukleácie. V prípade komplexnejšieho tvaru, prípadne znásobenia sa ich interpretácia zdá byť ešte stále dosť otvorená otázka.

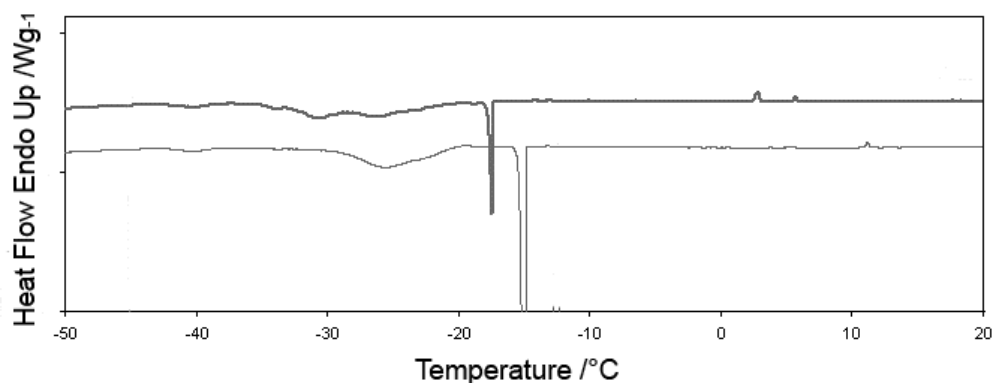
Táto práca predstavuje súhrn niekoľkých príkladov kriviek pre ochladzovanie vody uväznenej v jemných póroch rozličných materiálov so zameraním na pozorované nízokoteplotné píky. Tieto majú značne rozličný charakter pre všetky vybrané materiály. Výsledky boli získané v rámci komplexného výskumu systému “porózna tuhá látka – uväznená kvapalina“, kde sa na charakterizáciu skúmaného systému využíva kombinácia termickej analýzy a mikroštruktúrnych techník [5–12].

Úvodným cieľom je prehľad súvisiacich modelov a úvah z literatúry pre javy, ktoré môžu na vytvoriť analogické nízokoteplotné píky na termoanalytických záznamoch. Analýza termodynamických dát pre podchladenú vodu odhalila existenciu prudkého poklesu

aktivačnej energie pre transfer molekúl vody cez rozhranie voda – ľad pri teplote pod -40°C [13]. Súvisiace pozorovania ukázali, sa jedná približne o limitné teploty na ktoré je možné podchladíť malé objemy vody (konkrétne vodné kvapky). Táto teplota je tiež blízka najnižšej hodnote teploty, pri ktorej sa objavujú spomínané drobné píky na krivkách pre termoanalytické záznamy ochladzovania vody uväznenej v jemných póroch materiálu, čo je predpokladom pre uvedenú interpretáciu tuhnutia prostredníctvom homogénnej nukleácie. V rámci detailnejšej štúdie solidifikácie vody uväznenej v póroch matrice SBA15 (štruktúra bude popísaná ďalej), bol navrhnutý model pre zložitejší charakter nízkoteplotných pík ako dôsledok jemnejších javov [14]. Autori práce študovali ako preplnenú maticu, tak aj čiastočne naplnenú maticu pre viacero úrovní plnenia. Ukázalo sa, že rozdiel v tvare krivky ochladzovania medzi preplnenou a čiastočne naplnenou maticou nespočíva len v prítomnosti píku objemovej vody, Pre čiastočné plnenie dochádza aj k transformácii píku pre uväznenú vodu na sériu drobnejších pík pri teplotách blízko nad -40°C . Na základe iných experimentálnych dát v rámci štúdie bola navrhnutá interpretácia, podľa ktorej píky odpovedajú delaminácii (delayering) istých (pravdepodobne monomolekulárnych) vrstiev vody z tzv. δ -vrstvy, táto predstavuje tenkú vrstvu molekúl vody pri stenách pórov, ktorá nepodstupuje solidifikáciu. Jej prítomnosť sa predpokladá pre uväznené kvapaliny, avšak jej hrúbka je stále predmetom diskusie. Autori práce tiež priznávajú, že pre lepšie objasnenie pozorovaného javu je nutný ďalší výskum. Ďalším cieľom tejto práce je uvedenie niekoľkých príkladov kriviek pre ochladzovanie vody uväznenej v jemných póroch rozličných materiálov. Vzorky skúmaného materiálu boli charakterizované prostredníctvom diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (differential scanning calorimetry – DSC). Merania boli vykonané na DSC8500 (Perkin-Elmer) s automatickým chladičom (200 K). Vzorky, obsahujúce 5–25 mg skúmaného materiálu, boli zakapslované na vzduchu a merania boli vykonané v dynamickej dusíkovej atmosfére. Boli použité kontinuálne režimy chladenia a ohrevu o rýchlosti $w = 2.0^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pre niektoré materiály boli okrem hermeticky uzavretých vzoriek, charakterizované aj nehermeticky uzavreté vzorky, ktoré boli medzi jednotlivými cyklami chladenie/ohrev udržiavané krátku dobu na konštantnej teplote za účelom zníženia obsahu vody v póroch materiálu odparením.

Prvý porózny materiál predstavuje matrica SBA15, obsahujúca uniformné cylindrické póry s regulárnym usporiadaním, konkrétne sa jedná o 2D hexagonálne usporiadanie. Pre túto štúdiu bola vybraná matrica s priemerom pórov 4 nm (dodavateľ Sigma Aldrich). Póry materiálu boli naplnené destilovanou vodou, proces plnenia bol založený na pôsobení kapilárnych síl, ktoré vtiahli definované množstvo vody do pórov. Množstvo, zvolené pre túto charakterizáciu, zodpovedalo miernemu preplneniu.

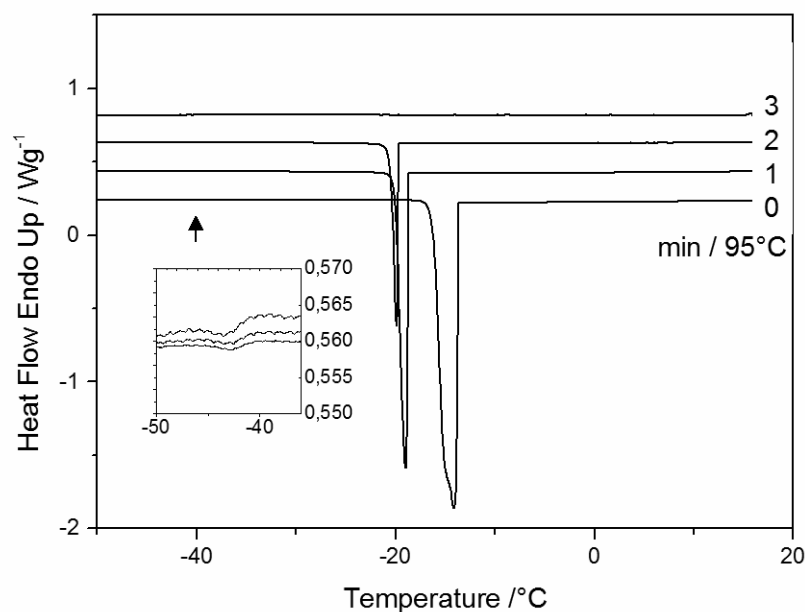
Analýza tohoto systému bola v našom prípade zameraná primárne na prejavy spojené so znížovaním obsahu vody odparovaním. Na krivkách DSC pre ochladzovanie systému sú evidentné píky odpovedajúce solidifikácii objemovej aj uväznenej vody (Obr. 1). Pri prvom bol zaznamenaný efekt posunu teploty nábehu solidifikácie k nižším hodnotám pri znížovaní obsahu vody, analogický efekt bol pozorovaný aj pri iných systémoch [10,11]. Zrejme vďaka zvolenému postupu sa však podarilo dosiahnuť stav, kedy je ešte na DSC krivke stále zreteľný pík solidifikácie objemovej vody, no pík solidifikácie uväznenej vody sa už začína transformovať na sériu drobnejších pík. Ich charakter je však značne podobný výsledkom spomínanej práce [14] a úplné pochopenie vyžaduje ďalší výskum.



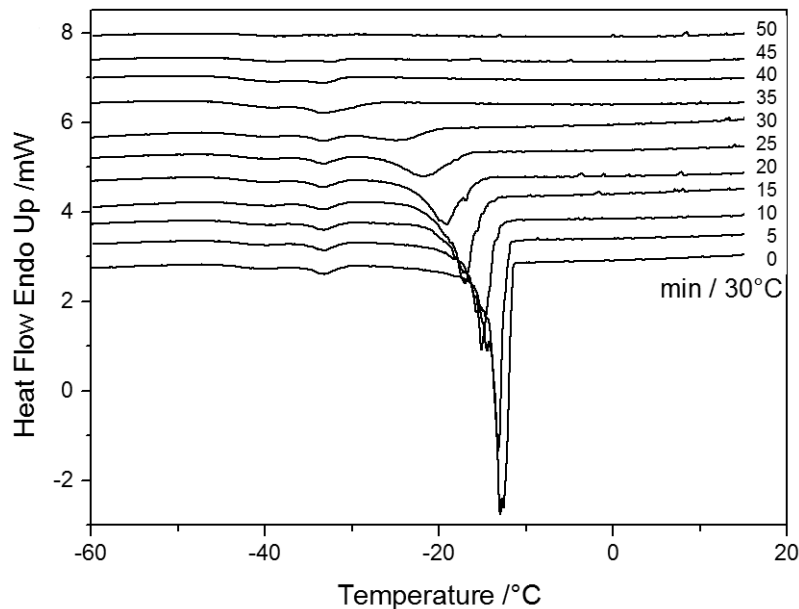
Obr. 1: Súbor DSC kriviek ochladzovania ($w = -2.0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch SBA15. Ukázané sú len krivky pre najnižší dosiahnutý obsah vody prostredníctvom odparovania.

Druhý porózny materiál predstavuje porózne sklo s kontrolovaným priemerom pórov (Controlled pore glass - CPG). Vyrába sa špeciálnym spracovaním borosilikátových skiel [6]. Materiál obsahuje póry nanometrového priemeru, distribúcia veľkostí sa pohybuje blízko strednej hodnoty, ktorá určuje typ skla. Pre túto štúdiu bolo vybrané porózne sklo CPG126 vyrobené v BDH Chemicals Ltd., Anglicko (Trademark CPG-10-120). Charakteristické parametre sú: stredný priemer póru 12.6 nm (dispersita 7.8 %), objem pórov 0.87 mL g^{-1} a povrch pórov $187.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Póry materiálu boli tiež naplnené destilovanou vodou, procesom plnenia bol založený na pôsobení kapilárnych síl. Množstvo, zvolené pre túto charakterizáciu, zodpovedalo tiež miernemu preplneniu. Krivky DSC pre ochladzovanie u tohoto systému vykazujú popri evidentnom píku solidifikácie len jednoduchý drobný pík, objavujúci sa pri teplote $\sim -41.0^{\circ}\text{C}$ (Obr. 2). Podiel príslušnej časti vody je v prípade CPG prakticky zanedbateľný, keďže plocha príslušného píku je $< 0.1 \%$ celkovej plochy solidifikačných pík. Analýza systému v režime odparovania ukázala, že pík nemoní polohu, ani intenzitu až do úplného odparenia vody z materiálu. Tomuto prejavu zrejme dobre zodpovedá predstava, že sa jedná o časť sorbovanej vody, ktorá sa nachádza uväznená v miestach, ktoré sú nedosažiteľné pre kryštalizačný front vyvolaný heterogénnou nukleáciou.

Tretí porózny materiál predstavuje ílovitý minerál montmorillonit (MMT). Patrí do skupiny fylosilikátov a je jedným z najrozšírenejších minerálov. Charakteristickým rysom MMT je značne komplikovaná porózna štruktúra. Pozostáva z vrstvených platničkovitých častíc o priemere $\sim 500 \text{ nm}$ a hrúbke $\sim 1.0 \text{ nm}$, pre ktoré je charakteristická zvýšená kapacita výmeny kationov. Táto štruktúra obsahuje veľa medzivrstvového priestoru. Voda a iné polárne kvapaliny sú takouto štruktúrou silne absorbované, v dôsledku čoho dochádza k jej napučiareniu. MMT použitý v tejto štúdii bol izolovaný dekantačnou metódou z 4 % vodnej suspenzie bentonitu pochádzajúceho z depozitu Stará Kremnička – Jelšový potok (SR) [11]. Pre jednoduchšiu charakterizáciu bol upravený na monoionickú formu, konkrétne Ca^{2+} dopovaný MMT. Tento bol pripravený reakciou výmeny iónov vo vodnom roztoku CaCl_2 ($c = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$). Materiál bol následne prepraný v destilovanej vode a sušený vo vákuu. Póry MMT boli naplnené destilovanou vodou prostredníctvom naparovania, MMT bol uzavretý do nádoby s vodnými parami na viac ako 24 hod.



