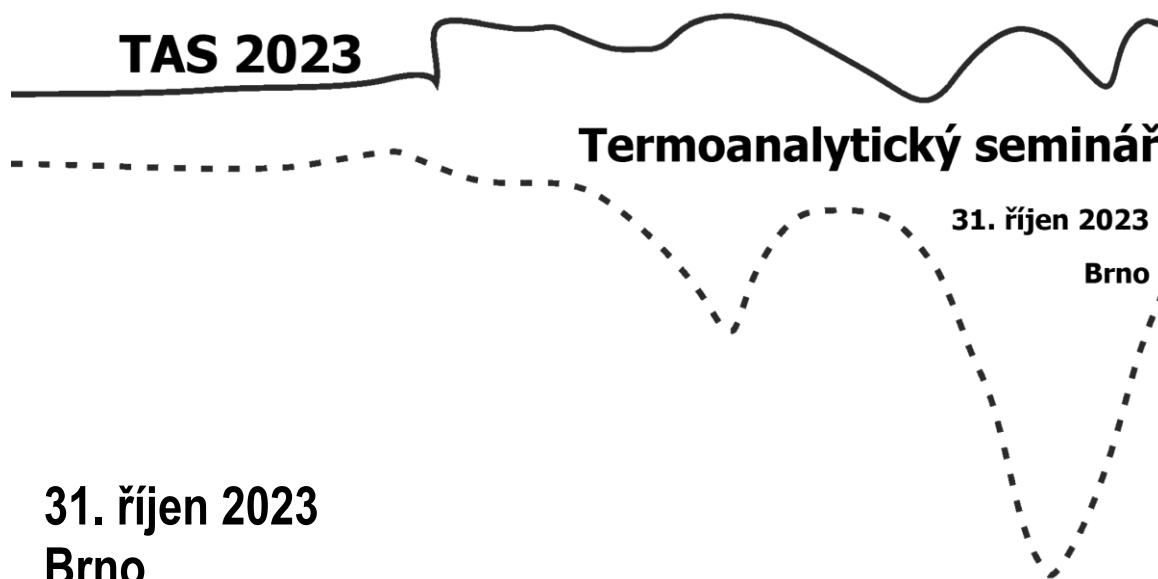


TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ



ÚSTAV FYZIKY MATERIÁLŮ AVČR, v.v.i.
Žižkova 22, Brno



Odborná skupina termické analýzy
Česká společnost chemická, z.s.

REDAKČNÍ RADA:

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

© Česká společnost chemická, z.s., 2023

ISBN 978-80-88307-16-7

**SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ
TERMOANALYTICKÉHO
SEMINÁŘE
TAS 2023**

Vědecký výbor:

Václav Slovák, Petra Šulcová a Ondřej Zobač

Organizační výbor:

Ondřej Zobač, Adéla Zemanová, David Novák, Václav Slovák a Petra Šulcová

SPONZOŘI

SpeciOn | LABORATORNÍ A ZKUŠEBNÍ
TECHNIKA

Vážené kolegyně, vážení kolegové, příznivci termické analýzy,

Odborná skupina termické analýzy při České společnosti chemické v tomto roce organizuje pátý ročník „Termoanalytického semináře TAS 2023“, jenž se uskuteční v areálu Ústavu fyziky materiálů AVČR, v.v.i.

Seminář byl pořádán vždy v lichém roce, čtvrtý ročník byl výjimkou a to s ohledem zejména na epidemickou situaci. V tomto roce se tak vracíme k původnímu záměru, tj. setkávat se v lichém roce tedy v roce, kdy je pořádán Sjezd chemiků na Slovensku.

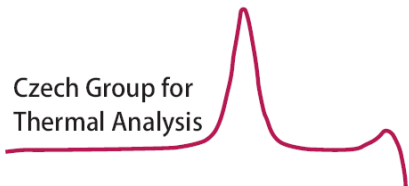
Jménem Odborné skupiny termické analýzy mne těší, že se nám v každém roce daří připravit akce, které přispívají k rozvíjení zájmu o termickou analýzu. Jejich cílem je umožnit především studentům, mladým i zkušeným vědcům výměnu poznatků a zkušeností s využíváním termoanalytických technik v různých oblastech 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 74. Sjezdu chemiků v Olomouci v r. 2022, kdy jedna z odborných sekcí byla opět věnována termické analýze, což bylo v programu sjezdů pořádaných v České republice již posedmé (2010: Pardubice, 2012: Olomouc, 2014: Ostrava, 2016: Praha, 2018: Zlín, 2020: Praha, 2022: Olomouc).

Na tomto místě bych také ráda poděkovala firmě Specion, 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 se brzo opět setkáme v rámci dalšího ročníku termoanalytického semináře, a nebo ještě před tím v následujícím roce v rámci 76. Sjezdu chemiků v Ostravě.

Czech Group for
Thermal Analysis



Peter

OBSAH

PŘEDNÁŠKY	8
Barták J., Martinková S., Vaculík D., Kurka M., Včeláková M., Košťál P.: <i>Viskozita a růst krystalů v površích amorfních chalkogenidů</i>	9
Fojt J., Palucha N., Holatko J., Hammerschmiedt T., Kintl A., Brtnický M., Rezáčová V., Kučerík J.: <i>Ovlivňuje biodegradace P3HB kvalitu půdní organické hmoty? Co nám může prozradit termogravimetrie</i>	13
Honcová P., Včeláková M., Svoboda R., Sádovská G., Málek J.: <i>Strukturní relaxace vybraných chalkogenidových skel</i>	17
Kawuloková M., Matušková H., Zlá S., Smetana B., Boros C., Rozložník M.: <i>Studium kinetických parametrů pyrolýzy voskového paliva pro hybridní raketové motory</i>	19
Keppert M., Krejsová J., Koňáková D.: <i>Využití isothermické kalorimetrie pro stanovení pucolánové aktivity</i>	23
Zlá S., Smetana B., Kawuloková M., Palička L., Sorokina S., Matušková H.: <i>High temperature drop calorimetric study – ferroalloy(s) dissolution in the iron melt</i>	27
Zobač O., Friák M., Kroupa A.: <i>Termodynamické modelování fázového diagramu Al-Ge-Mg s využitím měrné tepelné kapacity intermetalik</i>	31
PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ	36
Hroch J., Šulcová P.: <i>Termická analýza prekurzorů pro přípravu žlutých pigmentů $Ca_{1-x}Ni_xTiO_3$</i>	37

Kostková N., Sádovská G., Pilař R., Honcová P., Morávková J., Vondrová A., Sazama P.:	
<i>Nitrogen-doped zeolite-templated carbon with Pd nanoparticles for hydrogenation reactions</i>	42
Maňko I., Klíbk I., Šauša O., Švajdlenková H.:	
<i>Pórovité materiály na báze uhlíka z přírodných prekurzorov - charakterizácia sorpčných vlastností termoanalytickými metódami</i>	45
Sádovská G., Honcová P., Morávková J., Jirka I., Vorokhta M., Pilař R., Rathouský J., Kaucký D., Mikysková E., Sazama P.:	
<i>Teplovní stabilita uhlíkových materiálů využívaných v katalytických procesech</i>	51
Šťastná K., Enev V., Kubíková L., Pekař M.:	
<i>Využití spektrálních a termálních metod pro studium průběhu dekompozice organické hmoty v půdě</i>	54
Zoufalá A., Kučerík J.:	
<i>Vliv nanočástic oxidu titaničitého na vlastnosti půdy</i>	60

PŘEDNÁŠKY

VISKOZITA A RŮST KRYSTALŮ V POVRŠÍCH AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ

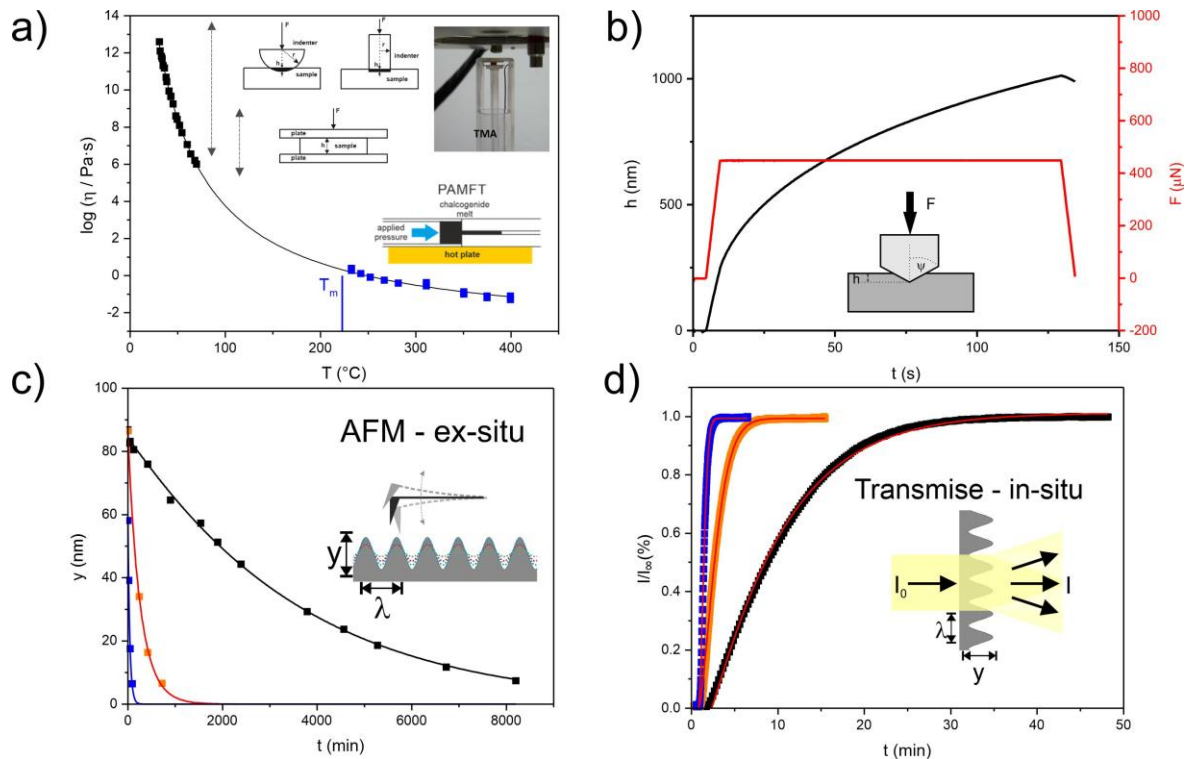
**Jaroslav BARTÁK^a, Simona MARTINKOVÁ^a, David VACULÍK^a, Michal KURKA^b,
Michaela VČELÁKOVÁ^c, Petr KOŠTÁL^c**

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

^b *Centrum materiálů a nanotechnologií, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, ČR*

^c *Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, ČR*

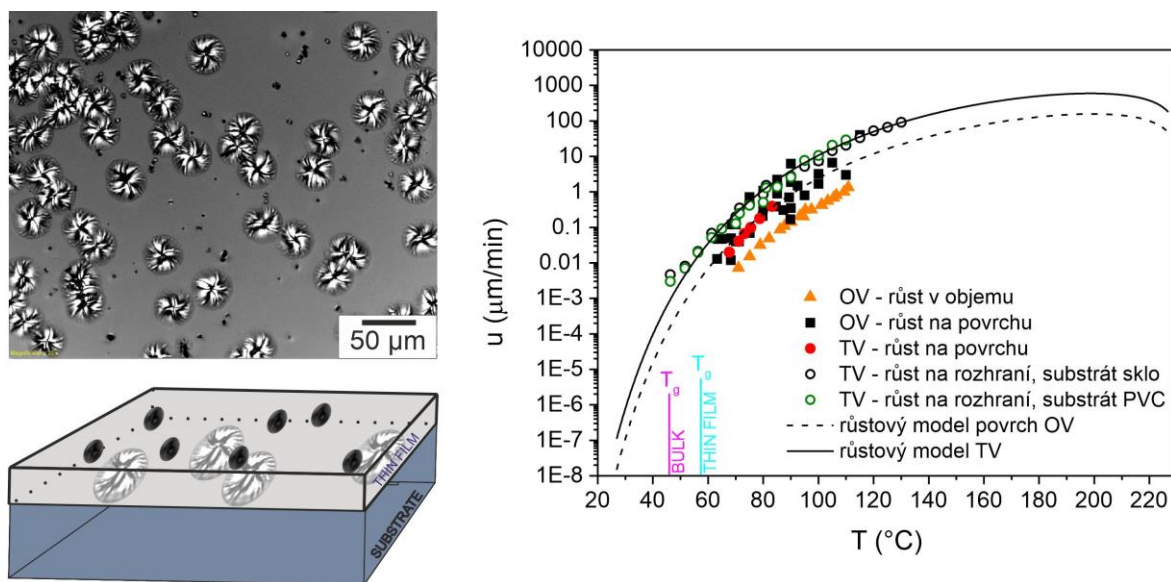
Obecně jsou chalkogenidové sklotvorné materiály velmi zajímavé pro praktické aplikace díky svým optickým a elektrickým vlastnostem [1]. Tyto materiály mohou být připravovány v různých formách a stavech v závislosti na jejich využití – ve formě tenkých vláken mohou být využívány jako vlnovody v telekomunikacích či pro vláknové lasery [2, 3]; ve formě objemových vzorků mohou být využívány jako optické elementy v infračervené optice [4], nebo pro senzory různých typů [5, 6]. Chalkogenidové tenké vrstvy nacházejí své uplatnění v paměťových mediích využívající fázové přeměny [7, 8], nebo nově také ve fotovoltaických aplikacích [9, 10]. Příprava, pracování a využití těchto chalkogenidových materiálů úzce souvisí se znalostí jejich fyzikálních vlastností a také kinetických procesů, jež v nich probíhají. Důležitou fyzikální vlastností právě pro zpracování sklotvorných materiálů ale také pro popis v nich probíhajících kinetických jevů je viskozita. Studium viskozity chalkogenidových sklotvorných materiálů v oblasti skla a podchlazené taveniny je relativně běžné pro objemové vzorky [11]. Jednou z nejběžnějších metod je využití termomechanické analýzy (TMA, Obr. 1a), kdy je možné studovat viskozitní chování v oblasti cca $10^{13} - 10^6$ Pa·s. Kombinací s viskozitami nalezenými v tavenině, například pomocí kapilární metody PAMFT (Pressure Assisted Melt Filling Technique) [12], lze pak viskozitu popsat v široké teplotní oblasti (Obr. 1a). Spousta chalkogenidových materiálů je také připravována ve formě tenkých vrstev. V takovýchto vzorcích je pak měření viskozit pomocí klasických makroskopických metod prakticky nemožné. Ke studiu viskozitního chování v tenkých vrstvách je tedy potřeba zvolit jiných metod. Jednou z možností je využití nanoindentace (NI, Obr. 1b). NI využívá, podobně jako penetrační metoda u TMA, vtlačování malého hrotu do vzorku za konstantní aplikované síly (F). Z ustálené rychlosti penetrace lze následně určit viskozitu studovaného materiálu [13]. Výhodou NI oproti TMA je malá hloubka penetrace (řádově 10 – 1000 nm), díky čemuž se lze vyvarovat vlivu substrátu, na němž je studovaná tenká vrstva, na hodnotu měřené viskozity. Další možností měření viskozit v tenkých vrstvách je sledování vyhlazování povrchových struktur vtlačených do těchto vzorků. Nejjednodušším způsobem je studium pravidelných sinusoidálních mřížek o dané periodě (λ) a výšce (y). Vlivem povrchového napětí a viskózního toku dochází při zahřátí embosované mřížky k jejímu vyhlazování, což lze studovat například pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM, obr. 1c), nebo studiem poklesu intenzity difraktovaného světla procházejícího mřížkou (Obr. 1d). Z těchto závislostí lze následně určit rychlostní konstantu vyhlazování povrchové mřížky a z ní následně také viskozitu daného materiálu [14, 15].



Obr. 1: Znárodnění studia viskozitního chování a) v objemových vzorcích a taveninách pomocí TMA a PAMFT, b) v tenkých vrstvách pomocí nanoindentace, c) a d) v tenkých vrstvách pomocí studia vyhlazování povrchových struktur sledovaných ex-situ pomocí AFM c) a in-situ pomocí měření intenzity dirfraktovaného světla d)

Jak již bylo zmíněno, viskozita je také důležitá pro popis a predikci kinetických jevů probíhajících ve sklotvorných materiálech, jako jsou strukturální relaxace a krystalizace. Znalost krystalizace a možnost její predikce v široké teplotní oblasti je důležitá pro zpracování a využití sklotvorných materiálů. V určitých případech je podstatné krystalizaci potlačit a připravit tak stabilní skla, nebo naopak v jistých případech je potřeba krystalizaci vyvolat, čehož se dá využít pro aplikace založené na fázové přeměně v pevných látkách, či při přípravě speciální sklokeramiky, nebo polykrystalických materiálu s určitým typem a velikostí krystalů. V případě tenkých vrstev amorfních chalkogenidových materiálu je velmi důležité vědět, kde a jak rychle se vytvářejí zárodečné krystaly a jak rychle rostou. V tenkých vrstvách amorfního selenu a také systému Se-Te se rostou dva druhy krystalů (Obr. 2) tvořících se na volném povrchu tenké vrstvy a na rozhraní tenká vrstva – substrát [16]. Tyto krystaly rostou různou rychlostí (diagram v Obr. 2) a budou významně ovlivňovat vlastnosti polykrystalické vrstvy. Jak je vidět z diagramu v Obr. 2, krystaly rostoucí na rozhraní tenká vrstva – substrát rostou mnohem rychleji, než krystaly tvořené na volném povrchu tenké vrstvy. Toto pravděpodobně souvisí s mechanickými stesy na rozhraní tenká vrstva – substrát. Vzhledem k tomu, že v praxi se tenké vrstvy nanášejí na různé substráty, je také zapotřebí určit možnost ovlivnění rychlostí růstů mezipovrchovými vlastnostmi mezi tenkou vrstvou a substrátem. V Obr. 2 je ukázán vliv klasického podložního sklíčka a polyvinylchloridu (PVC) na rychlosti růstu krystalů. Ačkoliv byly použity dva velmi odlišné substráty, co se mechanických vlastností a také teplotní roztažnosti týče, jsou rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ stejné.

Pokud známe rychlosti růstů krystalů v úzkém teplotním rozmezí, lze tato data skombinovat s viskozitami, díky čemuž lze predikovat růstové chování v široké teplotní oblasti (většinou od teploty skelné přechodu T_g po teplotu tání T_m) pomocí klasických [17, 18] nebo upravených [15, 19, 20] růstových modelů. Možnost predikce růstových dat je pak důležitá pro využití daných amorfních materiálů v praktických aplikacích.



Obr. 2: Typy krystalů rostoucích v tenkých vrstvách (TV) $Se_{90}Te_{10}$. Diagram znázorňuje rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách (TV) a objemových vzorcích (OV) $Se_{90}Te_{10}$ a jejich predikce pomocí růstových modelů.

Tento příspěvek bude zaměřen na studium a popis viskozitního chování a růstu krystalů převážně v tenkých vrstvách amorfních chalkogenidů. Příspěvek bude zaměřen na experimentální techniky z oblasti termické analýzy a mikroskopie, jež lze k měření využít. Kombinace těchto technik pak přináší cenné informace o chování studovaných materiálů za stanovených podmínek. Z naměřených dat lze následně predikovat viskozitní chování a také růst krystalů v široké oblasti teplot, což je potřebné pro možné praktické aplikace. Tyto skutečnosti budou ukázány na modelovém systému Se-Te, jež nachází své praktické uplatnění v infračervené optice, opto-elektronice a nově také v solárních panelech [6, 21].

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Grantové Agentury ČR v rámci projektu 20-02183Y, Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu LM2023037 a Interní grantové agentury Univerzity Pardubice číslo SGS_2023_008.

LITERATURA

- [1] Adam J.-L., et al.: International Journal of Applied Glass Science 6(3) (2015) 287.
- [2] Mehta N.: Journal of Scientific & Industrial Research 65(10) (2006) 777.
- [3] Zhang X.H., et al.: Journal of Non-Crystalline Solids 337(2) (2004) 130.
- [4] Kadono K., Kitamura N.: Journal of the Ceramic Society of Japan 130(8) (2022) 584.

- [5] Lucas P., et al.: *Chalcogenide Glass Sensors for Bio-molecule Detection*, in *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XVII*, I. Gannot, Editor 2017, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
- [6] Kasap S., et al.: *Sensors* 11(5) (2011) 5112.
- [7] Zhang W., et al.: *Nature Reviews Materials* 4(3) (2019) 150.
- [8] Salinga M., et al.: *Nature Materials* 17(8) (2018) 681.
- [9] Shiel H., et al.: *ACS Applied Energy Materials* 3(12) (2020) 11617.
- [10] Thomas L., et al.: *Energy Reports* 8 (2022) 14.
- [11] Košťál P., et al.: *International Materials Reviews* 65(2) (2020) 63.
- [12] Bartak J., et al.: *Journal of Non-Crystalline Solids* 511 (2019) 100.
- [13] Yang F., Li J.C.M.: *Journal of Non-Crystalline Solids* 212(2) (1997) 136.
- [14] Mullins W.W.: *Journal of Applied Physics* 30(1) (1959) 77.
- [15] Martinková S., et al.: *Acta Materialia* 213 (2021) 116953.
- [16] Stephens R.B.: *Journal of Applied Physics* 51(12) (1980) 6197.
- [17] Uhlmann D.R.: *Crystal growth in glass forming system*, in *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, L.L. Hench and S.W. Freiman, Editors. 1972, American Ceramics Society: Ohio. p. 91-115.
- [18] Jackson K.A.: *Journal of Crystal Growth* 5 (1969) 13.
- [19] Bartak J., et al.: *Crystal Growth & Design* 18(7) (2018) 4103.
- [20] Málek J., et al.: *Crystal Growth & Design* 16(10) (2016) 5811.
- [21] Hadar I., et al.: *ACS Energy Letters* 4(9) (2019) 2137.

OVlivňuje BIODEGRADACE P3HB KVALITU PŮDNÍ ORGANICKÉ HMOTY? CO NÁM MŮŽE PROZRADIT TERMOGRAVIMETRIE

Jakub FOJT^a, Natálie PALUCHA^{a,b}, Jiri HOLATKO^{c,d}, Tereza HAMMERSCHMIEDT^c, Antonin KINTL^{c,e}, Martin BRTNICKÝ^{a,c}, Veronika ŘEZAČOVÁ^a, Jiří KUČERÍK^a

^a Brno University of Technology, Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Brno, 612 00, Czech Republic

^b Bio Base Europe Pilot Plant VZW, Rodenhuijzekaai 1, Desteldonk (Gent), 9042, Belgium

^c Department of Agrochemistry, Soil Science, Microbiology and Plant Nutrition, Faculty of AgriSciences, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, Brno 61300, Czech Republic

^d Agrovyzkum Rapotin, Ltd., Vyzkumniku 267, 788 13 Rapotin, Czech Republic

^e Agricultural Research, Ltd., Zahradni 400/1, 664 41 Troubsko, Czech Republic

Úvod

Současná produkce plastů přesahuje 390 milionů tun ročně [1]. Nevhodné nakládání s plastovým odpadem vede ke kontaminaci životního prostředí mikroplasty, které na sebe mohou sorbovat organické mikropolutanty (pesticidy, farmaceutika, polyaromatické uhlovodíky, ...) a tím působit jako vektory těchto chemikálií [2]. Vystavení těmto chemikáliím může způsobit oxidativní stres a behaviorální změny u půdní fauny (žížaly, chvostokoci) anebo může negativně ovlivnit strukturu a vlastnosti půdy (velikost půdních pórů, agregace půdních částic, desorpce půdní vody, ...) [3–5]. Dále bylo zjištěno, že mikroplasty stojí za vyšší respirací půdy a tím zvyšují mikrobiální aktivitu, a i mineralizaci půdního uhlíku [6]. Na druhou stranu bylo pozorováno, že mikroplasty v půdě mohou zlepšit dostupnost půdních nutrientů pro rostliny [7].

Biodegradovatelné bioplasty (dále jen bioplasty) jsou v současnosti vyvíjeny jako zelená alternativa konvenčních plastů [8]. Bioplasty lze vyrábět z fosilních zdrojů (polybutylenadipátereftalát [PBAT]) nebo z přírodních zdrojů, kde je kladen důraz na využívání obnovitelných zdrojů a odpadů (poly-3-hydroxybutyrát, [PHB]) [9]. Bioplasty jsou charakteristické schopností biodegradace, což je postupný rozklad až mineralizace na nízkomolekulární látky v přítomnosti mikroorganismů, které vyžadují ideální podmínky pro svůj život a metabolismus [10]. V reálném životním prostředí nejsou vždy všechny podmínky pro biodegradaci splněny z důvodu změn ročního období a výkyvů počasí. V případě, že některá z podmínek vhodných pro biodegradaci není splněna dochází k výraznému zpomalení až zastavení biodegradace, která vede ke vzniku mikroplastů tvořených bioplasty neboli mikrobioplasty [11]. Jestliže dojde ke vstupu těchto částic do půdy (například v zemědělství zaoráváním mulčovací fólie nebo aplikací coatovaných granulí bioplastem) může dojít k dočasnému nebo trvalému ovlivnění vlastností půdy [12].