Obr. 2: Súbor DSC kriviek ochladzovania ($w = -2.0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch CPG126. Počiatočný koeficient plnenia (0 min. / $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$) zodpovedá miernemu preplneniu. Vzorka bola medzi jednotlivými cyklami chladenie/ohrev udržiavaná 1 min. na $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 3: Súbor DSC kriviek ochladzovania ($w = -2.0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch Ca^{2+} dopovaného MMT. Počiatočný stav (0 min.) zodpovedá napareniu po dobu $>24 \text{ h}$. Vzorka bola medzi jednotlivými cyklami chladenie/ohrev udržiavaná 5 min. na $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

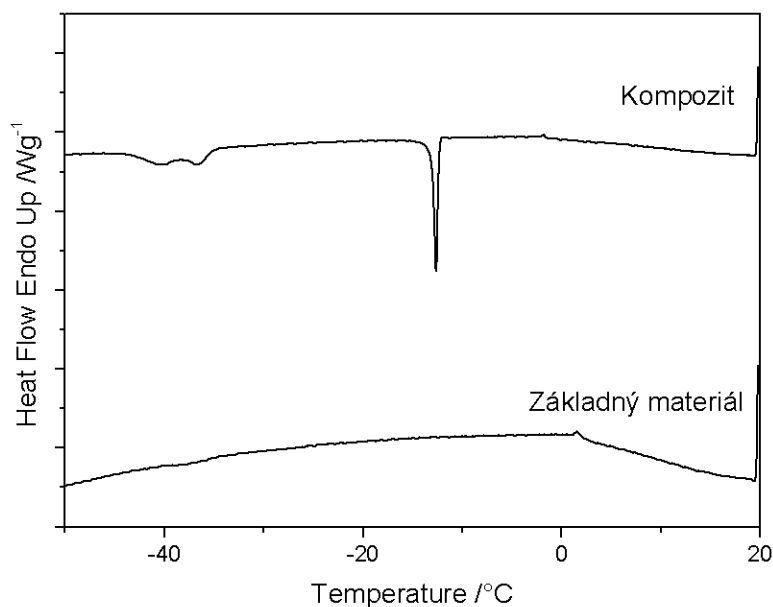
U tohoto systému pík, ktorý sa objavuje pri teplotách homogénnej nukleácie, má zložitejší tvar (Obr. 3). Prejavuje sa ako kovolúcia dvoch píkov mierne rozdielnej intenzity. Podiel

príslušnej časti vody je však v tomto prípade oveľa výraznejší, keďže plocha tohto píku predstavuje približne 8 % celkovej plochy solidifikačných pík. Analýza systému v režime odparovania aj tu ukázala, že dvojica pík nemiení polohu, ani intenzitu až do úplného odparenia vody z materiálu. Interpretácia zrejme súvisí so špecifickým tvarom pórov, v ktorých je značná časť vody pevne viazaná na vymeniteľných katiónoch a stenách platničiek vďaka elektrostatickej interakcii. Prejavy jednotlivých častí absorbovanej vody sa dajú veľmi dobre indikovať prostredníctvom diferenciálnej termálnej analýzy a termogravimetrie, no ich presné určenie je obtiažne [11].

Štvrtý porózny materiál predstavuje karbonizovaná celulóza a jej kompozit [12]. Pre karbonizáciu bola priamo použitá delignifikovaná celulóza GREENCEL (dodávateľ Bukóza Hencovce). Bola karbonizovaná v uzavretej nádobe bez prístupu kyslíka pri 700 °C po dobu 1 hod, ohrev bol vykonaný pieckou Elektro (Bad Frankenhausen). Takto bol pripravený základný vláknitý materiál. Pre širšiu analýzu bol z materiálu pripravený aj kompozitný materiál karbonizovaná celulóza – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s perspektívou technologického využitia [12]). Základný materiál bol ponorený v roztoku obsahujúcom nad 10% hmotn FeCl_3 . Ďalej sa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vyzrážal 10% hmotn. roztokom NaOH, rozpustné chemikálie sa premyli vodou a materiál sa vysušil. Póry vzoriek materiálov boli naplnené destilovanou vodou prostredníctvom naparovania, vzorky boli uzavreté do nádoby s vodnými parami na viac ako 24 hod.

U základného vláknitého materiálu je na DSC krivke ochladzovania prítomný len veľmi malý, sotva zreteľný pík pri teplote $\sim -38^\circ\text{C}$, napriek tomu, že obsah sorbovanej vody je podľa termogravimetrických meraní až okolo 10% hmotn. (Obr. 4). Mikroštruktúrna analýza však naznačuje, že materiál obsahuje veľmi jemnú porozitu, rozmery pórov sú <1 nm, sorbovaná voda sa teda zrejme nachádza v objemoch s rozmermi na úrovni δ -vrstvy a teda nepodstupuje solidifikáciu v procese ochladzovania, čo by vysvetľovalo absenciu intenzívnejšieho píku. Interpretácia nízkoteplotného píku však opäť naráža na nedostatok informácií o morfológii pórov. Pri kompozitnom systéme je na DSC krivke ochladzovania prítomný aj intenzívnejší pík pri teplote $\sim -13^\circ\text{C}$, typickej pre solidifikáciu heterogénnou nukleáciou. Podľa termogravimetrických meraní je obsah sorbovanej vody mierne zvýšený, pohybuje sa okolo 16% hmotn. Častice hydroxidu prítomné v kompozite teda zvyšujú jeho sorpčné schopnosti, materiál obsahuje aj mierne hrubšie póry v ktorých sorbovaná voda môže solidifikovať heterogénnou nukleáciou. Ich prítomnosť ovplyvňuje aj intenzitu a tvar nízkoteplotného píku, prejavuje sa ako kovolúcia dvoch pík mierne rozdielnej intenzity pri teplote tesne nad -40°C . V tomto prípade pravdepodobne tiež prejavuje efekt viazania molekúl vody na steny pórov. Pre tieto systémy zatiaľ nie je známy vplyv zníženia obsahu vody v póroch materiálu na charakter pozorovaných pík.

Záverom možno konštatovať, že solidifikácia vody v uväznených systémoch predstavuje pomerne komplexný jav, v procese ktorého môže dochádzať k celej sérii procesov, ktoré sa prejavujú na termoanalytickom zázname. Jav závisí nielen na rozmeroch a morfológii pórov, v ktorých je voda uväznená, ale aj na chemickej povahe stien pórov a následnej interakcii s molekulami uväznenej vody.



Obr. 4: Súbor DSC kriviek ochladzovania ($w = -2.0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch karbonizovanej celulózy. Rozdiel základný materiál – kompozit je popísaný v texte.

Táto práca vznikla za čiastočnej podpory grantov VEGA 2/0127/17, VEGA 2/0157/17, APVV-16-0369 and APVV-15-0621.

LITERATÚRA

- [1] Riikonen J., Salonen J., Lehto V.P.: J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2011) 811.
- [2] Riikonen J., Salonen J., Lehto V.P.: J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2011) 823.
- [3] Brun M., Lallemand A., Quinson J., Eyraud C.: Thermochim. Acta 21 (1977) 59.
- [4] Landry MR.: Thermochim. Acta 433 (2005) 27.
- [5] Illeková E., Miklošovičová M., Šauša O., Berek D.: J. Therm. Anal. Calorim. 108 (2012) 497.
- [6] Illeková E., Krištiak J., Macová E., Maťko I., Šauša O.: J. Therm. Anal. Calorim. 113 (2013) 1187.
- [7] Iskrová M., Majerník V., Illeková E., Šauša O., Berek D., Krištiak J.: Mater. Sci. Forum 607 (2009) 235.
- [8] Šauša O., Illeková E., Krištiak J., Berek D., Macová E.: J. Phys.: Conf. Ser. 443 (2013) 012059.
- [9] Illeková E., Macová E., Majerník V., Maťko I., Šauša O.: J. Therm. Anal. Calorim. 116 (2014) 753.
- [10] Maťko I., Šauša O., Macová E., Berek D.: J. Therm. Anal. Calorim. 121 (2015) 163.
- [11] Maťko I., Šauša O., Čechová K., Jesenák K.: J. Therm. Anal. Calorim. 133 (2018) 247.
- [12] Maťko I., Šauša O., Čechová K., Novák I., Švajdlenková H., Berek D., Pecz M.: prijaté do J. Therm. Anal. Calorim.
- [13] Pruppacher HR.: J. Atmos. Sci. 52 (1995) 1924.
- [14] Findenegg GH., Jähnert S., Akcakayiran D., Schreiber A.: Chem. Phys. Chem. 9 (2008) 2651.

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF PEATLAND SOIL PROPERTIES THROUGH THERMOANALYTICAL METHODS

František MIKŠÍK^{a,b}, Štěpánka FREITHOVÁ^a, Josef KOTLÍK^a, Jiří KUČERÍK^a, Alasdair MacLEOD^c

^a Institute of Environmental Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 464/118, Brno 612 00, Czech Republic, e-mail: kotlik@fch.vut.cz

^b Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences IGSES, Kyushu University, Kasuga-koen 6-1, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, Japan, e-mail: miksik@kyudai.jp

^c Lews Castle College, University of Highlands and Islands, HS2 0XR Stornoway, Isle of Lewis, United Kingdom, email: alasdair.macLeod@uhi.ac.uk

INTRODUCTION

According to the analysis of Yu et al. [1] the peat bogs across the world have accumulated approximately 530 – 694 Gt of carbon and some even estimates that almost 50 % of the soil carbon deposits (soil carbon pool) are contained in the peatlands, which would make approximately around 1 600 – 1 700 Gt of carbon [2]. The biggest world peat banks are then located and stabilized in the permafrost of Russian's Siberia and North America [2].



Fig. 1: Extraction location and peatland habitat coverage of Scotland, UK (original map from [3], adjusted)

Because of the amount of stored and relatively stabilized carbon, the peatland ecosystems are very important for sustaining and control of natural carbon cycle and disruption of those ecosystems can result in a significant release of CO₂ and CH₄ into the atmosphere. The CO₂ and CH₄ release from peatland is a complicated process and can be triggered by a simple disruption of the water table or atmospheric temperature changes. A release of CO₂

from a drained peatland in Southeast Asia was studied by Hooijer et al. [4] describing serious carbon emission due to the peatland decomposition in the magnitude of 355 Mt to 855 Mt p.a. The temperature effects on boreal fen were examined by Laine et al. [5] concluding only a limited impact of temperature and pointing out water table levels as a more serious matter for northern regions. Therefore, based on those findings we can assume that water levels and water retention capabilities of peat bogs and fens will play an important role in the future stability of the peatlands. In here we describe the peatland soil system and deduce its stability based on various results from based on thermoanalytical methods such as thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

METHODS

Samples were collected on the Outer Hebrides' island Lewis and Hariss in Scotland, the United Kingdom near the harbour city Stornoway. The exact location is shown in Fig. 1. The sampling was conducted in March outside the growing season. The sample was taken from inside an active peat bog area at the full depth from the top vegetation layer down to the solid bedrock as shown as well in Fig.1. The sample was taken from the side of the progressing cutting wall. To obtain a fresh sample first 10 - 20 cm of the weathered peat was removed prior to the actual sampling to uncover undisturbed peat layers. The full length of the sample of 120 cm was vertically separated into 18 equally sized rectangular blocks of thickness around 3 cm and length of 6-7 cm. The individual blocks of the samples were then dried slowly inside a desiccator at laboratory temperature around 20 °C and controlled 43 % humidity until no weight loss was observed anymore. After the drying, the samples were homogenized in a standard laboratory agate mortar.

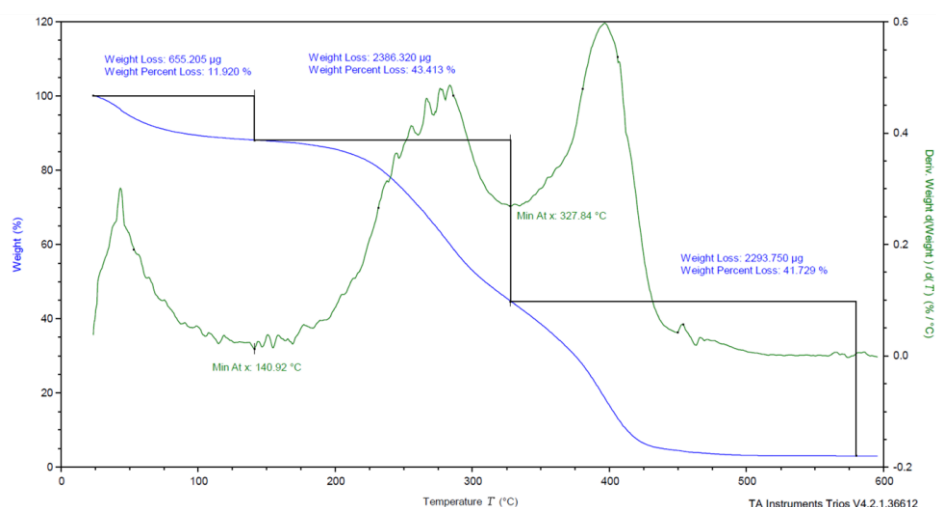


Fig. 2: TGA measurement example of sample D3 (top layer)

In this work were studied the properties of the peatland soil through the TGA and DSC analysis. The objective of the DSC measurement was to observe the thermodynamic properties of the contained water as the temperature of the breaking point of the water molecular bridges (WaMB) connecting the macromolecular structure inside the peat. The used instrument was Discovery DSC 2500 (TA Instruments, US) equipped with an automatic handler and cooling system RSC90. The temperature program was set in the first phase to cooling from ambient temperature to -40 °C with the gradient of 10 °C/minute and then heating to 110 °C again at the rate of 10 °C/min. the amount of the sample was in the

range 2-8 mg inside a standard aluminium pan. The purge gas was nitrogen with a flow of 50 ml/min. The DSC was acquired at least twice for each sample type. The dry mass (water content) was measured for both treated and untreated samples. The amount of thermolabile, thermostable substances and ash content was measured only for homogenized and partially dried samples as explained above. The standard TGA instrument for the analysis was used Discovery TGA 550 (TA Instruments, US). The weight of the dry mass was acquired at the point where the mass change dw was equal to 0 g/°C or at its the minimum in the temperature range from 100 °C to 150 °C. The temperature range was selected in respect to the thermally unstable component which started to influence the mass change typically beyond the 150 °C mark as the thermolabile substances. The measurement was repeated three times for each type of sample. The amount of thermolabile and thermostable substances was measured during the continuous temperature rise when the thermolabile substances decomposed typically in the range of 200 °C to 300 °C and the thermostable substance beyond that point typically up to 500 °C. The temperature programme was finished at the 600 °C mark leaving only the unburnable residua in a form of ash. An example of a standard TGA measurement is provided in Fig. 2.