V současné době cílí většina vědeckých studií na konvenční mikroplasty, přesto první studie ukazují, že mikrobioplasty mají podobný nebo i horší vliv na půdu jako konvenční mikroplasty [13]. Bylo již prokázáno, že sorpční kapacita mikrobioplastů PLA a PBAT je vyšší než u konvenčních mikroplastů, což může naznačit, že mikrobioplasty mohou sloužit v přírodě jako silnější vektory pro mikropolutanty [14, 15]. Taktéž bylo zjištěno, že

mikroplasty a mikrobioplasty mají podobný vliv na vysychání půdy, a tím pádem i podobný negativní vliv na funkci půdy [13].

Bioplasty se skládají převážně z atomů uhlíku, kyslíku a vodíku, které mohou být rozštěpeny mnohými organismy [16]. Proto mikrobioplasty stejně jako jiné látky bohaté na dostupný uhlík obvykle zvyšují produkci mikrobiálních extracelulárních enzymů, které umožňují rozklad nejen samotného mikrobioplastu, ale i půdní organické hmoty (SOM) [17]. Proto vstup těchto látek do půdy vede ke zvýšení poměru uhlíku a dusíku, což vede k vybuzení aktivity mikroorganismů prosperujících v prostředí s vysokým obsahem uhlíku. Následně po vyčerpání sloučenin bohatých na uhlík dojde k úhynu těchto organismů, které nemají dostatek potravy, a tak se stávají sami zdrojem nutrientů pro ostatní mikroorganismy. To vede k uvolnění uhlíku ze SOM a následnému deficitu dusíku pro rostliny [18].

Pro objasnění efektů bioplastů na klíčové vlastnosti půdy (především na SOM), jsme provedli biodegradační experiment na třech různých půdách, kde byl použit P3HB jako modelový bioplast při různých koncentracích. Termogravimetrie byla použita ke stanovení zbytkového obsahu P3HB a ke zhodnocení změn v různých frakcích SOM. Všechny vzorky byly analyzovány pomocí elementární analýzy k určení obsahu celkového uhlíku a dusíku před a po experimentu. Mikrobiální aktivita v půdách byla stanovena pomocí stanovení aktivity mikrobiálních enzymů.

Materiály a metody

Půdy k experimentům (kambisol, černozem a černice) byly odebrány z hloubky 10 až 15 cm a následně byly stanoveny jejich základní půdní ukazatele. Před začátkem experimentu byly půdy přesítovány přes síto s okem 2 mm a vysušeny na vzduchu. Následně bylo 5 g od každé půdy nasypáno do kádinky, kde k nim byly přidány P3HB mikroplasty (velikost částic se pohybovala mezi 0,6 až 1,6 μm) aby výsledná koncentrace P3HB byla 0; 0,5; 1 a 3 % hmotnostních procent. Poté byla přidána destilovaná voda, aby bylo dosaženo 76 % pF 1.8 a celý obsah byl homogenizován. Experiment probíhal v respirometru po dobu 300 dnů při teplotě $20 \pm 0,1$ °C. Po ukončení experimentu byly půdy pro termogravimetrickou analýzu ekvilibrované v exsikátoru při relativní vlhkosti 43 ± 2 %. Následně bylo přidáno 200 mg vzorku půdy do aluminové pánvičky. Analýza probíhala ve stejné atmosféře jako v exsikátoru při teplotě do 740 °C a rychlosti ohřevu 5 °C za minutu. V rámci elementární analýzy byl stanoven obsah uhlíku, dusíku a síry v půdách před a po biodegradačním experimentu. Enzymatická aktivita byla stanovena pro 5 enzymů souvisejících se sledovanými prvky v elementární analýze.

Výsledky a diskuse

Z elementární analýzy vyplývá, že ve všech půdách a koncentracích P3HB se obsah dusíku před i po biodegradačním experimentu nezměnil. Na rozdíl od dusíku, byly ve vzorcích půd pozorovány statisticky významné odchylky v obsahu uhlíku. U půd obsahujících 0,1 a 1 % P3HB byl pozorovaný úbytek celkového uhlíku, který může naznačovat možnou biodegradaci SOM. U půd s koncentrací P3HB 3 % byl obsah celkového uhlíku po experimentu vyšší kvůli reziduálnímu nedegradovanému P3HB.

Při termogravimetrické analýze bylo využito faktu, že v závislosti na teplotě, při které jsou různé látky odpařeny nebo rozloženy, je možné termogravimetrický záznam rozdělit na různé zóny. V intervalu 30 až 100 °C dochází k odpaření slabě vázané vody, v intervalu 100 až 200 °C dochází k odpaření silně vázané vody, hmotnostní úbytek v intervalu 200 až 300 °C

může být využit ke stanovení zbytkového P3HB, hmotnostní úbytek v intervalu 110 až 550 °C je možné použít ke stanovení obsahu celkové SOM, hmotnostní úbytek v intervalu 300 až 450 °C odpovídá obsahu stabilizované frakce SOM a hmotnostní úbytek nad 450 °C odpovídá obsahu organojílových komplexů s tzv. perzistentním Black carbon [19].

Z termické analýzy vzorků půd bylo zjištěno, že u půd s původním obsahem P3HB 0,5 % proběhla kompletní biodegradace a došlo již k degradaci SOM (biodegradace vyšší než 100 %), u půd s obsahem P3HB 1 % proběhla téměř kompletní biodegradace a kvůli tomu není možné s jistotou posoudit vliv na SOM a u půd s koncentrací P3HB 3 % byly detekovány v půdě zbytkové mikrobioplasty. Zbytkové P3HB taktéž zkreslovalo analýzu celkové SOM. Úbytek SOM při biodegradaci indikuje priming efekt a tudíž naznačuje, že by mohla být termogravimetrie využita ke studiu tohoto jevu. Bylo pozorováno, že půdy chudší na nutrienty byly méně náchylné na degradaci, což může být způsobeno odlišným obsahem mikrobiální biomasy.

Obsah půdní vody je závislý na obsahu SOM, proto bylo pozorováno, že půdy s vyšším obsahem SOM obsahovaly i více vody. U těchto půd také došlo k nejvyšším úbytkům půdní vody u téměř všech vzorků s ukončenou biodegradací. U půdy s nižším obsahem SOM není vliv SOM na půdní vodu tak velký, a proto nebyl vliv biodegradace na obsah půdní vody zřetelný.

Závěr

Vliv biodegradace P3HB byl pozorován ve všech půdách, přičemž největší změny v obsahu SOM a mikrobiální aktivitě byly pozorovány u půd s vyšším obsahem nutrientů, což je potenciální hrozba pro zemědělské půdy. Navíc mobilizace a mineralizace SOM nezpůsobí pouze nedostatek živin v půdě, ale i uvolnění zachyceného uhlíku v půdě ve formě oxidu uhličitého.

PODĚKOVÁNÍ

Tento projekt (FCH-S-23-8297) byl finančně podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

LITERATURA

- [1] Statista Research Department, “Global plastics industry - statistics & facts” Feb. 08, 2023. <https://www.statista.com/topics/5266/plastics-industry/#topicOverview> (accessed Mar. 23, 2023).
- [2] Miranda M. N., Lado Ribeiro A. R., Silva A. M. T., Pereira M. F. R.: Science of the Total Environment 850 (2022) 158073.
- [3] Cao D., Wang X., Luo X., Liu G., Zheng H.: IOP Conf Ser Earth Environ Sci 61 (2017) 1.
- [4] Kim S. W., An Y. J.: Environ Int 126 (2019) 699.
- [5] de Souza Machado A. A., Kloas W., Zarfl C., Hempel S., Rillig M. C. A. O.: Glob Chang Biol 24 (2018) 1405.
- [6] Gao B., Yao H., Li Y., Zhu Y.: Environ Toxicol Chem 40 (2021) 352.
- [7] Liu M. et al.: Environmental Pollution 242 (2018) 855.
- [8] Zimmermann L., Dombrowski A., Völker C., Wagner M.: Environ Int 145 (2020) 106066.

- [9] Sehgal R., Gupta R.: 3 Biotech 10 (2020) 12.
- [10] Heider T., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F.: Angewandte Chemie International Edition 58 (2019) 50.
- [11] Fojt J., David J., Přikryl R., Řezáčová V., Kučerík J.: Science of the Total Environment 745 (2020) doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140975.
- [12] Steiner T. et al.: Sci Rep 12 (2022) 1.
- [13] Fojt J. et al.: Environ Sci Technol 56 (2022) 10732.
- [14] Zuo L. Z. et al.: Chemosphere 215 (2019) doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.173.
- [15] Fan X. et al.: J Hazard Mater 401 (2021) 123363.
- [16] Meng F., Yang X., Riksen M., Geissen V.: Environ Res 204 (2022) 111938.
- [17] Blagodatskaya E., Khomyakov N., Myachina O., Bogomolova I., Blagodatsky S., Kuzyakov Y.: Soil Biol Biochem 74 (2014) 39.
- [18] Bher A., Unalan I. U., Auras R., Rubino M., Schvezov C. E.: Polym Degrad Stab 164 (2019) 187.
- [19] Kučerík J., Tokarski D., Demyan M. S., Merbach I., Siewert C.: Geoderma 316 (2018) 38.

STRUKTURNÍ RELAXACE VYBRANÝCH CHALKOGENIDOVÝCH SKEL

Pavla HONCOVÁ^a, Michaela VČELÁKOVÁ^a, Roman SVOBODA^b,
Galina SÁDOVSKÁ^a, Jiří MÁLEK^b

^a *Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko – technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR, e-mail: pavla.honcova@upce.cz*

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

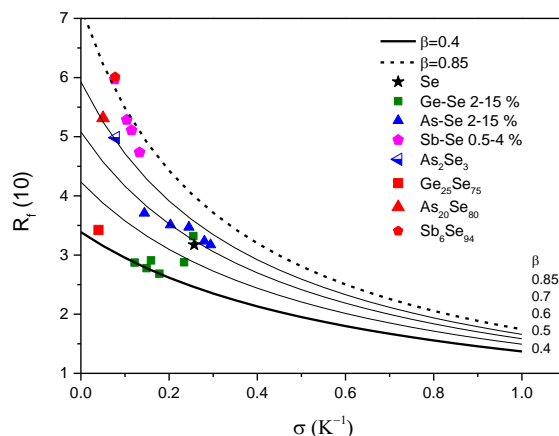
Chalkogenidové materiály jsou často používány díky jejich optickým a optoelektrickým vlastnostem. Jejich aplikace využívá jak amorfni, tak i krystalický stav, případně přechod mezi těmito dvěma uspořádáními. Přesná struktura materiálu se pak odrazí i v jejich výsledných vlastnostech. V případě amorfniho materiálu můžeme pozorovat velmi malé změny struktury v oblasti teplot blízkých teplotě skelné transformace (T_g) a tento děj nazýváme strukturní relaxace, popř. fyzikální stárnutí [1].

Strukturní relaxaci amorfniích látek můžeme studovat různými metodami, ale nejčastěji se využívá diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Pomocí DSC sledujeme proces relaxace tím, že charakterizujeme tvar a pozici relaxačního píku v oblasti skelné transformace. Ke studiu strukturní relaxace můžeme využít jak izotermní, tak i neizotermní podmínky, abychom nadeřinovali teplotní historii a její vliv pak sledujeme v následném kroku ohřevu (tedy i izotermní experiment hodnotíme při neizotermním ohřevu). Získaná DSC data pak můžeme využít ke kinetické analýze, kde se nejčastěji používá čtyřparametrový Tool-Narayanaswamy-Moynihan model (TNM) [2, 3]. Tento model totiž popisuje výrazné charakteristiky strukturní relaxace – nelinearitu (x) a neexponencialitu (β), kde relaxační čas závisí nejen na teplotě, ale i na struktuře. Vhodným nastavením experimentálních podmínek pak můžeme využít postupy odhadu hodnoty některých parametrů TNM modelu přímo z experimentálních dat. Tyto odhady pak usnadňují následné numerické zpracování dat, kde fitováním DSC křivek získáme výsledné hodnoty všech parametrů TNM modelu, které pak umožní věrohodný odhad relaxačního chování za různých podmínek.

V tomto příspěvku jsou uvedeny výsledky studia strukturní relaxace vybraných binárních chalkogenidových skel. Strukturní relaxace byla studována pomocí DSC a byly využity jak izotermní, tak i neizotermní experimenty a z nich pak odhadnuty hodnoty některých parametrů TNM modelu. Také bylo využito vztahu mezi strukturní relaxací skel a teplotní závislostí viskozit v oblasti podchlazené taveniny blízko T_g . Následně pak byly fitováním stanoveny hodnoty všech parametrů TNM modelu pro všechna studovaná složení. Simulované křivky pak umožňují navzájem porovnat relaxační chování studovaných skel, např. při dlouhodobé temperaci při teplotách pod T_g .

Další možností, jak využít získané parametry TNM modelu a vzájemně porovnávat relaxační chování jakýchkoliv amorfniích látek je stanovit relaxační rychlost (R_f) [4]. R_f počítáme pro konkrétní velikost teplotního skoku pod T_g a jak bylo ukázáno [4], tak vhodná velikost skoku je 10 °C, tedy stanovit $R_f(10)$. Na Obr. 1 je ukázka experimentální (body) i teoretické (křivky) závislosti $R_f(10)$ na velikosti parametru σ pro vybraná složení binárních chalkogenidových

skel. Parametr σ zahrnuje vliv dvou parametrů TNM modelu a hodnota R_f pak v sobě zahrnuje σ , β i velikost teplotního skoku. Porovnávat relaxační chování amorfních látek na základě jejich R_f tedy komplexně hodnotí relaxační chování jako takové a není to jen porovnávání jednotlivých parametrů, jako v případě TNM.



Obr. 1: Závislost relaxační rychlosti R_f na velikosti parametru σ - porovnání experimentálních výsledků (body) s teoretickými (čáry pro zvolené hodnoty parametru β) pro binární skla Ge-Se, As-Se a Sb-Se

Jak je z Obr. 1 patrné, tak už malý přídavek germania do selenu způsobí snížení relaxační rychlosti, kdežto když do selenu přidáme podobné množství arsenu, tak je R_f stejná nebo lehce vyšší, než má čistý Se. Oproti tomu velmi malý přídavek Sb do Se způsobí výrazný nárůst relaxační rychlosti. V Obr. 1 jsou pak zdůrazněny tři vybraná složení skel, vždy jedno pro každý zmíněný binární systém (červené symboly).

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Interní grantové agentury univerzity Pardubice číslo SGS_2023_008.

LITERATURA

- [1] Phase change materials. Science and applications. Editoři Raoux S., Wuttig M., Springer (2009).
- [2] Tool A.Q.: J. Am. Ceram. Soc. 29 (1946) 240.
- [3] Narayanaswamy O.S.: J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 491.
- [4] Málek J.: J. Phys. Chem. C 127 (2023) 6080.

STUDIUM KINETICKÝCH PARAMETRŮ PYROLÝZY VOSKOVÉHO PALIVA PRO HYBRIDNÍ RAKETOVÉ MOTORY

Monika KAWULOKOVÁ^a, Hana MATUŠKOVÁ^a, Simona ZLÁ^a,
Bedřich SMETANA^a, Czaba BOROS^b, Miroslav ROZLOŽNÍK^c

^a *Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, Fakulta materiálově–technologická, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava, ČR, e-mail: monika.kawulokova@vsb.cz; hana.matuskova.st@vsb.cz; simona.zla@vsb.cz; bedrich.smetana@vsb.cz*

^b *BOROSPACE s.r.o., Karpatské námestie 10A, 831 06 Bratislava – Rača, SK, e-mail: csaba.boros@borospace.com*

^c *MIRONAUT s.r.o., Severná 4,060 01 Kežmarok, SK, e-mail: info@dnbconsult.com*

Úvod

Hybridní raketový motor (HRM) je jedním z používaných typů raketových motorů. Od běžných pohonů se liší v tom, že palivo a okysličovadlo je použito v jiném skupenství. Jedním z nejpoužívanějších a stále se vyvíjejících tuhých paliv jsou parafinové vosky. Oproti jiným palivům jsou bezpečnější, netoxické a recyklovatelné. Základní termofyzikální, termodynamické a kinetické vlastnosti voskových paliv je nutno znát pro jejich optimální využití v hybridních raketových motorech.

Velká pozornost je věnována studiu oxidace (hoření) [1, 2] a pyrolýzy (rozklad za vysokých teplot bez přístupu kyslíku) [3] voskových paliv. U těchto procesů se autoři zaměřují na stanovení jejich teplot (teplotních intervalů, ve kterých probíhají) a také na stanovení jejich kinetických parametrů (aktivační energie a předexponenciálního faktoru) [1, 3, 4, 5].

Tento příspěvek se zabývá stanovením kinetických parametrů (aktivační energie a předexponenciální faktor) pyrolýzy voskového paliva na bázi parafinu. Pyrolýza byla studována pomocí metody termogravimetrie (TGA). Data z termogravimetrických křivek byla následně využita jako vstupní data pro výpočet aktivační energie a předexponenciálního faktoru z Arrheniovy rovnice.

Aktivační energie

Aktivační energii lze chápat jako nejmenší množství energie nutné k aktivaci atomů, molekul, částic do stavu, aby mohlo dojít k chemické reakci. Je podstatným parametrem v termodynamice a kinetice, protože určuje teplotní závislost rychlosti reakce. Udává se v jednotkách J/mol. Aktivační energie (E_a) je definována pomocí Arrheniovy rovnice [6], **Rovnice 1.**

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (1)$$

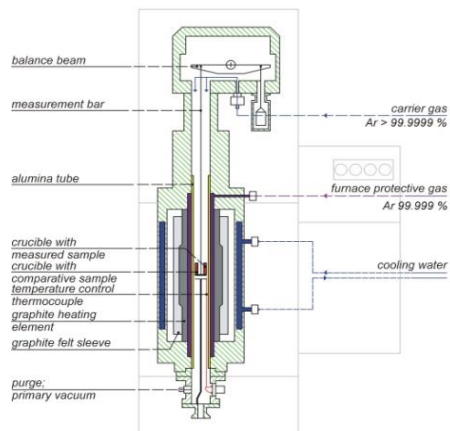
Rychlostní konstanta (k) je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkových koncentracích výchozích látek. Předexponenciální faktor (A) souvisí s počtem srážek molekul. R je univerzální plynová konstanta a T teplota v Kelvinech.

U voskových paliv je aktivační energie důležitým parametrem. Lze ji využít např. k posouzení stability paliva a možnosti provedení tzv. zrychleného testu k prokázání stability složení pohonné látky v průběhu času. (Čím je vyšší aktivační energie voskového paliva, tím bude lépe odolávat nežádoucím chemickým změnám kvůli vyšším teplotám.)

Experimentální materiál, zařízení a podmínky

Jako experimentální materiál byla použita vosková směs na bázi parafínu.

Termogravimetrické analýzy byly provedeny se zařízením Setaram SETSYS 18TM (Obr. 1).

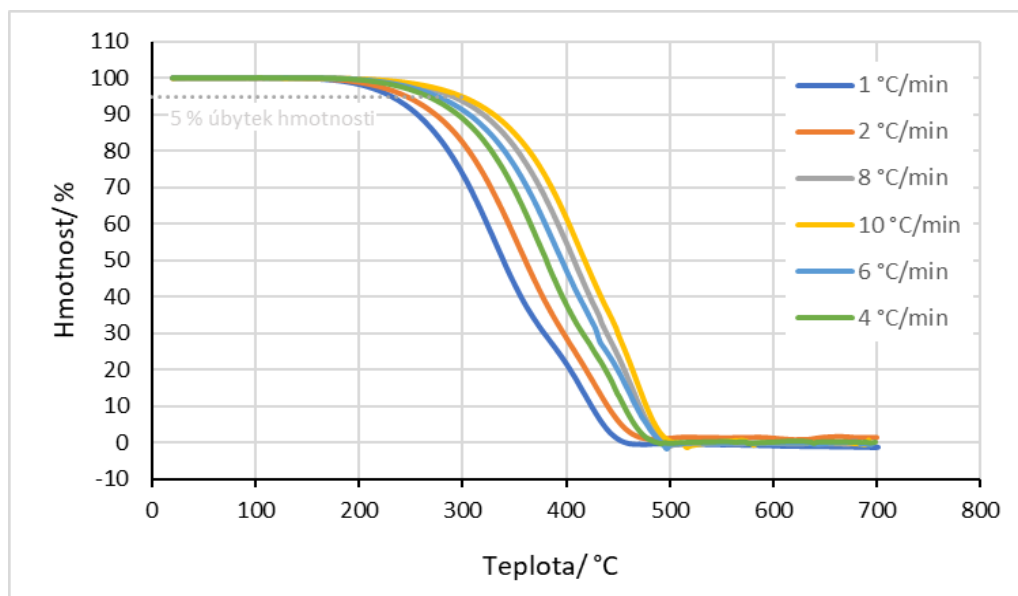


Obr. 1: Setaram SETSYS 18TM

Hmotnost analyzovaných vzorků byla cca 10 mg. Vzorky byly analyzovány v otevřených korundových kelímcích o objemu 100 μl . V průběhu analýzy byla udržována ve vnitřním prostoru pece dynamická atmosféra (Ar, 6N). Dle normy ASTM E1641-16, je třeba do výpočtu zadat příslušné hodnoty alespoň z pěti termogravimetrických měření provedených při různých rychlostech ohřevu. Vzorky byly proto analyzovány při rychlostech ohřevu 1, 2, 4, 6, 8 a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Výsledky

Kinetické parametry byly získány pomocí termogravimetrické analýzy ve spojení s výpočtem Arrheniovy rovnice metodou uvedenou v ASTM E1641-16. Tepelný rozklad pevného paliva na bázi parafínu byl modelován jako reakce prvního řádu [5]. Výsledné TG křivky jsou uvedeny na Obr. 2.



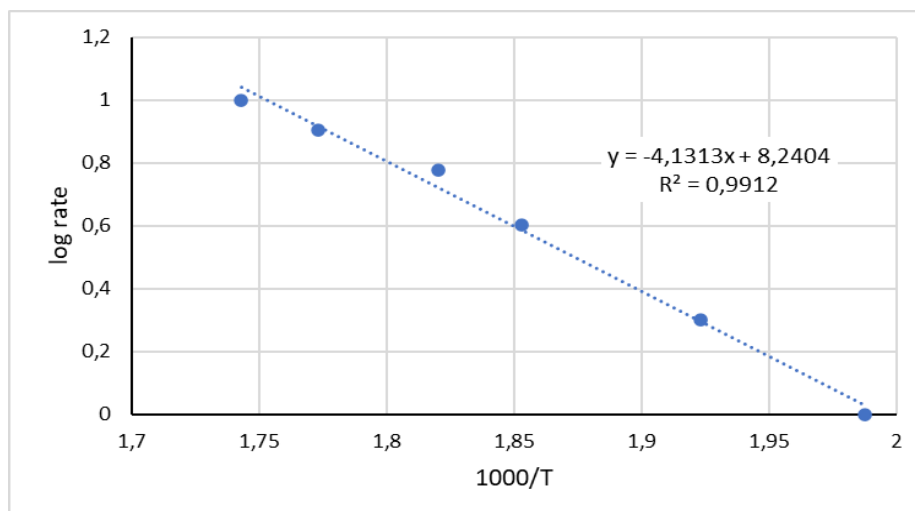
Obr. 2: Termogravimetrické křivky pyrolýzy voskového paliva

Z TG křivek získaných při různých rychlostech ohřevu (Obr. 2) byly určeny teploty při 5% ztrátě hmotnosti (5% stupeň konverze) uvedené v Tab. 1, a následně zkonstruován graf $\log(\beta)=f(1000/T)$ (β - rychlost ohřevu), Obr. 3.

Tab. 1: Kinetická data pro výpočet aktivační energie E_a

Teplota (5 % konverze)		Rychlost ohřevu (β)	$\log(\beta)$	$1000/T$
°C	K	$K \cdot \text{min}^{-1}$	-	K^{-1}
230	503	1	0,0000	1,98742
247	520	2	0,3010	1,92337
266	540	4	0,6021	1,85307
276	549	6	0,7782	1,82045
291	564	8	0,9031	1,77289
301	574	10	1,0000	1,74290

Pomocí lineární regrese byl získán sklon rychlosti ohřevu k reciproké teplotě $1000/T$ (Obr. 3). Směrnice přímky byla využita pro výpočet aktivační energie dle ASTM E1641-16.



Obr. 3: $\log(\beta)$ v závislosti na teplotě ($1000/T$)

Vypočítaná aktivační energie (E_a) byla 70,4 kJ/mol. Hodnota předexponenciálního faktoru $\log A$ byla 3,18.

Hodnota získané aktivační energie je srovnatelná s výsledky uvedenými např. v práci [3], kde autoři vypočítali aktivační energii pyrolýzy voskového paliva 65,11 kJ/mol.

Závěr

Na základě termogravimetrických měření, provedených při různých rychlostech ohřevu v atmosféře inertního plynu (Ar, 6N), byla studována pyrolýza voskového paliva na bázi parafinu. Z výsledků termogravimetrických měření byla následně vypočítána aktivační energie a předexponenciální faktor.

Vypočítaná hodnota aktivační energie je velmi blízká hodnotám uváděným v literatuře.

Aktivační energie je důležitým parametrem sloužícím k posouzení stability voskového paliva a je také jedním z klíčových údajů pro simulační výpočty spojenými s jeho využitím.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektů SGS 2023/034 a REFRESH – Research Excellence For REgion Sustainability and High-tech Industries (CZ.10.03.01/00/22_003/0000048).