Values of pH were established on the untreated samples due to the better wettability of the material and therefore better access and mobility of water and creation of hydronium cations as the basic measure for acidity. 130-200 mg of the raw peat was mixed with 60 ml of distilled and deionized water and after 15 minutes the pH was measured as direct consumption of NaOH solution until neutral pH was achieved. The measurement was conducted on automatic titration stand Schott, TitroLine alpha plus (SI Analytics, Germany). The freshly prepared NaOH solution was calibrated by a standard solution of oxalic acid. The pH meter was calibrated as well by a precise laboratory buffer solution of $\text{pH} = 7.00 \pm 0.05$ (Sigma Aldrich, Germany). The measurement was repeated twice for each sample type.

RESULTS

The summary of all the results is provided in Table 1. The top layer of the extracted peat is only slightly acidic ($\text{pH} \sim 6$) allowing the existence of more diverse botanical environment rather than predominant *Sphagnum* moss as in case of more acidic peat bogs [6]. The measured pH values can give us some basic information about the peat type and composition. The pH then drops with the depth reaching the minimum of $\text{pH} = 5.1$ at the utmost bottom. Although the actual composition of the organic acid composition was not analysed typical humic substances such as humic and fulvic acids can be expected. The increase in acidity is connected to the dominant transport mechanism of nutrients in the observed peat column (rainfall) when the smaller and better soluble fulvic acids are transported to the lower layers. In Fig. 3 (left) is shown the actual progress of the pH on the depth when two zones can be clearly distinguished. One with a rapid change of acidity down to around 50 cm of depth and a slow-change zone for the rest of the depth. This boundary may suggest a change in the transport process and water permeation properties. One of the analysed parameters was the stability of the water molecular bridges (WaMB) showing the relative stability of the macromolecular structures and water retention capabilities of the peatland organic soil. The water bridges breaking point was measured as a sudden change in the heat flow in the typical region 40 °C – 60 °C. The middle and the minimum temperature necessary for the bond breaking are shown in Fig. 3 (right) over the depth region. Except for the top, the breaking temperature did not rise over 50 °C. The importance of WaMB stability can be also seen in the retention capacity for gasses trapped

in the structure such as methane as a typical gas produced during the peat formation. Once the WaMB structure which closes the pores ends is broken the enclosed gases from inside can freely escape. Therefore, during the season with low precipitation any disruption of the top stable layer may cause an enhanced release of methane into the atmosphere.

Tab. 1: pH, dry mass share, separation temperature of the WaMB (the numerical part of the sample's names represents median of its depth range in centimetres from the top), content of the thermolabile matter and content of the thermostable matter

Sample	pH	Dry mass (fresh) $w_F/(\%)$	Dry mass (prepared) $w_P/(\%)$	WaMB break temp. $T_{WaMB}/(^{\circ}C)$	Thermolabile substances content $w_{TL}/(\%)$	Thermostable substances content $w_{TS}/(\%)$	Unburnable residua $w_{ash}/(\%)$
D3	6.3	23.1	86.5	58.5	44.45	40.21	3.15
D10	6.1	15.8	87.9	49.0	40.51	45.78	3.33
D17	6.0	15.8	87.5	48.1	38.68	47.36	3.34
D23	5.8	13.2	88.1	47.7	37.98	48.88	3.40
D30	5.7	14.0	89.9	47.0	35.52	51.95	2.79
D36	5.6	15.4	89.3	46.7	34.62	53.00	2.87
D43	5.5	13.9	88.4	46.8	34.06	53.66	2.64
D50	5.4	15.7	88.7	46.8	36.55	51.10	2.70
D56	5.3	17.0	88.1	46.9	31.99	54.16	3.25
D63	5.4	18.0	88.9	47.1	32.34	55.22	2.81
D69	5.3	18.2	90.4	46.8	33.51	53.78	3.30
D76	5.4	16.2	88.3	46.8	32.70	54.58	2.85
D83	5.3	15.4	89.2	46.6	31.24	55.65	3.76
D89	5.3	14.4	87.5	46.7	27.00	58.43	3.57
D96	5.2	16.5	88.0	46.3	27.64	57.93	3.92
D102	5.3	15.9	88.3	46.1	28.58	56.93	4.52
D109	5.3	17.4	88.2	46.3	28.61	56.11	5.11
D116	5.1	35.0	87.4	46.6	25.17	43.59	22.14

If we compare the WaMB breaking point values of the peat from this work with other soil types we can see that the regular soil has much higher values for the breaking of the water molecular bridges 50 - 70 °C [7], and that it stabilizes with depth as the peat becomes more compact and regular. This means that the water is actually connected to the peat structures only poorly and peat type of soil is more endangered by lack of water and the process of drying can be much faster than usually expected.

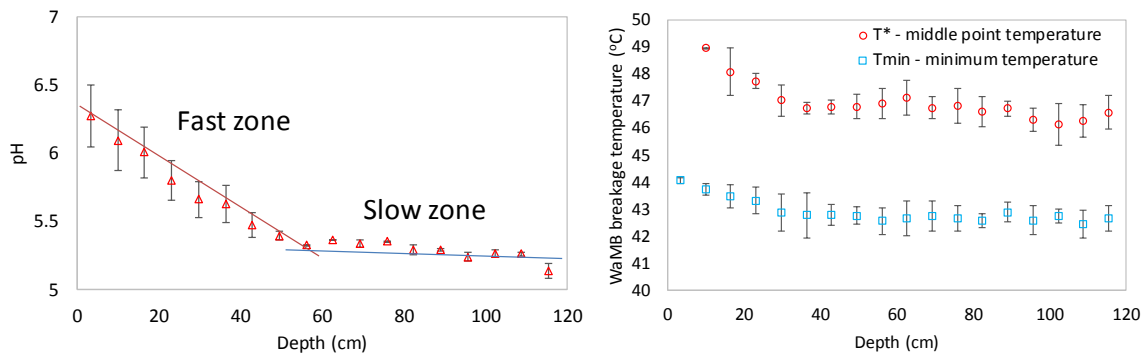


Fig. 3: Dependence of pH on the depth of the peatland soil (left) and dependence of the WaMB breaking middle and minimum temperature on the depth of the peatland soil (right)

Dry mass content of the freshly extracted samples and samples prepared for analysis as described in the methods section are shown in Fig. 4 (left). The water content is naturally much higher for the fresh samples containing typically over 80 % of water in the whole volume. The fresh samples show a certain increase in the dry mass content near the top as the consequence of the structure with higher porosity. Once prepared (drained of free water) the values show the actual water content as a share the actual dried organic matter content.

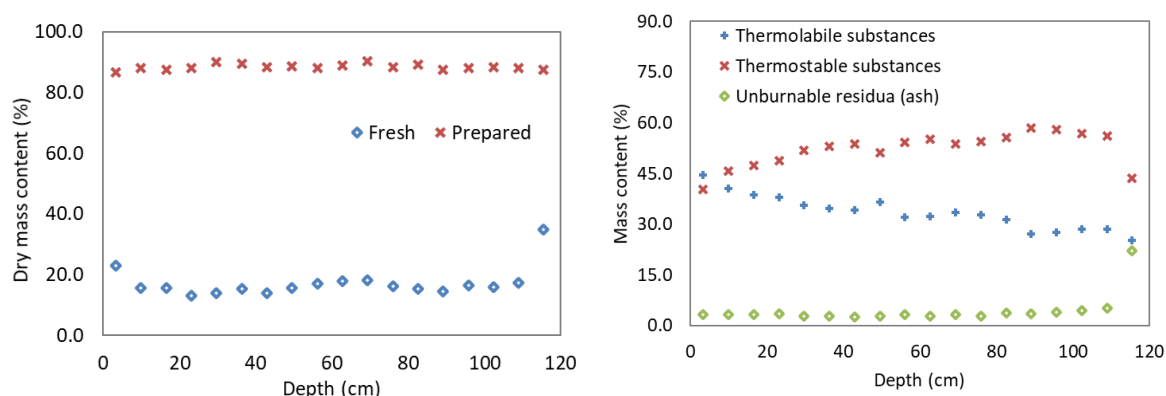


Fig. 4: Dry mass content on the depth of the peatland soil (left) and dependence of the thermolabile, thermostable matter and ash content on the depth of the peatland soil (right)

Concerning the TGA measurement at higher temperatures were considered another three regions. After the full water desorption typically at the temperature of 150 °C the thermolabile substances started to decompose followed by thermostable substances at > 300 °C. From the results can be therefore deduced that near the surface, active decomposition processes still occur and simpler substances are formed (lipids, amino acids, sugars and other smaller structural units containing alcohol, phenolic and carboxyl functional groups). In the deeper layers are then these structures are combined into humic substances (humic a., fulvic a., etc.) [8]. These active decomposing processes are then important for proper ageing of the peatland soil creating a stable and compact environment. However, despite the high apparent stability due to the possible low content of hydroxyl or other polar-protic functional groups, the system is sensitive to change of the water levels. The poor connection of water to the peat's organic structure which was previously showed by the low breaking temperatures of the WaMB has another implication to the system, it is the low rewetting ability of the once dried peat as showed on several occasions in the literature [8]. This makes the system not only sensitive but as well as difficult to restore.

CONCLUSION

The results show that the top layer of the peatland soil can stabilize the water at the same magnitude level as regular soil. However, this top layer covers and protects layers which are more susceptible to drying based on the lower measured temperatures of WaMB breaking. The analysis of thermolabile and thermostable proves the typical behaviour of peat ageing and higher chemical stability with increasing depth via the increasing concentration of thermostable substances. This creates more tension for the top layer if exposed to sudden changes in the environment. Despite the different amount of thermolabile and thermostable substances, the unburnable residues remain almost the same

through the whole depth of the soil showing stable long-term properties of the examined system and very high content of burnable carbon.

LITERATURE

- [1] Yu Z. et al.: *Geophysical Research Letters* 37 (2010) 1.
- [2] Tarnocai C. et al.: *Global Biogeochemical Cycles* 23 (2009).
- [3] Izquierdo N.L.: *Carbon and Peatland in Scotland, Smoke on Water*,
<http://www.grida.no/resources/12544>.
- [4] Hooijer A. et al.: *Biogeosciences* 7 (2010) 1505.
- [5] Laine A.M. et al.: *Global Change Biology* 25 (2019) 1995.
- [6] Robichaud A. et al.: *Mires and Peat* 5 (2009) 1.
- [7] Kučerík J. et al.: *Langmuir* 34 (2018) 12174.
- [8] Pospíšilová L. et al.: *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science* 61 (2011) 661.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ BIOMATERIÁLŮ PRO AKUMULACI TEPLA

Milan OSTRÝ^a, Veronika ŘEZÁČOVÁ^b, Pavel CHARVÁT^c, Jiří KUČERÍK^b

^a Ústav pozemního stavitelství, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně,
Veveří 512/95, 602 00 Brno, ČR

^b Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení
technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR, e-mail: kucerik@fch.vut.cz

^c Energetický ústav, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně,
Technická 2896/2, 61669 Brno, ČR