LITERATURA

- [1] Thomas J. a kol: Combustion and flame 229 (2021) 111386.
- [2] Liu L. a kol.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 121 (2015) 1205.
- [3] Pal Y., Kumar V.: Thermochemica Acta 655 (2017) 63.
- [4] Santos G. a kol.: Advances in Aerospace Technology (2012) 471.
- [5] Andersen P. a kol.: Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 1670.
- [6] ASTM E1641-16. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method. Americká technická norma, 2018.

VYUŽITÍ ISOTERMICKÉ KALORIMETRIE PRO STANOVENÍ PUCOLÁNOVÉ AKTIVITY

Martin KEPPERT, Jitka KREJSOVÁ, Dana KOŇÁKOVÁ

*Katedra materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební, České vysoké učení technické
v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, ČR*

e-mail: martin.keppert@fsv.cvut.cz, jitka.krejsova@fsv.cvut.cz, dana.konakova@fsv.cvut.cz

Výroba klasického portlandského cementu sebou nese značné emise CO₂, mající původ jak v tepelném rozkladu CaCO₃ jakožto hlavní složky surovinové směsi pro výpal slínku, tak ve spalování fosilních paliv v rotační peci (a výrobě elektrické energie používané pro mletí suroviny a slínku). Z toho důvodu se celosvětově hledají cesty, jak snížit spotřebu portlandského slínku ve stavebnictví. Jednou z cest jsou tzv. Supplementary Cementing Materials (SCM), tedy látky, schopné nahradit část slínku v cementu a tím snížit environmentální stopu výsledného betonu [1]. Do kategorie SCM spadají zejména látky hlinito-křemičitanové povahy s vysokým podílem amorfni/skelné fáze, jako jsou uhelné popílký, vysokopecní struska a v neposlední řadě tepelně aktivované jíly nebo různé odpady a (tepelně aktivované) kaly s obsahem křemičitanů. Principem funkce SCM v betonu je pak jejich pucolánová reakce – tedy reakce SCM s Ca(OH)₂ za vzniku vazebných produktů C-S-H (hydratované křemičitany vápenaté), které přispívají k pevnosti materiálu a tedy „nahrazují“ určité množství (6-95 %) slínku potřebného k výrobě betonu. Zdrojem Ca(OH)₂ jakožto „aktivátoru pucolánové reakce“ je v cementových systémech hydratace C₃S (hlavní složka portlandského slínku). Pokud je pucolán použit pro, méně častou a objemově významnou, přípravu hydraulického vápna, dochází přímo ke smíchání pucolánu a hašeného vápna Ca(OH)₂.

Vzhledem k tomu, že pucolánově aktivních látek je celá řada, je žádoucí nějakým způsobem testovat a porovnávat jejich pucolánovou aktivitu. Za tímto účelem byla vyvinuta (a v některých případech standardizována) celá řada metod [2]. Jsou založeny na následujících principech:

- kvantifikace Ca²⁺ iontů na vázaných na jednotkové množství pucolánu (větší vazebná kapacita = větší předpokládaná pucolánová aktivita)
- sledování vlivu pucolánu na pevnost při jeho použití jako náhrada cementu
- zkoumání složení pojiva s obsahem pucolánu v čase – kolik Ca(OH)₂ bylo spotřebováno pucolánovou reakcí?
- kalorimetrické metody

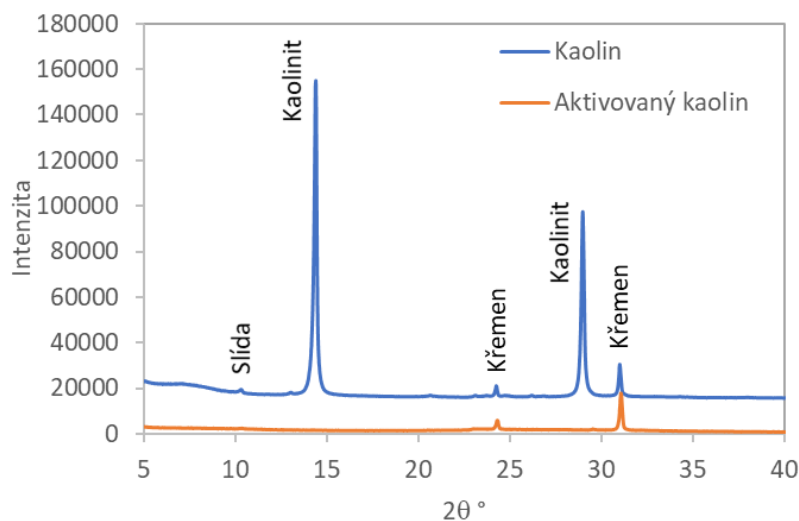
Vzhledem k zaměření tohoto příspěvku, budou nadále sledovány právě metody kalorimetrické. Obecně kalorimetrická (rozpuštěcí, adiabatická, isotermická) stanovení jsou v oblasti cementových pojiv oblíbená a dlouho zavedená. Podstatou je stanovení „hydratačního tepla cementu“. Hydratace cementu je exotermická reakce a hydratační teplo (uvolněné během 7 dnů hydratace) slouží jako jedna z charakteristik cementu – vyšší hydratační teplo = reaktivnější cement, ale i vyšší riziko popraskání betonu při provádění za teplého počasí. Kromě této integrální hodnoty tepla umožňuje kalorimetrie (adiabatická, isotermická) i sledování rychlosti hydratace (intenzity vývoje tepla) v čase.

Pokud má být kalorimetrické stanovení použito jako metoda pro posouzení pucolánové aktivity, nabízejí se dva přístupy:

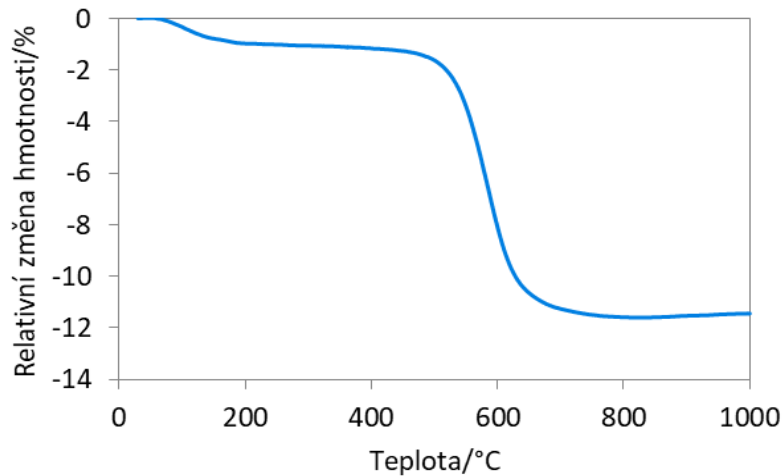
- měření hydratačního tepla ve směsi pucolán – portlandský cement a porovnání s čistým portlandským cementem [3]. Srovnatelné teplo = pucolán funguje.
- měření reakčního tepla v systému pucolán – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Druhá zmíněná zkouška není v Evropě obvyklá, ale je zavedena v americkém systému norem ASTM (C1897). Metoda spočívá v tom, že se sleduje tepelný tok generovaný v systému pucolán – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (25 % - 75 %) při 40 °C. Hmotnostní poměr pevné fáze a kapaliny (vody) je 1:1, vyšší teplota pak urychluje průběh reakce. Tyto parametry by měly zaručit dostatečný přebytek hydroxidu pro pucolánovou reakci, jakož i snadné promíchání směsi. Stanovení dle ASTM C1897 by se mělo provádět nikoliv pomocí čisté vody, ale pomocí roztoku vzniklého smícháním 4 g KOH a 20 g K_2SO_4 v jednom litru vody, za účelem udržení konstantního pH a aktivity síranových iontů po celou dobu měření [4].

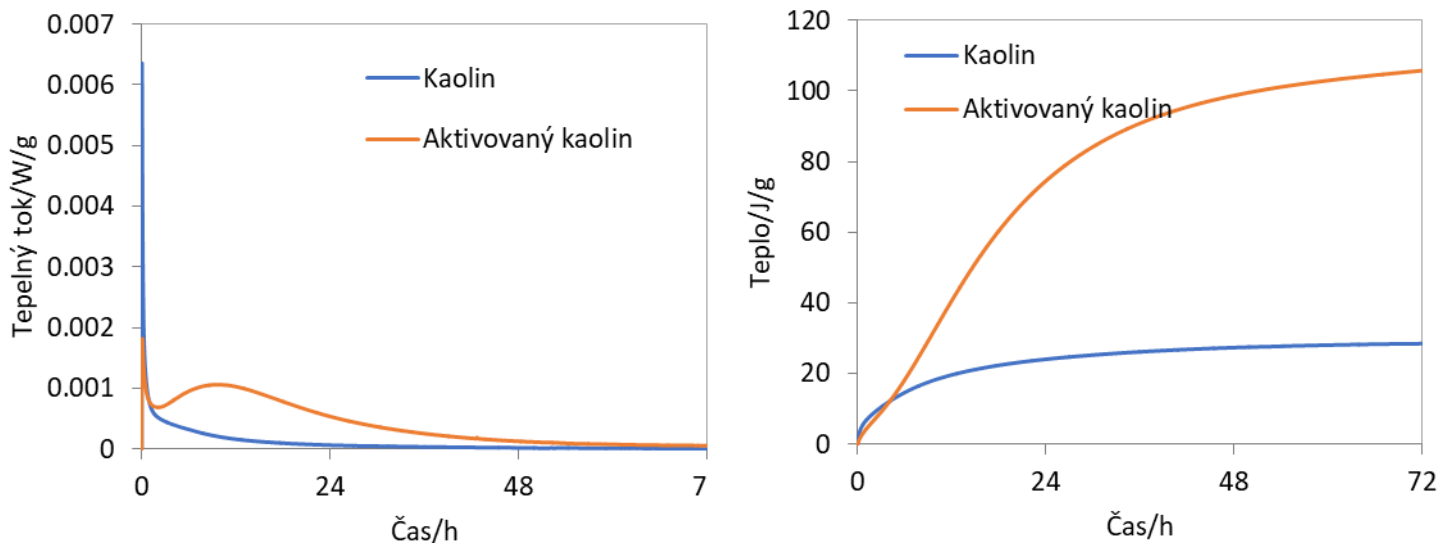
Jako modelový systém byl v tomto příspěvku zvolen tepelně aktivovaný kaolin z ložiska Rokle (Keramost a.s.). V surovém stavu, tento materiál obsahuje asi 95 % kaolinitu a 5 % křemene (a stopy slídy – muskovitu či illitu) (Obr. 1). Tomuto složení odpovídá i termogravimetrická křivka (Obr. 2). Tepelná aktivace byla provedena při 650 °C, což dle očekávání vedlo k dehydroxylaci kaolinitu a rozpadu jeho krystalové mřížky. Aktivovaný kaolin tedy obsahoval zejména amorfni fázi a malé množství křemene, jak ukazuje prášková difrakce.



Obr. 1: Difraktogramy kaolinu a kaolinu aktivovaného při 650 °C



Obr. 2: Termogravimetrická křivka kaolinu Rokle



Obr. 3: Křivky tepelného toku a celkového tepla.

Kalorimetrické měření bylo provedeno pomocí osmikanálového isothermického kalorimetru TAM Air a s pomocí „admix ampulí“, záznam tedy postihuje všechny procesy počínaje smícháním vody a pevného podílu. Surový kaolin, respektive směs surového kaolinu a vápna, vykazala pouze jeden exotermický efekt vzápětí po smíchání (Obr. 3), který odpovídá rozpouštění $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vodě. Následuje pouze málo intenzivní vývoj tepla po dobu jednoho dne, celkem bylo během reakce mezi kaolinem a vápnem uvolněno 24 J/g za 24 hodin (28 J/g za 72 hodin) (Obr. 3). Naopak tepelně aktivovaný kaolin vykázal, kromě rozpouštěcího signálu, rovněž exotermní peak s maximem při 11 hodinách. Tento signál odpovídá pucolánové hydratační reakci mezi aktivovaným jílem a hydroxidem vápenatým. Existence tohoto „akceleračního peaku“ může být chápána jako signál existence určité pucolánové aktivity, která se projevila exotermickým tepelným efektem. Pro úplné využití informací

poskytovaných touto metodou je potřeba porovnat i kalorimetrický záznam získaný při smíchání pouze vápna a vody a rovněž z měření na systému vápno-inert (křemičitý písek). Buď jak buď, směs s aktivovaným kaolinem vytvořila za 72 hodin 106 J/g tepla. To, po přepočtu na gram pucolánu, odpovídá 424 J/g. Toto je hodnota nižší, než byla pro obdobné měření na metakaolinu publikována v [2] (550 J/g), ale to může být způsobeno možná ne zcela optimální aktivační teplotou použitou v rámci této práce i obsahem nečistoty ve studovaném kaolinu (asi 5 % křemene).