ÚVOD

Trendem současné doby je snaha o větší využívání energie z obnovitelných zdrojů (OZE) pro krytí energetických nároků při provozování budov [1]. Využíváním OZE se obecně snižuje spotřeba fosilních paliv, klesají emise skleníkových plynů a naopak se zvyšuje energetická bezpečnost. Rovněž tak OZE přispívají k energetické soběstačnosti budov. Větší podíl OZE však s sebou přináší potřebu řešení časové neshody mezi nabídkou energie a poptávkou po ní. Tato situace je typická pro energii získávanou konverzí slunečního záření např. na elektřinu nebo teplo. Tuto situaci lze řešit pouze efektivní akumulací energie v různých formách. V případě, kdy je vhodné zapojit akumulaci tepla, je možné uvažovat se třemi způsoby akumulace. Jedná se o akumulaci citelného tepla, akumulaci při změnách skupenství a akumulaci tepla při vratných chemických reakcích [2]. V současné době se v případech, kdy jsme limitováni prostorem nebo hmotností akumulačního média, jako perspektivní jeví akumulace při změnách skupenství využívající zejména vratného fázového přechodu mezi pevným a kapalným skupenstvím. Výhodou v porovnání s akumulací citelného tepla je vyšší hustota skladované energie vztažená na jednotku hmotnosti nebo objemu. Materiály, které se využívají pro akumulaci při změnách skupenství, označujeme jako Phase Change Materials (PCMs). Zástupce PCMs lze vybírat ze skupiny organických nebo anorganických látek [3]. Protože akumulace tepla při změnách skupenství probíhá v úzkém teplotním intervalu, nabízí se možnost její integrace ve stavebních konstrukcích pro zajištění požadovaného stavu vnitřního tepelného mikroklimatu. Vzhledem k celosvětovému záměru snižování emisí skleníkových plynů a obecně snižování zátěže životního prostředí výstavbou, provozováním a odstraňováním staveb, je třeba i v oblasti akumulačních látek hledat takové, které vyhoví požadavkům na bezpečné užívání a ochranu životního prostředí. Takovými látkami mohou být mj. oleje a tuky, které se běžně používají pro potravinářské účely. Tyto akumulační látky rostlinného nebo živočišného původu se označují termínem Bio-based PCMs. Mezi bio-based PCMs řadíme např. sójový olej, kokosový olej, palmový olej a hovězí lůj [4]. Autoři uvádí, že tyto látky mají vysoký obsah latentního tepla, dobrou tepelnou stabilitu a jsou netoxické. V porovnání s parafíny jsou Bio-based PCMs také méně hořlavé. Tyto látky byly v minulosti podrobeny testování, ale jejich rozšíření a povědomí o nich zaostává za PCMs, které jsou vyráběny na bázi parafínů nebo hydrátů solí. Konkrétním příkladem může být kokosový olej, který byl podroben testování za účelem využití jako akumulační látka pro pasivní chlazení interiérů budov v tropickém pásmu [5]. V daném případě autoři zjistili, že akumulace tepla probíhala v teplotním rozsahu 20 až 25 °C, zatímco vybíjení akumulované energie nastávalo mezi 16 až 18 °C. Tento experiment ukázal na nutnost zajištění odvodu akumulovaného tepla větráním venkovním vzduchem v nočních hodinách. V přídě aplikace PCMs v budovách je však třeba z důvodu změny skupenství zajistit, aby kapalná

fáze neohrožovala funkci a životnost dalších materiálů a neuvolňovala se do interiéru. Bio-based PCMs mohou být ve formě mikrokapslí snadno zabudovatelné do stavebních konstrukcí. V případě vhodně zvoleného obalového materiálu mohou být výsledné tepelně akumulční mikrokapsle zcela biologického původu [6]. Pro návrh a predikci chování jakéhokoli tepelně akumulčního systému je třeba znát pro každou konkrétní uvažovanou akumulční látku její fyzikální vlastnosti, např. měrnou tepelnou kapacitu, součinitel tepelné vodivosti a obsah latentního tepla. Kromě toho je u PCMs důležitý rozsah teplot fázové změny ať už při akumulaci nebo uvolňování tepla. Dále je důležité znát, zda je akumulční látka náchylná k přechlazení tzv. subcooling nebo supercooling, který do značné míry ovlivňuje rychlost a způsob uvolňování akumulovaného tepla. Z tohoto důvodu byla cílem práce analýza termofyzikálního chování a stanovení vybraných charakteristik dvou na tuzemském trhu dostupných PCMs na biologické bázi.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako vhodné biomateriály pro PCM aplikaci byly v této práci testovány kokosový olej PURITY VISION® a rafinovaný kokosový tuk VitaD'or. Vzorky byly analyzovány bez další úpravy.

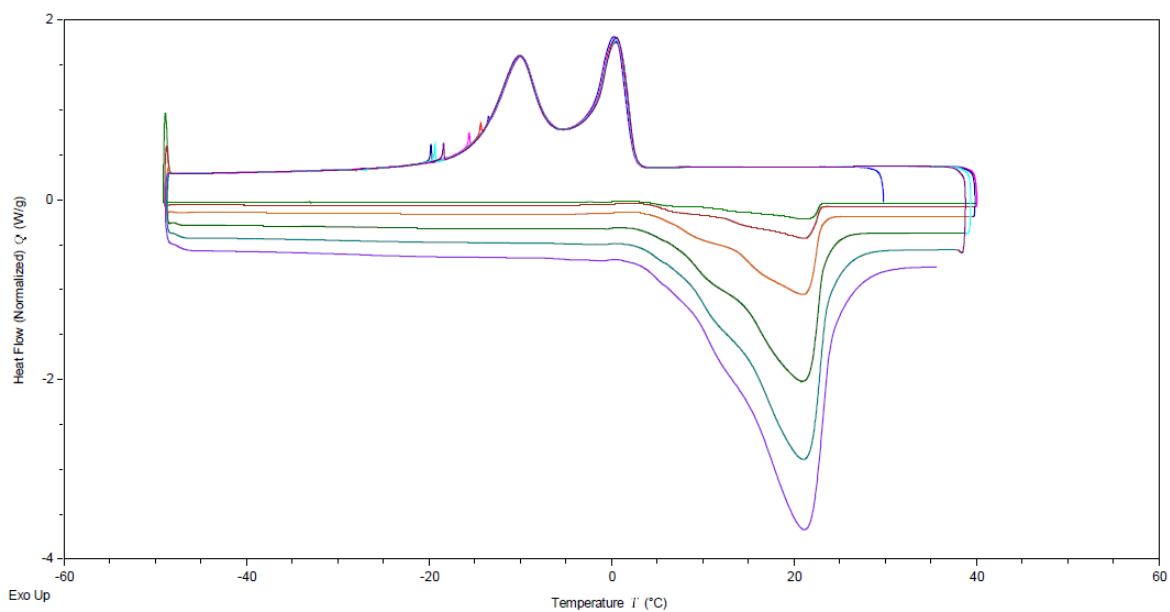
K analýze byl použit DSC 2500 TA Instruments, vzorky byly analyzovány v hermeticky uzavřených Al pánvičkách. Měření probíhalo v atmosféře dusíku, rychlost průtoku 50 ml/min. Vzorky byly vystaveny proměnlivému teplotnímu režimu, detaily jsou popsány v dalších odstavcích.

VÝSLEDKY A DISKUZE

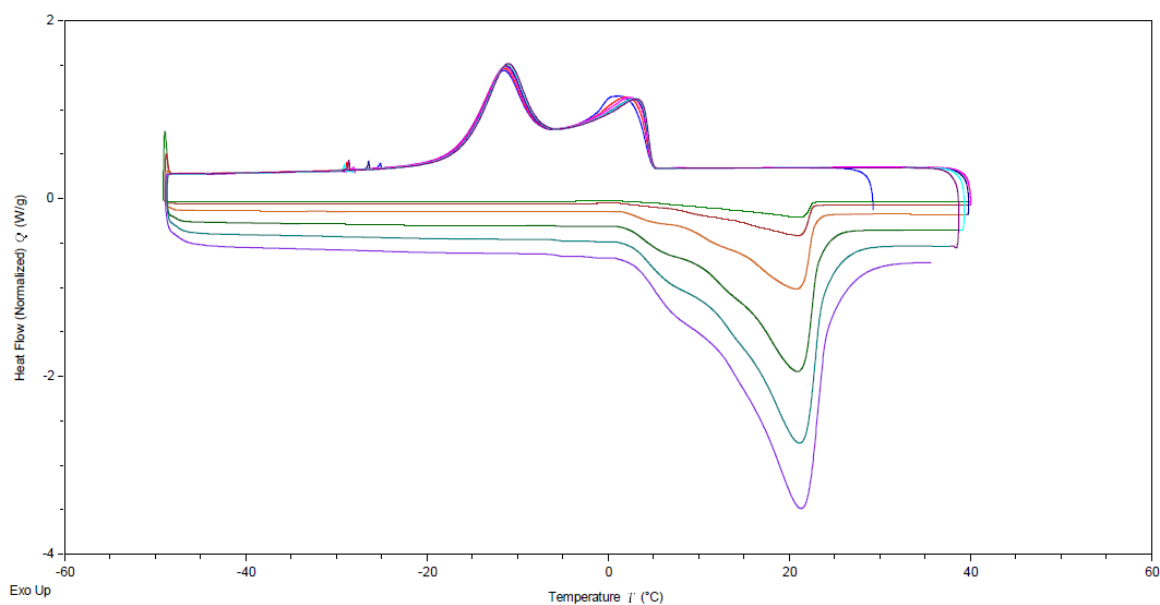
Kokosový olej a kokosový tuk byly sledovány pro posouzení jejich chování při různých rychlostech ohřevu a stejné rychlosti chlazení a při různých rychlostech chlazení a stejné rychlosti ohřevu. Obrázek 1 ukazuje termoanalytický záznam pro kokosový olej a různé rychlosti ohřevu, konkrétně 1; 2; 5; 10; 15 a 20 °C/min, a konstantní rychlost chlazení 10 °C/min. Obrázek 2 pak znázorňuje obdobnou závislost normalizovaného teplotního toku na teplotě pro kokosový tuk a různé rychlosti ohřevu.

Tabulka 1 sumarizuje hodnoty normalizovaných entalpií (J/g) pro kokosový olej a tuk získané při různých rychlostech ohřevu v teplotním rozsahu 1-20 °C/min a předcházející rychlost chlazení 10 °C/min.

Z termoanalytických záznamů na obrázku 1 a z tabulky 1 je patrné, že i když entalpie krystalizace (píky „exo“) mají stejný průběh, entalpie tání mají klesající tendenci se vzrůstají rychlostí ohřevu. Tento fenomén se nedá připsat na vrub rozdílné kalibraci, protože entalpie standardu $\ln$ se za těchto podmínek lišila za jednotlivých rychlostí ohřevu pouze nepatrně. Lze se tedy domnívat, že v píku tání jsou schovány i další procesy, především rekrytalizace, která je u těchto materiálů častým jevem.



Obr. 1: Termoanalytický záznam pro BIO kokosový olej PURITY VISION® a pro různé rychlosti ohřevu (1-20 °C/min) a rychlosti chlazení 10 °C/min



Obr. 2: Termoanalytický záznam pro kokosový tuk rafinovaný VitaD'or a pro různé rychlosti ohřevu (1-20 °C/min) a rychlosti chlazení 10 °C/min

Tab. 1: Hodnoty entalpie (J/g) pro různé rychlosti ohřevu

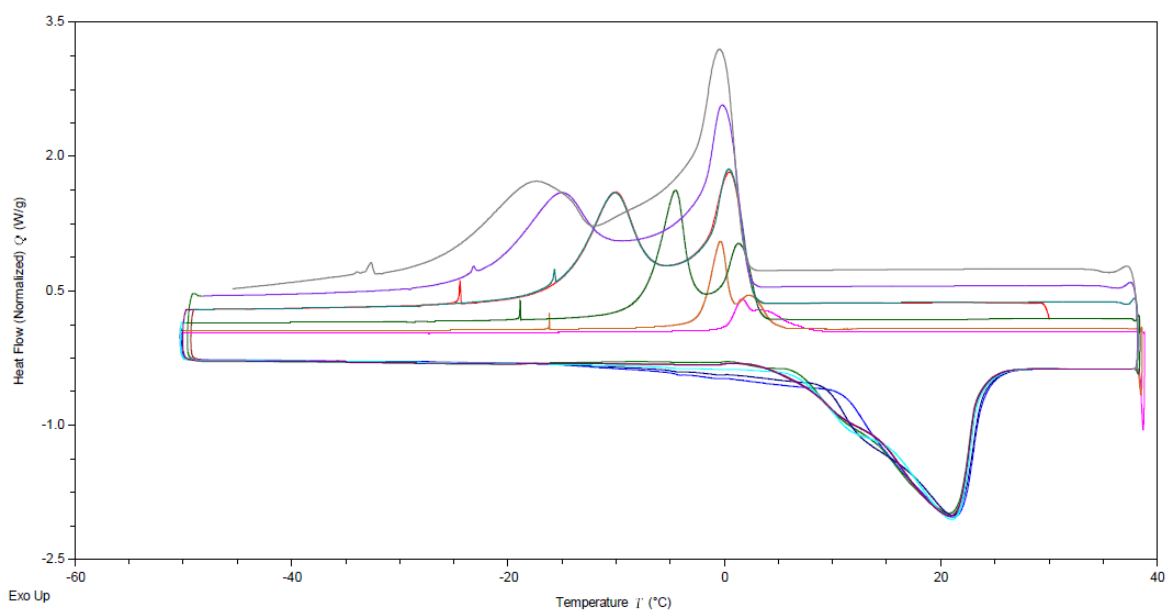
Ohřev	BIO kokosový olej PURITY VISION®	Kokosový tuk rafinovaný VitaD'or
1 °C/min	111	105
2 °C/min	104	99
5 °C/min	101	97
10 °C/min	98	95
15 °C/min	96	93
20 °C/min	94	92

Tyto závěry jsou pak částečně potvrzeny experimenty, které byly na obou materiálech prováděny při různých rychlostech chlazení. Termoanalytické chování kokosového oleje při různých rychlostech chlazení v intervalu 1-20 °C/min a rychlosti ohřevu 10 °C/min je zaznamenáno v grafu na obrázku 3 a pro kokosový tuk na obrázku 4. Na obou obrázcích je zřetelný významný vliv různých rychlostí chlazení na zaznamenanou krystalizaci materiálu, jakož i určitý vliv této historie na následné tání při stejných rychlostech ohřevu. Hodnoty normalizovaných entalpií (J/g) pro stejnou rychlost ohřevu (10 °C/min) a předcházející rozdílné rychlosti chlazení pro kokosový olej a tuk stanovené integrací příslušných píků jsou uvedeny v tabulce 2.

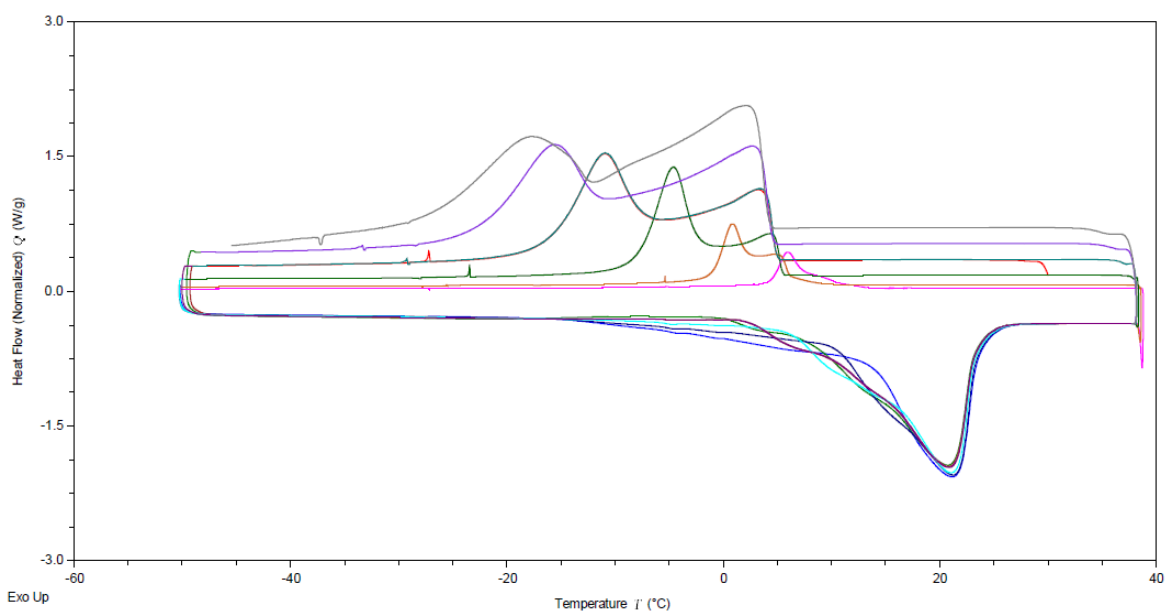
Z těchto hodnot vyplývá, že oba biomateriály mají poměrně velkou tendenci k podchlazení, nicméně vliv na celkovou entalpii (tabulka 1 a 2), stejně tak jako na teplotu tání/krystalizace (obrázky 3, 4), není příliš veliký. Je tedy otázkou, zda 20% rozdíly v přijatém a vydaném teple jsou stále ještě přijatelné či nikoliv. Ty jsou u materiálů na bázi vody, především ve formě mikrokapiček, mnohem větší. Nicméně, v porovnání s materiály na bázi vodných roztoků, je entalpie tání zkoumaných biomateriálů přibližně třetinová. Získaná data také ukazují, že mezi oběma materiály není velký rozdíl v entalpiích. Při jejich využití bude tedy nutné brát v úvahu především konzistenci, případně jejich stabilitu. Na tuto základní práci bude navázáno použitím dalších DSC metod, především pro stanovení případných hysterezí v jejich teplotně-entalpickém chování.

Tab. 2: Hodnoty entalpie (J/g) pro stejnou rychlost ohřevu (10 °C/min) a předcházející rozdílné rychlosti chlazení

Ohřev 10 °C/min po rychlosti chlazení	BIO kokosový olej PURITY VISION®	Kokosový tuk rafinovaný VitaD'or
1 °C/min	111	111
2 °C/min	106	107
5 °C/min	101	99
10 °C/min	98	96
15 °C/min	100	97



Obr. 3: Termoanalytický záznam pro BIO kokosový olej PURITY VISION® a pro různé rychlosti chlazení (1-20 °C/min) a rychlost ohřevu 10 °C/min



Obr. 4: Termoanalytický záznam pro kokosový tuk rafinovaný VitaD'or a pro různé rychlosti chlazení (1-20 °C/min) a rychlost ohřevu 10 °C/min

Tato práce vznikla s podporou GA ČR v rámci Projektu 19-20943S „Kompatibilita plastů a kovů s materiály pro akumulaci tepla při změnách skupenství pro integraci v budovách.“

LITERATURA

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/844 ze dne 30. května 2018, kterou se mění směrnice 2010/31/EU o energetické náročnosti budov a směrnice 2012/27/EU o energetické účinnosti.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex:32018L0844>
- [2] Alva G., Lin Y., Fang G.: Energy 144 (2018) 341.
- [3] Fleischer A.S.: Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials. Fundamentals and Applications. Springer International Publishing AG, Switzerland 2015.
- [4] Jeong Su-G., Chung O., Yu S., Kim S., Kim S.: Solar Energy Materials & Solar Cells 117 (2013) 87.
- [5] Wonorahardjo S., Sutjahja I.M., Kurnia D., Fahmi Z., Putri W.A.: Buildings 8 (2018) 1.
- [6] Németh B., Németh A.S., Ujhidy A., Tóth J., Trif L., Gyenis J., Feczko T.: Solar Energy 170 (2018) 314.

THE STUDY OF PHASE CHANGE MATERIALS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Veronika ŘEZÁČOVÁ^a, Pavel CHARVÁT^b, Milan OSTRÝ^c, Jiří KUČERÍK^a

^a *Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: rezacova@fch.vut.cz*

^b *Department of Thermodynamics and Environmental Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic*

^c *Institute of Building Structures, Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology, Veveří 512/95, 602 00 Brno, Czech Republic*

INTRODUCTION

The Phase Change Materials (PCMs) have already become a well-established category in the area of thermal energy storage. Nonetheless, there are still certain challenges in the characterization of the PCMs. The main advantage of the PCMs in thermal energy storage is the possibility to store large amount of heat in rather narrow temperature intervals due to absorption/release of latent heat during phase transitions. The phase transitions of PCMs were often considered an isothermal process in theoretical studies. Since phase transitions of many PCMs take place in certain temperature intervals the simplification to the isothermal process can lead to overrating of the thermal energy storage potential in some applications [1]. As a result, more detailed characterization of the PCMs, with the aim to provide reliable input data for computational models, has been required in recent years [2]. This concerns not only the phase change temperature ranges but other thermophysical properties and also the overall behavior of the PCMs during phase transitions [3]. The suitable candidates for PCMs are selected from several categories of materials (organic, inorganic, metals, eutectics, etc.). Though the latent heat of fusion is an important property of a potential PCM there are other properties and characteristics that play an important role. Organic PCMs (e.g. alkanes or fatty acids) have relatively small thermal conductivity, which limits the heat transfer rates between the heat storage materials (PCM) and the heat transfer fluids (HTFs) in thermal energy storage systems. The organic PCMs also exhibit rather large changes of the specific volume during the transition from the solid to the liquid state and vice versa. The change in the specific volume often exceeds 10 %. Some inorganic materials, such as salt hydrates, have a tendency to supercooling - cooling below the nominal solidification temperature without changing the phase from the liquid to the solid state [4]. This represents a serious problem in thermal energy applications. Another issue with the PCMs, addressed in the present paper, is the hysteresis of the enthalpy-temperature relationship $h(T)$ during the complete and incomplete phase transitions. This issue has recently been addressed by a number of researchers [5] and as of now, it is not satisfactorily resolved. Many studies show that the melting and solidification processes of some PCMs do not follow the same $h(T)$ curve (Fig. 1). Since the entire volume of a PCM in a thermal energy storage (TES) system may not undergo the complete phase transition during heat storage cycles the behavior of PCMs during incomplete phase transitions plays an important role in performance simulations of TES systems.

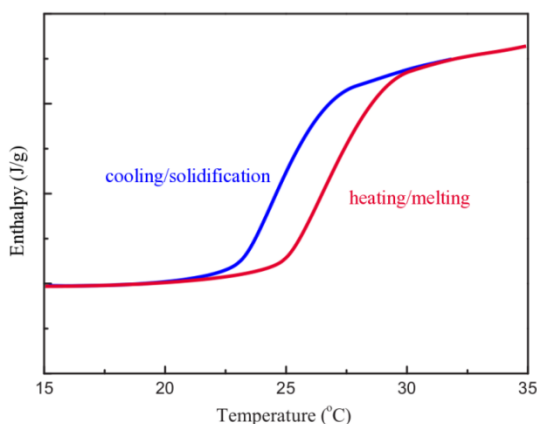


Fig. 1: Hysteresis of enthalpy-temperature relationship

One of the common methods for computer modeling of phase transitions is the enthalpy method, where the knowledge of the enthalpy-temperature relationship $h(T)$ is of utmost importance. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a commonly used experimental technique in characterization of PCM [6]. Since the DSC utilizes rather small samples of PCMs (usually between 10 mg and 50 mg) other techniques allowing testing of larger samples, such as the T-history method, have been proposed and implemented [7]. In this work, we present first step in this research, which focuses on the determination of the thermophysical properties of PCM under changing heat-cool conditions. In other words, the understanding the hysteresis of enthalpy in dependency on temperature requires fundamental knowledge on the behavior of PCM. Furthermore, the first results of application of step-wise DSC, which can potentially be used for the separation of the individual phases of PCM's melting and crystallization are presented.

EXPERIMENTAL

As a model PCM was used Linpar 18-20, Sasol, Germany, which consists of a mixture of heptadecane, octadecane, nonadecane and eicosan. The sample was analyzed as received. The experiments were conducted by using DSC 2500 TA Instrument equipped with RCS90 cooling system. Two procedures were used: a) conventional DSC and b) step-wise DSC. In the case a) heating and cooling cycles were performed at 5 °C/min from 0 °C to 40 °C. In the case of b) the parameters were previously optimized and step 0.3 °C for 10 minutes at heating rate 5 °C/min was employed in the same temperature interval. The samples were measured in an Al hermetically sealed pan, sample mass was always around 5 mg.

RESULTS

Figure 2 reports the results obtained in the experiment, in which the PCM was exposed to different heating rates (1-20 °C/min) and constant cooling rate (5 °C/min) using. As it can be seen the heating run revealed two melting peaks, a peak around 3 °C and a peak around 28 °C.

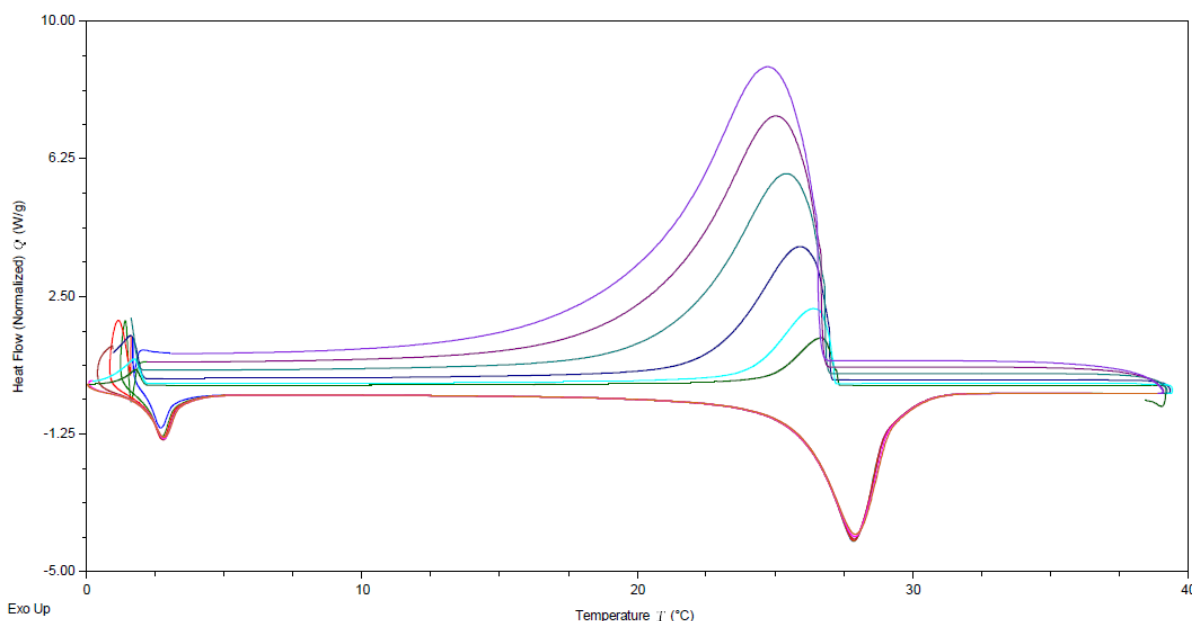


Fig. 2: Thermoanalytical scan of Linpar 18-20 at different heating rate (1-20 °C/min) and 5 °C/min cooling velocity

In this experiment, the faster cooling rate was supposed to prevent formation of perfect crystals in the structure and thus, to decrease the melting enthalpy of the PCM. As shown in Figure 2, the peak areas and temperatures were comparable, which indicates that selected PCM is not prone to changes in crystalline structure upon different regimes of cooling. Similarly, the onsets of crystallization were not changed by different cooling regime, which suggest that no supercooling effects can be expected in Linpar 18-20.