Představená kalorimetrická metoda může být použita pro poměrně rychlé a snadné stanovení pucolánové aktivity, respektive pro nalezení optimální aktivační teploty pucolánů na bázi jílových surovin. Nabízí realističtější výsledky, než metody založené na fixaci Ca^{2+} iontů z roztoku (Chapelle, Fratini), protože tento iont adsorbují i neaktivované jíly, s naprosto minimální pucolánovou aktivitou [5]. Při srovnání s metodami založenými na měření pevnosti cementové malty se jedná o měření rychlejší a méně pracné, ovšem vyžadující vybavení laboratoře kalorimetrem.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu GA ČR 22-16577S.

LITERATURA

- [1] Juenger M.C.G., Siddique R.: *Cement and Concrete Research* 78 (2015) 71.
- [2] Snellings R., Scrivener K.L.: *Materials and Structures* 49 (2016) 3265.
- [3] Záleská M., Pavlíková M., Keppert M., Lauermannová A.M., Jankovský O., Lojka M., Jiříčková A., Lagod G., Pavlík Z.: *Journal of Building Engineering* 68 (2023) 106036.
- [4] Poussardin V., Roux V., Wilson W., Paris M., Tagnit-Hamou A., Deneele D.: *Clay and Clay Minerals* 70 (2022) 903.
- [5] Cherian C., Kollannur N.J., Bandipally S., Arnepalli D.N.: *Applied Clay Science* 160 (2018) 282.

HIGH TEMPERATURE DROP CALORIMETRIC STUDY - FERROALLOY(S) DISSOLUTION IN THE IRON MELT

Simona ZLÁ^a, Bedřich SMETANA^a, Monika KAWULOKOVÁ^a, Lukáš PALIČKA^a,
Světlana SOROKINA^a, Hana MATUŠKOVÁ^a

^a *Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, Fakulta materiálově-technologická, VŠB - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, ČR, e-mail: simona.zla@vsb.cz; bedrich.smetana@vsb.cz; monika.kawulokova@vsb.cz; lukas.palicka.st1@vsb.cz; svetlana.sorokina.st@vsb.cz; hana.matuskova.st@vsb.cz*

Abstract

The paper is focused on the study of two ferroalloys (FeXx75 and FeXx65) dissolution process in iron melt. The heats of dissolution and temperature changes during solution of metal systems (ferroalloys) in metal melt (iron melt) were measured by high-temperature drop solution calorimetry at 1550 ± 1 °C. Setaram MHTC 96 Line (Multi High Temperature Calorimeter; 3D DSC sensor, 50 - 1600 °C) was used for performing of the calorimetry study of ferroalloys.

Introduction

Heats of dissolution are often used in metallurgy in the production and processing of metal alloys and can be obtained based on calorimetric measurements. Heat of dissolution is one of the properties of metals that changes depending on temperature, so it is necessary to measure this property even at extreme temperatures in order to better understand the behaviour of metals and alloys in industrial processes [1]. Calorimetry is an important tool in many fields, including chemistry, physics, food, but also in metallurgical processes. Calorimetry in metallurgy can be used for various purposes, such as determining the thermal properties of metals, measuring thermal changes during manufacturing processes, measuring the effect of various additives on the thermal properties of metals, and so on. The information obtained helps to improve processes and reduce metal production costs. Due to the current energy situation, industrial partners are interested in heat measurement related to the preparation, alloying and casting of metal systems (e.g. steel, ceramic coatings,...) [2].

Experimental device, experimental conditions and samples

The device is presented in Figure 1 and experimental arrangement in Figure 2. In the frame of performed works temperature (Pd 4N, Ni 5N) and enthalpy calibration (based on the Pt 3N samples throwing), and other methodological measurements (tasks) were realised. The drop solution calorimetry (DROP method) was used for the purposes of measurement of heats of dissolution (ferroalloy in iron melt).

„Pure iron“ (99,89 %) was delivered in the form of block. Rods with diameter of approximately 9 mm were machined from the block and cylinders with mass approximately 5 g were cut from it. The samples were brushed and cleaned by ultrasound in acetone before analysis. FeXx75 and FeXx65 alloys were delivered in the form of irregular pieces in a range of 3-5 mm. Pieces were processed to size suitable for analysis (mass 200 mg).

The furnace space was flushed by argon (6N) before each calorimetric analysis. Consequently, the furnace space was evacuated and refilled with argon (three times). During the analysis dynamic atmosphere was maintained (Ar 6N). Iron's cylinder was heated up to 1550 ± 1 °C into the state of the melt. It was necessary to wait corresponding time to reach the stable/constant temperature 1550 °C. Then the FeXx75/65 sample, equilibrated at T1, was dropped into the Fe melt in sleeve in the furnace at T2 (Figure 2).



Fig. 1: Setaram MHTC 96 Line

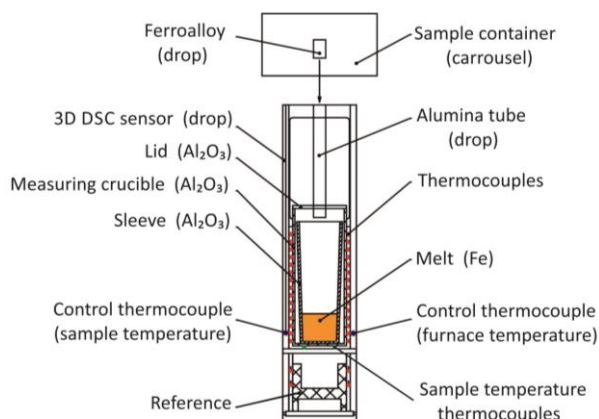


Fig. 2: 3D DSC sensor, experimental arrangement

Results

The drop of ferroalloy (FeXx75 or FeXx65) produces heat effects on DSC curve (Figures 3 and 4) accompanied by temperature change (sample thermocouples are placed below the crucibles with melt – green dots/Sample temperature thermocouple, relatively far from the whole sample, see Figure 2).

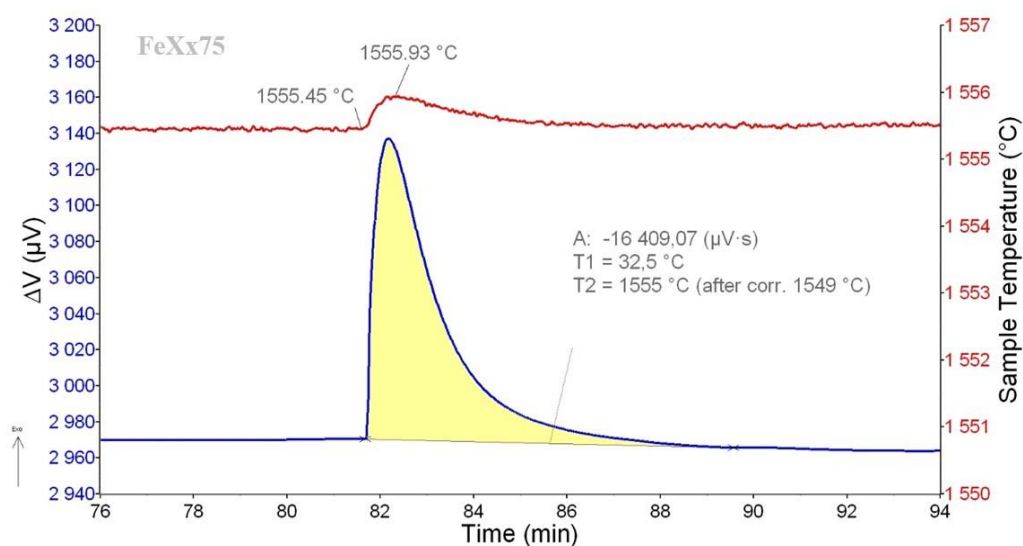


Fig. 3: DSC curve (blue) and temperature curve (red) of dissolution of FeXx75 in Fe melt

First observed heat effect represents endothermic peak corresponding to the heating of ferroalloy (mainly) and the second peak (exothermic peak) corresponds to the dissolution of ferroalloy in Fe melt (mainly). Heat effects of heating/dissolution overlap each other (so, the peaks overlap each other; so common heat effects were considered and obtained).

Heats connected with heating/dissolution were obtained on the basis of DSC curves evaluation (Figure 3 – ferroalloy FeXx75; Figure 4 – ferroalloy FeXx65) and enthalpy calibration. Results are summarized in Table 1.

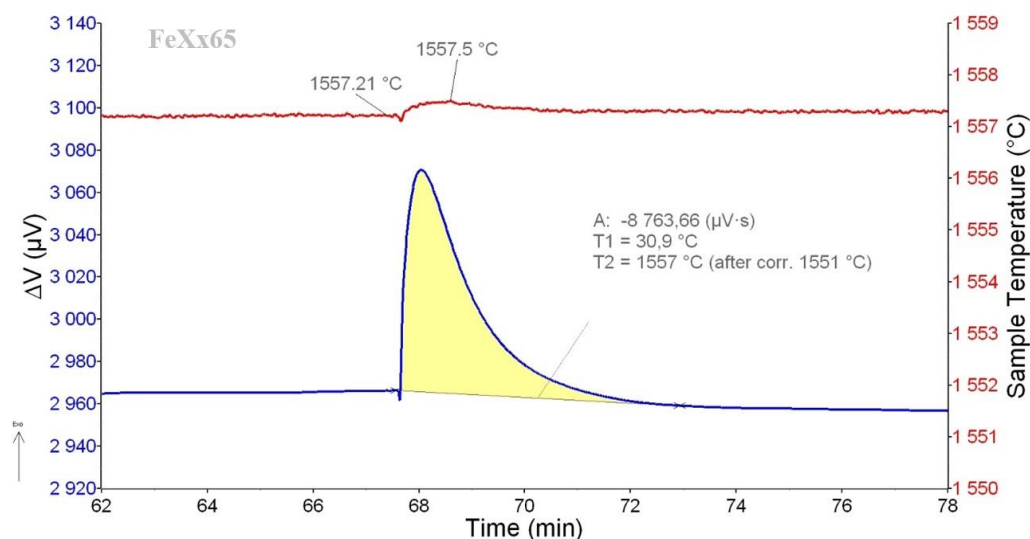


Fig. 4: DSC curve (blue) and temperature curve (red) of dissolution of FeXx65 in Fe melt

Heats given in the table 1 (ΔH_{total}) include heat content needed for heating from T_1 to T_2 (the transformations heats are included in this temperature range, also) and the heat of dissolution of FeXx75 or FeXx65 in the Fe melt. The temperature progress in time is presented together with DSC curves, as well, Figure 3 and 4.

Tab. 1: Experimental values for FeXx75 and FeXx65 dissolution

Sample	m_{FeXx}	$m_{Fe\ melt}$	T_1	T_2	A	ΔH_{total}
	mg	g	°C	°C	$\mu V*s$	J/g
FeXx75	200	5	33	1549	-16409	-327
FeXx65	200	5	31	1551	-8764	-174

m_{FeXx} - mass of dropped ferroalloy; $m_{Fe\ melt}$ - mass of Fe melt; T_1 - temperature of dropped ferroalloy; T_2 - temperature of melt; A - total area of the peaks; ΔH_{total} - total heat

Total heat (ΔH_{total}) for the alloy **FeXx75** is **-327 J/g** (exothermic heat effect) and for the alloy **FeXx65** is **-174 J/g** (exothermic heat effect). Uncertainty of the experimental measurements (throwing experiments) based on enthalpy calibration and further methodological measurements was evaluated and is not higher than 1 %.

From the presented results, it can be seen that the total heat connected with heating and dissolution, for both ferroalloys, is exothermic. Stronger exothermic effect was observed for ferroalloy FeXx75. The value ΔH_{total} is almost twice so higher than the value obtained for FeXx65.

Conclusions

Based on the high temperature calorimetric measurements (solution drop calorimetry) at specified conditions it is possible to state:

- all the resulting total heats connected with heating and dissolution of ferro alloys are exothermic (heat is released during the process),
- total heat released (ΔH_{total}) for the alloy FeXx75 is -327 J/g,
- total heat released (ΔH_{total}) for the alloy FeXx65 is -174 J/g,
- the total heat effect released for FeXx75 alloy is almost twice so higher than total heat effect released for FeXx65 alloy,
- temperature progress of melt bath was observed during experiment: temperature increase was observed during all the experiments.

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was created on the Faculty of Materials Science and Technology in faculty student project SP2023/034.

REFERENCES

- [1] Raju S., Jeya Ganesh B., Rai A.K. et al.: Int J Thermophys 31 (2010) 399.
- [2] Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L. et al.: J Am Ceram Soc. 102 (2019) 2948.