The application of step-wise DSC under optimized conditions, i.e. the process of melting and crystallization were completed, are reported in Figure 3 for crystallization and in Figure 4 for melting. The procedure included a waiting time 10 minutes during which the process DSC record reached the baseline again. Therefore, it can be concluded that the processes occurring during melting/crystallization are relatively fast. In addition, the method confirmed our hypothesis that it can be used for separation of the processes during melting. Nevertheless, several issues should still be discussed.

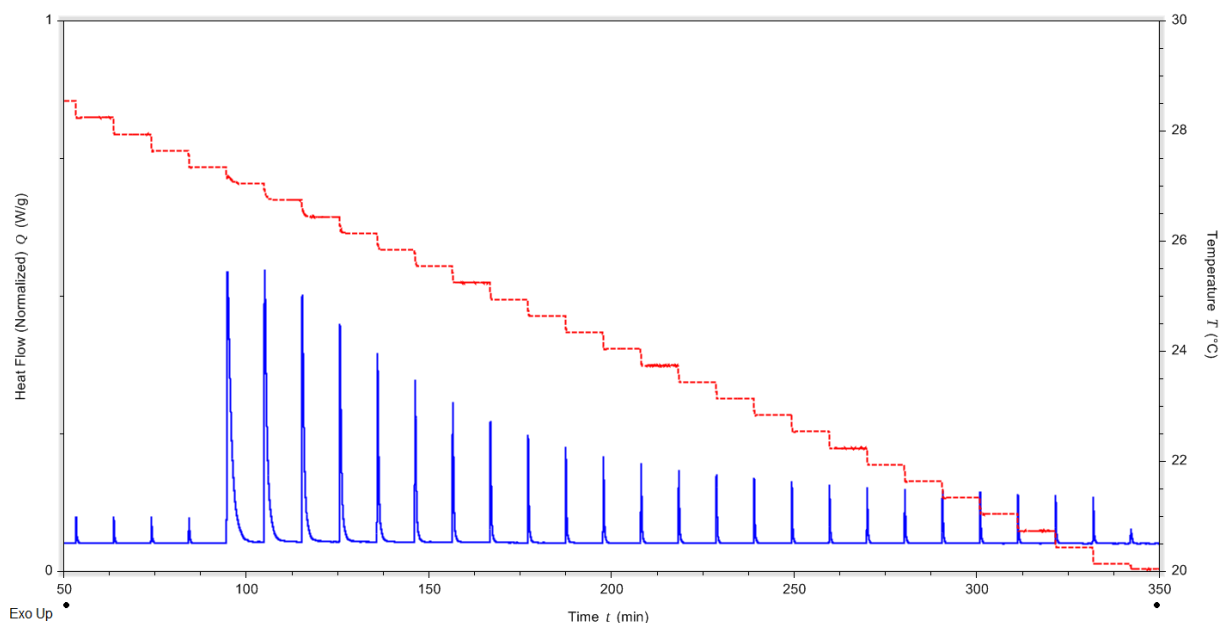


Fig. 3: Step-wise thermoanalytical scan of Linpar 18-20 at 0.3 °C heating step for 10 min.

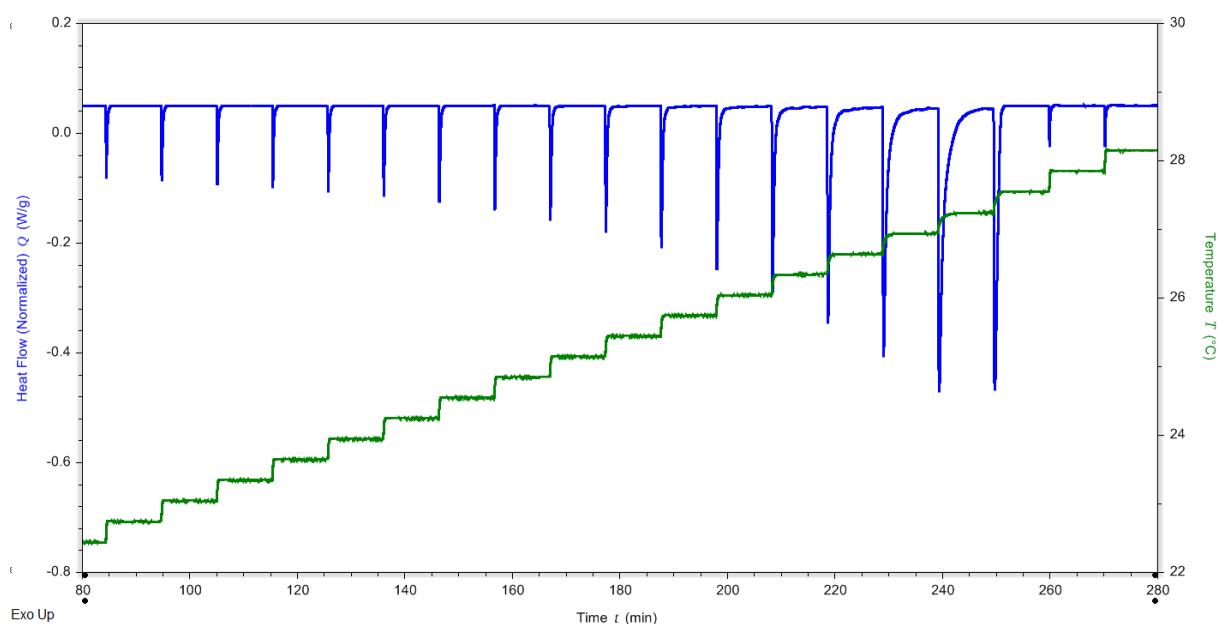


Fig. 4: Step-wise thermoanalytical scan of Linpar 18-20 at 0.3 °C cooling step for 10 min.

The most important issues are reported in Figure 5 and 6. As it can be seen, the comparison of the classical DSC with step-wise DSC results showed a difference between the onset temperature of melting and the endset temperature of crystallization. We conclude that step-wise DSC can better distinguish the temperatures, but it requires more sophisticated analysis of data, mainly distinguishing the processes limits. It tackles the second issue, which is the evaluation of the enthalpy of the processes. In fact, the step-wise DSC experiments showed significantly higher value in comparison to conventional DSC. Notwithstanding, the issues, the step-wise DSC showed a great potential in separation of processes occurring in phase change materials.

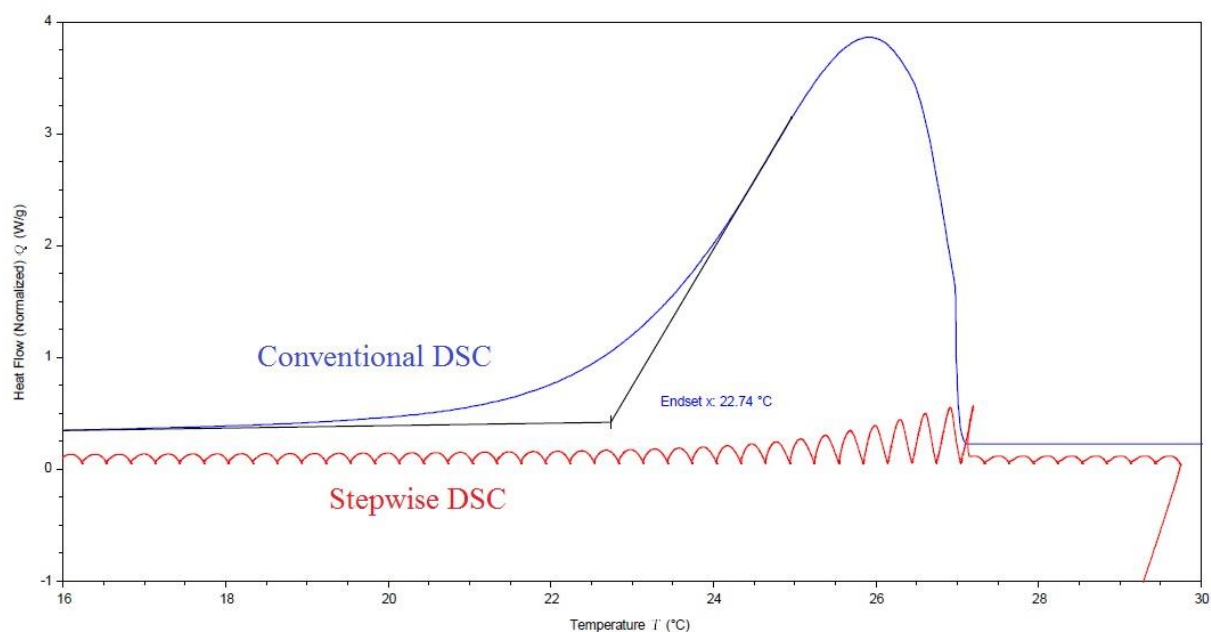


Fig. 5: Comparison of thermoanalytical scans of Linpar 18-20 at conventional 5 °C/min heating velocity and step-wise 0.3 °C for 10 min.

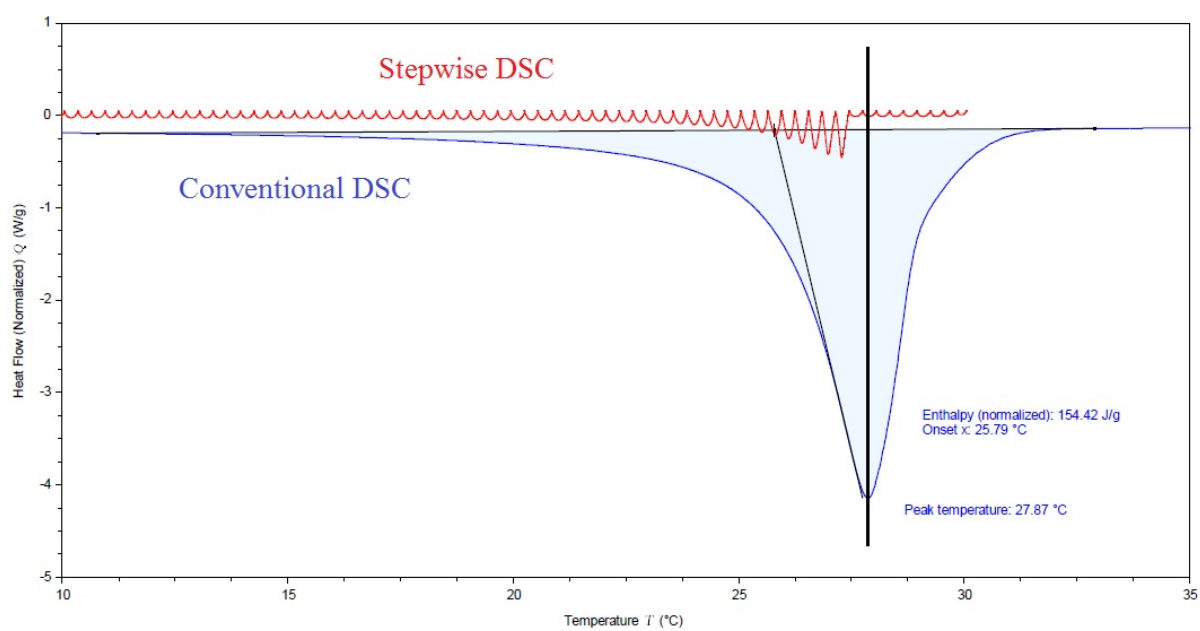


Fig. 6: Comparison of thermoanalytical scans of Linpar 18-20 at conventional 5 °C/min cooling velocity and step-wise 0.3 °C for 10 min.

This work was supported by the Czech Science Foundation under project No. 18-19617S “Hysteresis of the temperature-enthalpy curve during partial phase change of latent heat storage materials.”

REFERENCES

- [1] Mehling H., Hiebler S., Günther E.: Applied Thermal Engineering 30 (2010) 2652.
- [2] Biswas K., Shukla Y., Desjarlais A., Rawal R.: Applied Thermal Engineering 138 (2018) 501.
- [3] Jin X., Hu H., Shi X., Zhang X.: Energy Conversion and Management 106 (2015) 608.
- [4] Zahir Md.H., Mohamed S.A., Saidur R., Al-Sulaiman F.A.: Applied Energy 240 (2019) 793.
- [5] Barz T., Sommer A.: International Journal of Heat and Mass Transfer 127 (2018) 701.
- [6] Barreneche C., Solé A., Miró L., Martorell I., Fernández A.I., Cabeza L.F.: Thermochemica Acta 553 (2013) 23.
- [7] Solé A., Miró L., Barreneche C., Martorell I., Cabeza L.F.: Renewable and Sustainable Energy Reviews 26 (2013) 425.

STUDY OF HYDROXYAPATITE BY THERMOANALYTICAL METHODS

Lenka ŠIMKOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: lenka.simkova1@student.upce.cz*

INTRODUCTION

The title "apatite" refers to a group of compounds with a general formula in form $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, where Z^- may be typically OH^- , F^- , Cl^- [1]. Hydroxyapatite (HAP) has the molecular structure of apatite, where M is calcium (Ca^{2+}), X is phosphorus (P^{5+}) and Z is the hydroxyl group (OH^-). This composition of elements is known as stoichiometric hydroxyapatite and its atomic ratio of Ca/P is 1.67. The chemical formula of HAP is $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, with 39.89 % by weight of calcium, 18.50 % of phosphorus, 41.41 % of oxygen and 0.20 % of hydrogen [2, 3].

The reason for the enlargement of phosphate pigments is rigorous environmental and hygienic limits, which demand the replacement of toxic pigments (e.g. lead, chromate) with nontoxic but very effective pigments [4]. It is known, that HAP is a stable apatite compound and has been used widely due to its resemblance to human bone composition, bioactivity, and biocompatibility [5]. Consequently, HAP was considered as a bioactive material for synthetic bone replacement due to its chemical and biological affinity and biocompatibility with bone tissue [6].

The most common form of HAP is the hexagonal crystal structure, $P6_3/m$ space group, with Ca/P ratio 1.67 [7]. Stoichiometry, pH, temperature, and rate of reagent addition influence the precipitation of HAP. Therefore, it is crucial to control these aspects to produce HAP with an optimum morphology and crystallinity [8]. The optimum Ca/P molar ratio must be 1.667. However one of the main problems related to HAP processing is the low stability of HAP at temperatures near to the sintering range, which is attributed to deviations from the ideal Ca/P ratio [9]. In addition, a lot of factors contribute to complicating the image: sample structure, particle size, purity, powders surface condition, and particles aggregation can support undesirable decompositions and phase transitions [10]. In consequence, several compounds can be formed such as oxyapatite (OHA), oxyhydroxyapatite (OHAP), β -tricalcium phosphate (β -TCP), calcium oxide (CaO) and tetracalcium phosphate (T-TCP) [11, 12]. Particularly the formation of β -TCP ($Ca_3(PO_4)_2$) as the most likely phenomenon in the decomposition process highlights the importance of the Ca/P ratio in the control of HAP stability [10].

The aim of this work is the synthesis of hydroxyapatite powders by the precipitation method with different Ca/P ratios (1; 1.67; 3), pH (7; 12) and the same rate of precipitation (2 ml/min). The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction in order to identify the phase composition and crystallinity (XRD); the elemental composition was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); the powders were analyzed for particle size distribution and the thermal behavior of powders was explored by thermal analysis DTA/TG.

EXPERIMENTAL PART

For a purpose to select convenient synthesis conditions for the formation of hydroxyapatite phase, the thermodynamic stability of the hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ in aqueous solution was analyzed and approved in laboratory conditions [13]. It was found that hydroxyapatite is stable in the pH range from 4.8 to 14. Due to this information, three Ca/P ratios were chosen for the synthesis of hydroxyapatite, which was studied at pH = 7 and pH = 12. Ca/P = 1: in this case, HAP formation occurs in excess of phosphate ions; Ca/P = 1.67: this corresponds to the Ca/P stoichiometry of hydroxyapatite, which is 10/6; Ca/P = 3: HAP formation occurs in excess of calcium ions.

Altogether, 4 samples were synthesized at different synthesis conditions (Table 1, precipitation rate of 2 ml/min). The prepared powders were aged during 24 hours, filtered and washed with distilled water to neutral pH, then dried at 80 °C for 6 h. Characterization of the prepared powders was then performed by XRD, XPS and DTA/TG analysis.

Tab. 1: Overview of the obtained samples and the synthesis conditions

Sample	Composition	Ca/P ratio	pH
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1	7
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	7
3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3	7
4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	12

The phase analysis of the powdered materials was studied by X-ray diffraction analysis (XRD). The phase composition was determined using diffractometer MiniFlex 600 (Rigaku, Japan) equipped with a vertical goniometer of 17 cm in the 2 θ range of 10°–50°. The accuracy of goniometer was $\pm 0.02^\circ$. X-ray tube with Cu anode (U = 40 kV, I = 15 mA) was used (CuK α radiation). The results were evaluated using the PDF-2 database. The elemental composition of the powders was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) equipped ESCA 2SR (Scienta Omicron) with ultra – high vacuum apparatus. The thermal stability of samples was followed by simultaneous thermal analysis using the STA 449C Jupiter (NETZSCH, Germany) which allows simultaneous registration of the thermoanalytical curves TG and DTA. The measurements were performed at the temperature range from 30 to 1100 °C with a heating rate 10 °C·min⁻¹ with a sample weight approx. 60 mg in corundum crucibles and air atmosphere.

RESULTS AND DISCUSSION

By the XRD analysis, two distinct structures of hydroxyapatite have been identified: monoclinic and hexagonal. Figure 1 shows the diffractogram of sample 1 containing the hydroxyapatite diffraction line $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ with the parameters: hexagonal crystalline system; space group P6₃/m. Figure 1 also demonstrates a diffractogram of sample 2 containing the hydroxyapatite diffraction line $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ with the parameters: monoclinic crystalline system; space group P2₁/b. For samples 3 and 4, diffraction lines with the following parameters were identified: hexagonal crystalline system; space group P6₃/m. The XRD profiles of both structures are almost identical, it means that both crystalline structures are very similar. For this reason, it is very difficult to properly recognize these structures from the XRD profiles of the measured samples. These structural types of hydroxyapatite were selected based on the lowest value of FOM (figure of merit), i.e. based on the best match.

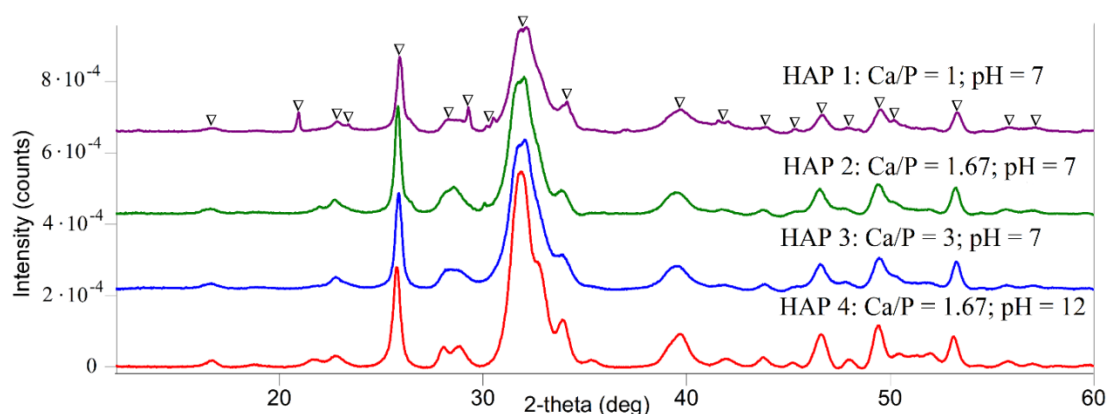


Fig. 1: Diffractogram of crystal system of hydroxyapatite

Core lines of elements and binding energy of hydroxyapatite were detected by the XPS analysis. The XPS image performs the XPS spectrum for sample HAP 1 (Ca/P = 1, pH = 7). The core lines of the elements (Ca 2p, O 1s, P 2p) and Auger electrons of the hydroxyapatite are shown in Figure 2. Auger electrons have binding energy for Calcium LMM 1196.55 ± 0.3 eV and Oxygen KLL 978.05 ± 0.3 eV (Table 2).

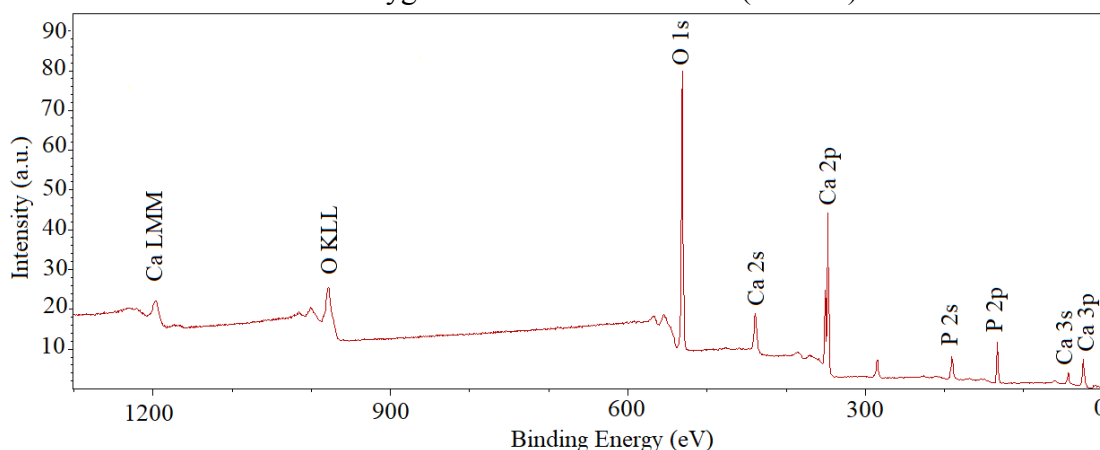


Fig. 2: The core lines and binding energy of hydroxyapatite

Tab. 2: Binding energy and core levels of hydroxyapatite

Element	Core levels	Binding energy (eV)
Calcium	LMM	1196.55 ± 0.3
Oxygen	KLL	978.05 ± 0.3
Oxygen	1s	531.03 ± 0.3
Calcium	2s	440.20 ± 0.3
Calcium	2p	347.04 ± 0.3
Phosphor	2s	190.20 ± 0.3
Phosphor	2p	133.03 ± 0.3
Calcium	3s	45.40 ± 0.3
Calcium	3p	26.40 ± 0.3

According to DTA/TG analysis, the impact of the Ca/P ratio was proven (Figure 3 and 4, Table 2). There is conformity that the thermal behavior of HAP occurs in a four-stage process including dehydroxylation and decomposition [14]:

- Stage 1: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Box_x + x \text{H}_2\text{O}$
(hydroxyapatite) (oxyhydroxyapatite)
- Stage 2: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Box_x \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} + (1-x) \text{H}_2\text{O}$
(oxyhydroxyapatite) (oxyapatite)
- Stage 3: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} \rightarrow 2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
(oxyapatite) (tricalcium phosphate) (tetracalcium phosphate)
- Stage 4: $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \rightarrow 4 \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \uparrow$ or $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3 \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \uparrow$

The first stage, dehydroxylation, incorporates the loss of water, which proceeds through the formation of oxyhydroxyapatite (OHAP) and then oxyapatite (OHA; second stage) where $\Box$ stands for a lattice vacancy in the OH position along the crystallographic c-axis. Decomposition of OHA then proceeds to secondary phases such as tricalcium phosphate (β -TCP) and tetracalcium phosphate (T-TCP; third stage). The transformation of HAP has important consequences in bone engineering and plasma coated implants, since β -TCP is resorbable calcium phosphate, and while it will enhance resorption of HAP implants, decomposition of HAP will also reduce the mechanical properties of the material.