TERMODYNAMICKÉ MODELOVÁNÍ FÁZOVÉHO DIAGRAMU Al-Ge-Mg S VYUŽITÍM MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY INTERMETALIK

Ondřej ZOBAČ^a, Martin FRIÁK^a, Aleš Kroupa^a

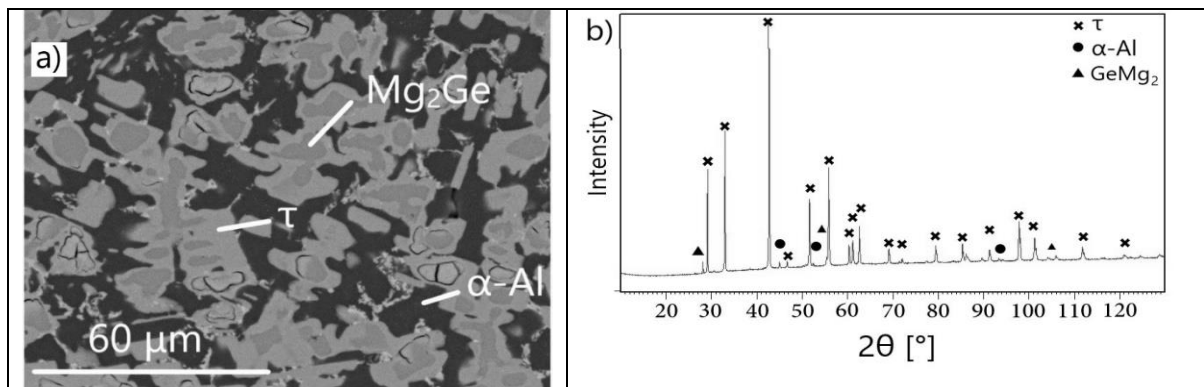
^a Ústav fyziky materiálů, Akademie věd České republiky v.v.i., Žitkova 22, Brno, ČR,
e-mail: zobac@ipm.cz

System Al-Ge-Mg byl v minulosti studován pro své potenciální aplikace v leteckém a automobilovém průmyslu díky podobnosti se systémem Al-Mg-Si, který je v této oblasti již široce používán. Proto je důležitá znalost fázového diagramu tohoto systému. V literatuře byla popsána jedna ternární fáze τ ($\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$) se strukturálním typem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ [1]. Dříve publikovaný teoretický popis fázového diagramu systému Al-Ge-Mg [2] tuto ternární fázi ještě nezahrnoval. Na základě znalosti experimentálních izotermických řezů fázového diagramu Al-Ge-Mg při teplotách 250, 350, 400 a 450 °C [3] jsme aktualizovali termodynamický popis ternárního systému pomocí metody CALPHAD. Bylo zjištěno, že ternární fáze τ je stabilní při všech studovaných teplotách. Bylo zjištěno, že složení τ fáze (všechna experimentální složení v textu jsou v at.%) se blíží 36Al-36Ge-28Mg, což neodpovídá publikovanému složení 40Al-40Ge-20Mg navržené Pukasem [1]. Off-stechiometrické složení bylo potvrzeno ab-initio výpočty. Na základě získaných experimentálních a teoretických dat byl teoreticky modelován ternární fázový diagram Al-Ge-Mg a porovnán s experimentem.

EXPERIMENTÁLNÍ POPIS FÁZOVÉHO DIAGRAMU

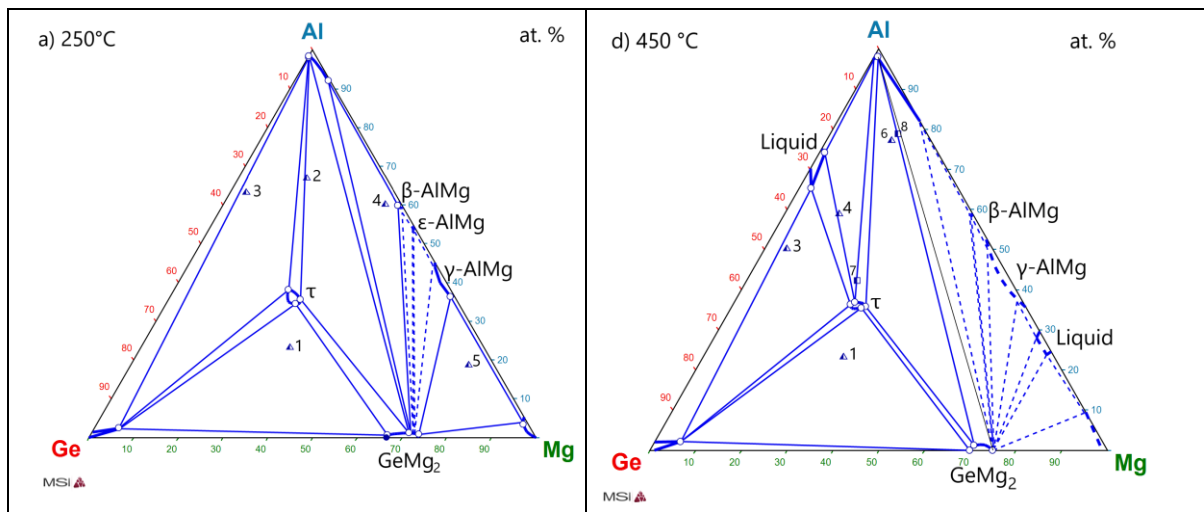
Vzorky byly připraveny z čistých kovů a taveny v obloukové tavicí peci. Pro zkoumání fázového diagramu byla využita kombinace dynamických i statických analytických metod. Analýza chemického složení jednotlivých koexistujících fází a celkového složení byla provedena rastrovací elektronovou mikroskopií kombinovanou s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM-EDX) pomocí elektronového mikroskopu JEOL JSM-6460, vybaveném EDX detektorem pro kvantitativní analýzu (Obr. 1). Identifikace fází existujících po dlouhodobém žhání ve vzorcích byla provedena pomocí rentgenové práškové difrakce. Tato měření byla provedena na rentgenové práškové difrakci (XRPD) na difraktometru EMPYREAN za použití záření CoK_α (Obr. 2).

Teploty fázových přechodů byly měřeny na vysokoteplotní aparatuře DTA NETZSCH Pegasus. Měření byla provedena ve vakuovaných ampulích z křemenného skla za stálého průtoku 5N Ar při 50 ml min⁻¹ s rychlostí ohřevu a chlazení 5K min⁻¹. Měrná tepelná kapacita byla měřena v grafitových kelímcích pomocí speciálního držáku na měření C_p (Obr. 3).

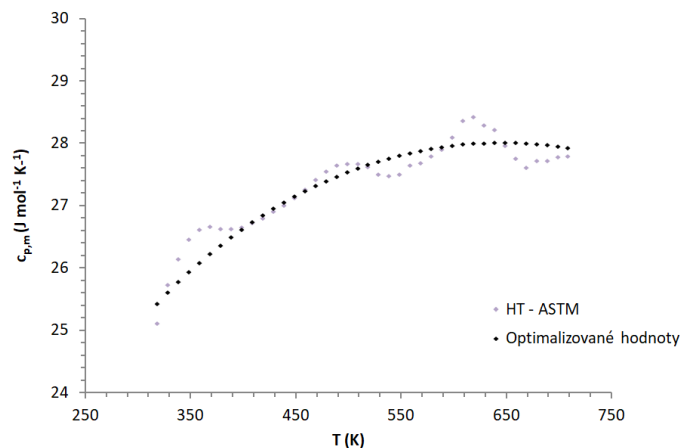


Obr. 1: a) Mikrostruktura a b) XRD analýza vzorku 67.1Al-Ge-15.2Mg žíhaný na 250 °C

Izotermický řez experimentálním fázovým diagramem AlGeMg při teplotách 250 a 450 °C je uveden na obrázku 2.



Obr. 2: Izotermický řez experimentálním fázovým diagramem soustavy AlGeMg při teplotě a) 250 a b) 450 °C



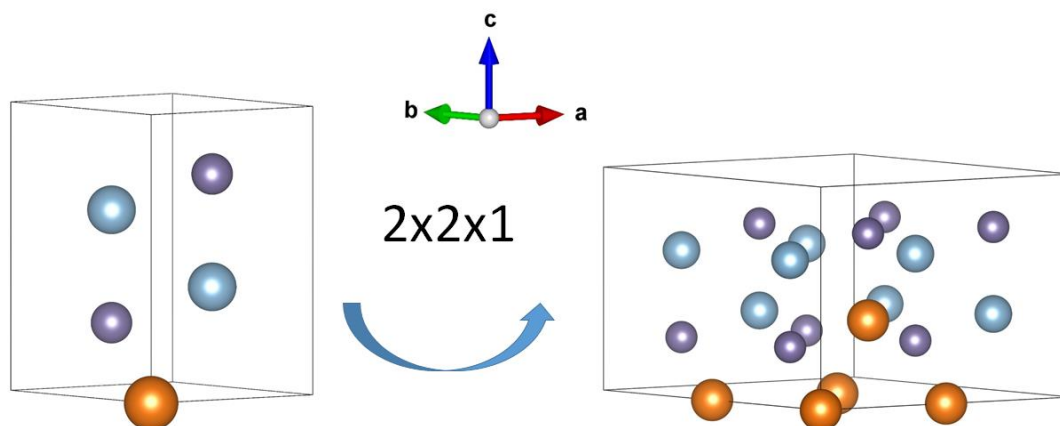
Obr. 3: Molární tepelná kapacita vzorku AlGeMg. Hodnoty byly získány z vysokoteplotního diferenčního skenovacího kalorimetru v porovnání s optimalizovanými hodnotami

TEORETICKÉ STUDIUM SOUSTAVY Al-Ge-Mg

Výpočty ab-initio

Abychom ověřili naše experimentální data, která systematicky poukazují na mírně odlišné složení ternární τ -fáze (místo původně předpokládané $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$), provedli jsme sérii kvantově mechanických výpočtů τ -fáze s bodovými defekty. Použili jsme kód VASP, zobecněnou aproximaci gradientu k výměnné a korelační energii parametrizované Perdewem, Burkem a Ernzerhofem a rozšířeným potenciálem projektorové vlny (PAW). 5-atomová základní buňka τ -fáze $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$ byla vynásobena $2 \times 2 \times 1$ (Obr. 4) a off-stechiometrické případy byly počítány ve 20-atomových superbuňkách. Průřez energie rovinné vlny bylo rovné 520 eV a reciprokový prostor byl vzorkován $6 \times 6 \times 6$ k-bodů.

Bylo zjištěno, že energie tvorby supercely se stechiometrií $\text{Al}_{17}\text{Ge}_8\text{Mg}_5$ s jedním atomem Mg nahrazujícím jeden atom Al v podmřížce Al je o 7 meV/atom nižší než energie stechiometrické τ -fáze $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$. Tento výsledek velmi dobře odpovídá experimentálně stanovenému složení ternární fáze $36\text{Al}-36\text{Ge}-28\text{Mg}$.



Obr 4: Strukturální základní buňka $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$ ternární fáze a její superbuňka po vynásobení $2 \times 2 \times 1$

Predikce fázových diagramů pomocí metody CALPHAD

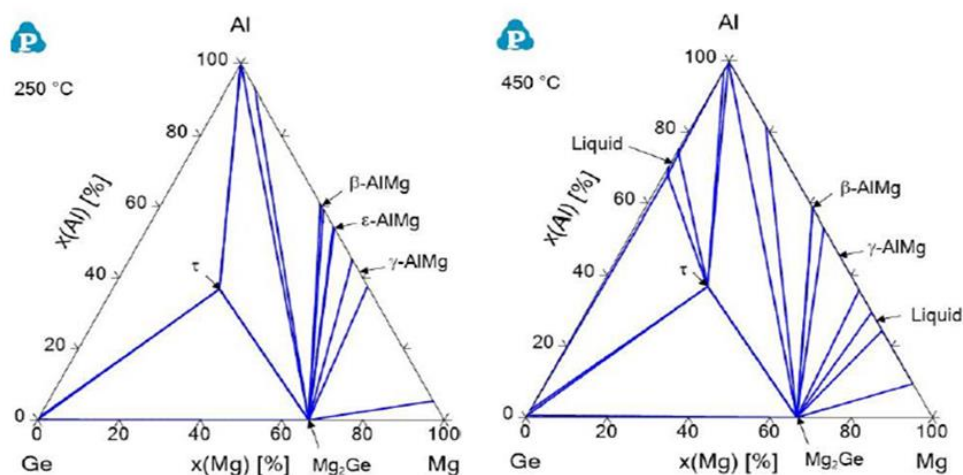
Predikce fázových rovnováh pomocí metody CALPHAD je založena na znalosti termodynamických funkcí, a to zejména Gibbsovy energie každého prvku i ($i = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ge}$) ve fázích φ , existujících v systému. Tato Gibbsova energie je popsána pomocí polynomu s nastavitelnými parametry ($a, b, c, d_n \dots$), a je vztažena k Standardnímu Referenčnímu Stavů (SER), což je stabilní fáze při pokojové teplotě a normálním tlaku.