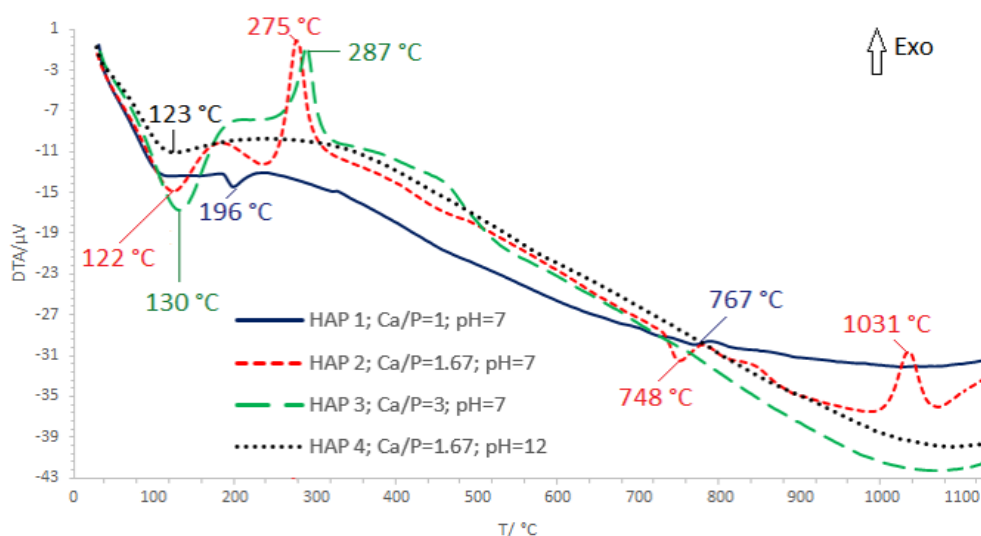


Fig. 3: DTA curves of HAP samples prepared for different Ca/P ratios and pH

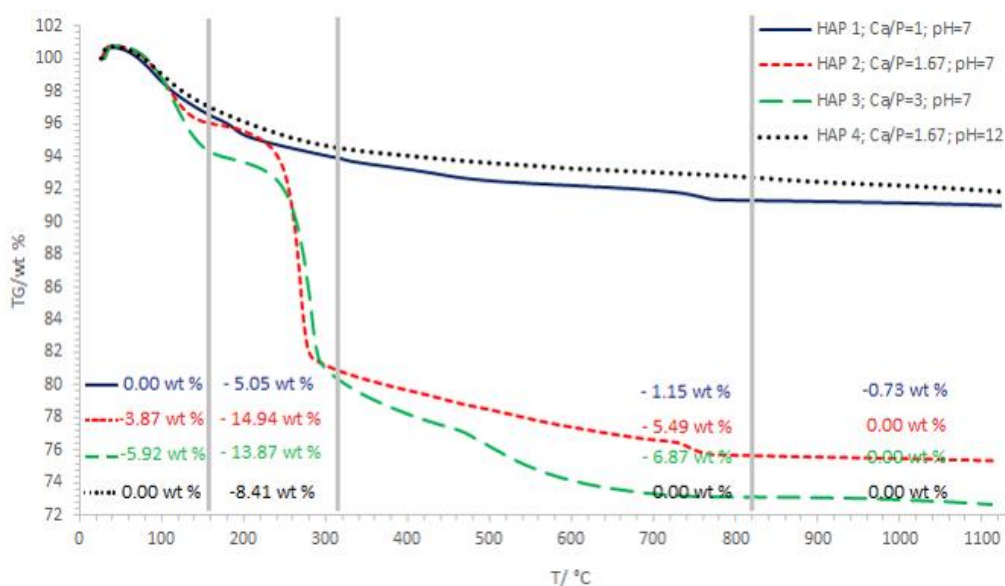


Fig. 4: TG curves of HAP samples prepared for different Ca/P ratios and pH

Tab. 3: Overview of processes occurring during hydroxyapatite decomposition

Sample	TA results					Process
	T _{range} (°C)	Δm (%)	TA effect	T _{peak} (°C)	Total Δm (%)	
1	80–350	5.05	endo	196	9.15	dehydration
	600–900	1.15	endo	767		dehydroxylation→ →OHAP→OHA; OHA→β-TCP and T-TCP
	70–180	3.87	endo	122		dehydration
2	180–500	14.94	exo	275	24.81	elimination of ammonia
	550–800	5.49	endo	748		dehydroxylation→OHAP→ →OHA; OHA→β-TCP and T-TCP
	900–1050	–	exo	1031		decomposition of T-TCP in CaO and Ca ₃ (PO ₄) ₂
	80–180	5.92	endo	130		dehydration
3	180–330	13.87	exo	287	27.65	elimination of ammonia
	350–800	6.87	–	–		unidentified
4	100–220	–	endo	123	8.41	dehydration

Table 3 provides a summary of the processes that occur during hydroxyapatite decomposing. With the decomposition of sample 1 (precipitation parameters: a ratio of Ca/P = 1; pH = 7), the dehydration of the sample first occurs (196 °C). Subsequently, dehydroxylation occurs to form oxyhydroxyapatite (OHAP), which is transformed into oxyapatite (OHA) which decomposes to form β-TCP and T-TCP (767 °C). With the decomposition of sample 2, which was synthesized at the ratio of Ca/P = 1.67 and pH = 7, the dehydration of the sample first occurs (122 °C). Then ammonia is eliminated (275 °C). Subsequently, dehydroxylation occurs to form OHAP, which is transformed into OHA (748 °C). Then the decomposition of oxyapatite follows, which decomposes to form β-TCP and T-TCP (748 °C). T-TCP is then spread into CaO and Ca₃(PO₄)₂ (1031 °C). With the disintegration of sample 3 (synthesis parameters: the ratio of Ca/P = 3; pH = 7), the dehydration of the sample first occurs (130 °C). Subsequently, ammonia is eliminated (287 °C). The last endothermic peak, in the temperature range of 350–800 °C, was not identified. With the decay of sample 4, which was prepared at the ratio of Ca/P = 1.67 and pH = 12, the dehydration of the sample occurs (123 °C). No more peaks in the temperature range of 220–1000 °C were identified.

CONCLUSION

The synthesis conditions (Ca/P ratio = 1, 1.67, 3 and pH = 7, 12) are suitable for the formation of crystalline hydroxyapatite. From the results of XRD analysis is clear, that two distinct structures of hydroxyapatite have been identified: monoclinic and hexagonal. The XPS spectrum involves the core lines of the elements (Ca 2p, O 1s, P 2p) and Auger electrons of the hydroxyapatite. Auger electrons have binding energy for Calcium LMM 1196.55 ± 0.3 eV and Oxygen KLL 978.05 ± 0.3 eV. By DTA/TG analysis, the effect of the Ca/P ratio was proven. Thermal behavior of HAP occurs in a four-stage. Decomposition of OHA proceeds to secondary phases such as β-TCP and T-TCP. Generally, the best results were obtained in sample 1, which was synthesized at a ratio of

Ca/P = 1, the value of pH = 7 and a precipitation rate of 2 ml/min. This claim is based on all the analyzes executed, especially with regard to crystallinity (the smallest crystallite size), shape and size of particles (thin needles and tabular plates), particle size distribution (the narrowest range of particle size), hexagonal crystalline system (space group P63/m) and thermal behavior (produced products β -TCP and T-TCP). By contrast, less suitable precipitation conditions at the Ca/P ratio = 3 were demonstrated (sample 3; bulky formation; the widest range of particle size), and from a thermal behavior aspect, less favorable results at the value of pH = 12 were proved (sample 4, non-expressive peaks). From the gained results we can confirm that the Ca/P ratio and the value of pH have an effect on the particle morphology as well as its thermal behavior.

Authors would like to thank for financial support to Internal Grant Agency of the University of Pardubice (SGS_2019_004).

REFERENCES

- [1] Elliott J.C.: Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier 1994.
- [2] Rivera-Muñoz E.M.: Hydroxyapatite - based materials: synthesis and characterization. Intech 2011.
- [3] Friedman H.: The apatite mineral group 2014.
- [4] Kalendová A.: Technologie náterových hmot I. Univerzita Pardubice, 2003.
- [5] Yang Y.H., Liu C.H., Liang Y.H., Lin F.H., Wu K.C.W.: J. Mater. Chem. 1 (2013) 2447.
- [6] Jarcho M., Bolen C.H., Thomas M.B., Bobick J., Kay J.F., Doremus R.H.: J. Mater. Sci. 11 (1976) 2027.
- [7] Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P.: Thermochim. Acta 447 (2006) 115.
- [8] Kumta P.N., Sfeir C., Lee D.H., Olton D., Choi D.: Acta Biomater. 1 (2005) 65.
- [9] Wang P.E., Chaki T.K.: J. Mater. Sci.-Mater. M. 4 (1993) 150.
- [10] Tampieri A., Celotti G., Szontagh F., Landi E.: J. Mater. Sci.-Mater. M. 17 (1997) 1079.
- [11] Savino K., Yates M.Z.: Ceram. Int. 41 (2015) 8568.
- [12] Sun R., Chen K., Liao Z., Meng N.: Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1143.
- [13] Hermassi M., Valderrama C., Dosta J., Cortina J.L., Batis N.H.: Chem. Eng. J. 267 (2015) 142.
- [14] Chetty A.S., Wepener I., Marei M.K., Kamary Y.E.L., Moussa R.M.: Synthesis, properties, and applications of hydroxyapatite. New York 2012.

Hmota o sobě prozradí hodně



Řešení firmy NETZSCH Vám pomůže naučit se jejímu jazyku

NETZSCH je po celém světě uznáván jako technický lídr v tepelné charakterizaci materiálů. Více než 50 let zkušeností, aplikační zázemí, široký sortiment přístrojů, který je stále vyvíjen a zdokonalován, rozsah teplot -260°C až 2800°C , a komplexní nabídka služeb zajišťují, že naše řešení nejen splní vaše požadavky, ale předčí veškerá vaše očekávání.



NETZSCH

NETZSCH Česká republika s.r.o.
Ringhofferova 115/1
155 21 Praha 5
Czech Republic
Tel: +420 234 252 277
Mob.: +420 608 701 537
www.netzsch.com

HOW **SUITE** IT IS



DISCOVER the **BEST**
DSC, TGA, SDT & DMA
systems **EVER**
designed.

- Highest sensitivity and flattest baselines
- Most accurate temperature control
- Best atmosphere control for optimal sample-gas interaction
- Rugged and reliable automation
- Unrivaled strain control and force sensitivity
- TRIOS the most versatile control and analysis software
- The industry's only 5-year furnace warranty

 tainstruments.com



Unusually Simple. Surprisingly Powerful.
DSC / DSC⁺



**Easy to
use**



**Easy to
own**



**Powerful
software**

Easy to use

- Suited to diverse academic and industrial fields.
- Compact, robust and space efficient.
- Focussed on core needs for ease-of-use.
- DSC⁺ offers auto-handling across multiple experiments.

Easy to own

- Our Technical and Application support ensures fast, expert advice.
- Simplified maintenance and a Replacement Parts Guarantee*.

Powerful Calisto 2.0 software

- Quick to install Calisto including intuitive set-up of experiment procedures.
- Powerful peak processing.
- Simplified Heat Capacity (Cp) calculation procedure.
- Options to present data with maximum impact.
- Directly export to graphical or spreadsheet formats.



Budějovická 1888/55, 140 00 Praha 4
+420 244 402 001, info@specion.biz
www.specion.biz



Impaktované publikace? Žádný problém!

Společnost **Kontrolujeme s.r.o.**, která vzešla z akademického prostředí, se prostřednictvím portálu www.kontroluje.me specializuje na korektury odborných vědeckých a akademických publikací.

V současné době sdružujeme více než 130 amerických a britských profesionálních lingvistů s různou oborovou specifikací, kteří Vám dokument nejen gramaticky a stylisticky opraví, ale poskytnou Vám k němu i skvělou zpětnou vazbu.

K naší práci využíváme velice intuitivní objednávkový systém, díky kterému máte dokonalý přehled o průběhu korektury a navíc máte všechny své dokumenty kdykoliv a odkudkoliv k dispozici. Po ukončení korektury obdržíte dokument se sledováním změn, čistopis, a dále certifikát o tom, že daná publikace byla korigována profesionálním lingvistou.

Doručení do 24. hodin a cena 0,66 Kč/slovo bez DPH

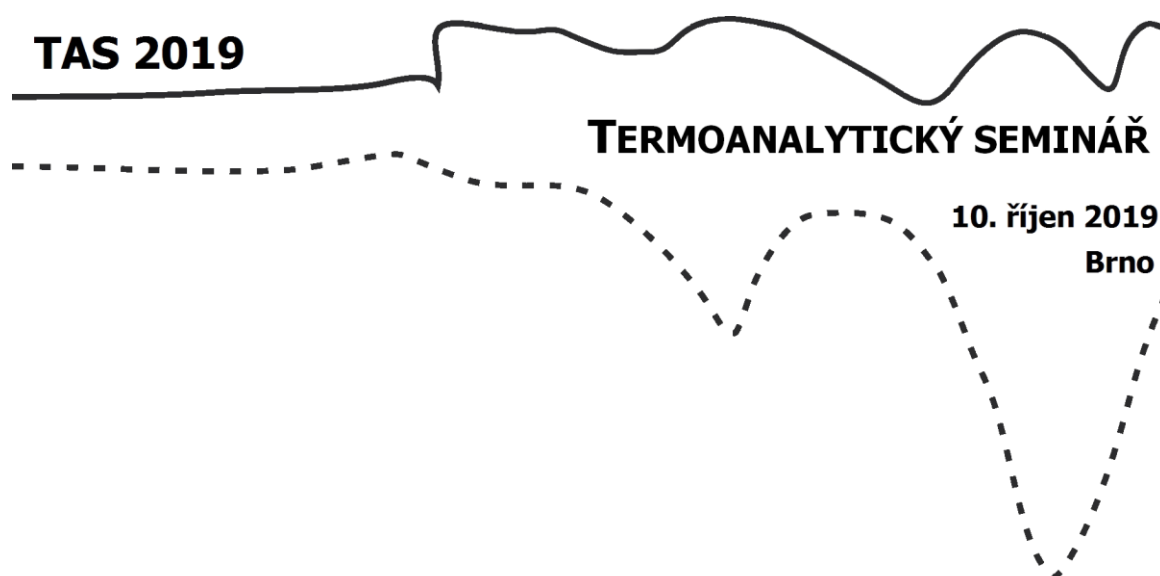
V případě dotazů jsme Vám k dispozici na e-mailu: support@kontroluje.me, nebo na telefonu +420 604 546 775.



kontroluje.me

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ

TERMOANALYTICKÉHO SEMINÁŘE



**Vydala: ČSCh, z.s.
v roce 2019**

Odpovědný redaktor: prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Publikace neprošla jazykovou úpravou.

Vydání: 1.

Náklad: 50 výtisků

Počet stran: 151

ISBN 978-80-88307-03-7