$$G_i^\varphi(T) = {}^0G_i^\varphi(T) - H_i^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (1)$$

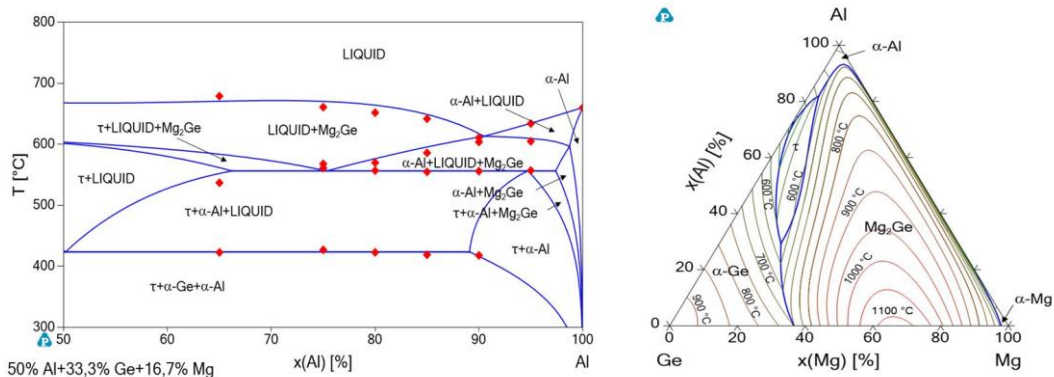
Výraz pro měrnou tepelnou kapacitu může být odvozen ze vztahu (1) ve tvaru:

$$c_i^\varphi(T) = -c - \sum n(n-1)d_n T^{n-1} \quad (2)$$

Termodynamické modelování systému Al-Ge-Mg bylo provedeno na základě našich experimentálních dat i s využitím experimentálních dat dostupných v literatuře [7]. Pro termodynamické modelování a výpočet fázového diagramu byl použit software Pandat. Při modelování byly použity termodynamické popisy binárních podsoustav Al-Ge, Al-Mg a Ge-Mg z [4-6] doplněné o popis ternární fáze τ a ternárních interakčních parametrů pro kapalnou fázi. Obrázky v této části ukazují horizontální (Obr. 5) a vertikální řezy (Obr. 6) teoretickým fázovým diagramem Al-Ge-Mg z databáze připravené v rámci této práce. Izokoncentrační řez byl již dříve vypočítán a porovnán s experimentem v předchozí práci Islama [2] (bez ternární fáze), ale všechny naše vypočítané řezy vykazují lepší shodu s experimentálními daty. Fázové hranice v izokoncentračním řezu (obr. 6) velmi dobře odpovídají experimentálním výsledkům z práce [7].



Obr. 5: Izotermický řez teoretickým fázovým diagramem soustavy AlGeMg při teplotě a) 250 a b) 450 °C



Obr. 6: a) Izopleta fázovým diagramem soustavy AlGeMg b) predikovaná plocha liquidu

ZÁVĚR

Izotermické řezy experimentálního fázového diagramu Al-Ge-Mg byly navrženy pro teploty 250, 300, 400 a 450 °C. Bylo zjištěno, že ternární fáze τ (strukturní typ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$) je stabilní při všech studovaných teplotách. Složení fáze τ je blízké 36Al-36Ge-28Mg, což neodpovídá publikovanému složení 40at.%Al-40at.%Ge-20at.% Mg navržené Pukasem [1]. Off-stechiometrické složení bylo potvrzeno ab-initio výpočty. Experimentálně byla změřena měrná tepelná kapacita ternární fáze τ . Na základě těchto dat bylo provedeno termodynamické modelování fázového diagramu soustavy AlGeMg pomocí metody CALPHAD a výsledky ukázaly velmi dobrou shodu s experimentálními výsledky.

V rámci dalšího studia této soustavy bude měrná tepelná kapacita fáze τ teoreticky vypočtena pomocí fononových spekter a tyto teoretické hodnoty budou porovnány s experimentálními hodnotami a implementovány do termodynamického popisu ternární intermetalické fáze τ .

LITERATURA

- [1] Pukas S., Pylypchak L., Matselko O., Demchenko P., Gladyshevskii R.: Chem Met Alloys 5/1 (2012) 59.
- [2] Islam F., Thykadavil A.K., Medraj M.: J. Alloys Compd. 425/1 (2006) 129.
- [3] Zobač, O., Karpíšková, L., Kroupa, A.: J. Phase Equilib. Diffus. 44/1 (2023) 127.
- [4] McAlister A.J., Murray J.L.: Bul. of Alloy Phase Diagrams 5/4 (1984) 341.
- [5] Shi R., Zhu Z., Luo A.A.: J Alloys Compd 825 (2020) 153962.
- [6] Geffken R., Miller E.: Trans. Metall. Soc. AIME 242 (1968) 2323.
- [7] Badaeva, T., Kuznetsova, R.: Metalloved. Term. Obrab. Met., 3 (1958) 216.

PLAKÁTOVÁ SDĚLENÍ

TERMICKÁ ANALÝZA PREKURZORŮ PRO PŘÍPRAVU ŽLUTÝCH PIGMENTŮ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$

Jan HROCH, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko – technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: jan.hroch@upce.cz*

ÚVOD

Perovskitové sloučeniny jsou řazeny mezi smíšené oxidy, které lze popsat obecným vzorcem ABO_3 , kde kationt A je kov alkalických zemin případně kov vzácných zemin a kationt B je obvykle přechodný kov. V ideální kubické struktuře se kationt A nachází volně ve středu struktury a je obklopen 12 kyslíkovými anionty. Kationt B je oktaedricky koordinován kyslíkovými anionty a tvoří základní bloky struktury BO_6 [1–3].

Skupina kyslíkových perovskitů vzbuzuje náležitou pozornost hlavně z hlediska jejich dielektrických, piezoelektrických, fotokatalytických, optických, fotoluminiscenčních vlastností [4–5]. Zajímavým zástupcem této skupiny je keramický materiál CaTiO_3 s šířkou zakázaného pásu $E_g = 3,9$ eV [6], jehož krystalová struktura závisí na teplotě syntézy. Při teplotách syntézy od pokojové teploty do 1100 °C je tvořena ortorombická struktura s prostorovou grupou Pbnm. Při teplotách v oblasti 1100 – 1220 °C dochází ke změně prostorové grupy na Cmcn. V oblasti 1220 – 1300 °C se struktura transformuje na tetragonální s prostorovou grupou $i4/mcm$, ani tato struktura není však teplotně stabilní a kolem teploty 1300 °C se mění na kubickou $\text{Pm}3m$ [7–8]. Díky těmto zajímavým vlastnostem struktury a možnostmi úpravy zakázaného pásu vzniká mnoho studií na případné aplikace [7–11]. Konkrétně lze jmenovat přípravu fotokatalyzátoru pro ochranu životního prostředí před organickými látkami [8], hnědého pigmentu s přídavkem Cr iontů a s vysokou odrazivostí v blízké infračervené oblasti [9], polovodičů n-typu se substitucí La na pozici Ca [7]. Ovšem příprava a vznik barevného pigmentu CaTiO_3 s přídavkem niklu z prekurzorů sol-gel metody nebyly dosud v literatuře publikovány, proto se tomuto tématu věnuje tento příspěvek.

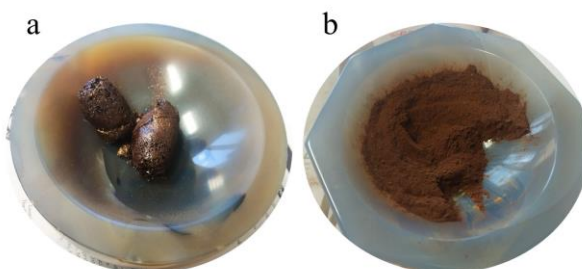
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Perovskitové pigmenty $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$) byly připraveny sol-gel metodou. Pro přípravu práškových materiálů byly jako základní suroviny použity: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,3 % Lach-Ner s.r.o., ČR), $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %, HiChem s.r.o., ČR) a $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ (97 %, Sigma-Aldrich s.r.o., USA), které byly použity ve stechiometrickém poměru tak, aby vzniklo 3 g produktu. V prvním kroku byl isopropoxid titaničitý pomalu dávkován do 60 ml absolutního ethanolu (99,8 %, Penta s.r.o., ČR) za konstantního míchání a ohřevu na teplotu 60 ± 3 °C. Poté byla do roztoku vložena navážka monohydrátu kyseliny citrónové (99,9 %, Lach-Ner s.r.o., ČR) v molárním poměru 1:1 (monohydrát:kationty kovů). Do vzniklého roztoku byly postupně přidány navážky $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Finální roztok byl míchán při dané teplotě po dobu 2 hodin a následně předán do sušárny vyhřáté na 80 °C po dobu 48 hodin [12]. Vysušený xerogel byl rozdrcen za pomoci tloučku v třecí misce, převeden do keramických kelímků a kalcinován při teplotě 350 °C s rychlostí 10 °C/min po dobu 4 hodin.

Tento hnědý prekurzor (Obr. 1a) bylo nutné zpracovat v achátové třecí misce za pomoci tloučku a posléze bylo možné prekurzor charakterizovat termickou a fázovou analýzou.

Prekurzory (Obr. 1b) byly studovány simultánní termickou analýzou DSC/TG na přístroji Setaram (LabSys Evo, FRA). Teplotní rozsah měření byl nastaven na 30–1100 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min a s průtokem vzdušné atmosféry 50 ml/min. Měření probíhalo v korundových kelímcích s navázkou vzorku v rozmezí 31–34 mg.

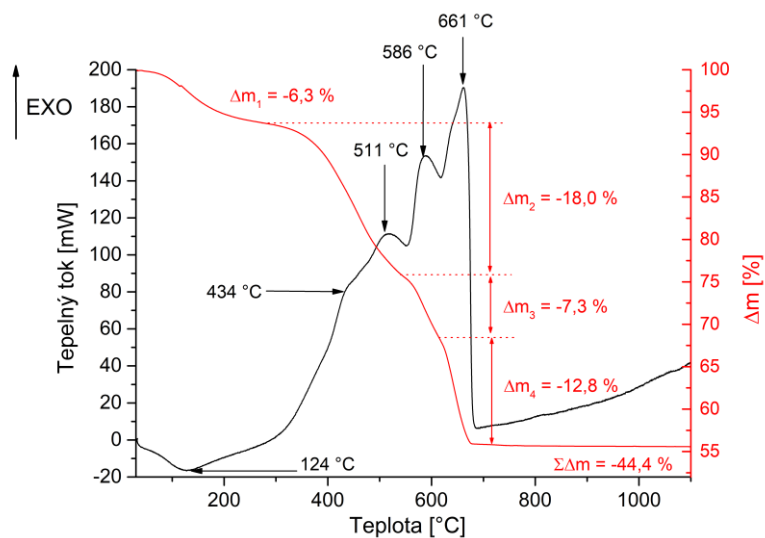
Fázové složení práškových prekurzorů po jednodominutovém výpalu bylo zjištěno za pomoci difraktometru Rigaku (MiniFlex 600, JPN). Zařízení bylo vybaveno vertikálním goniometrem s uspořádáním θ – 2θ , K β filtrem a vysokorychlostním detektorem s označením 1D D/tex Ultra. K měření vzorků bylo využito rentgenové záření mědi CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm, $U = 40$ kV, $I = 15$ mA). Měření bylo provedeno v rozsahu 10–80 ° s krokem 0,02 ° a rychlostí 10 °/min. K identifikaci fází byla použita databáze s označením PDF–2.



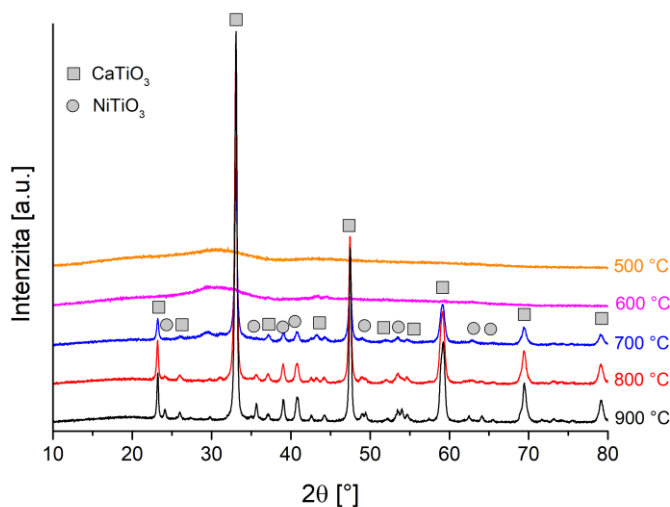
Obr. 1: Vypálený prekurzor při 350 °C/4hodiny bez úpravy a) a po úpravě b)

VÝSLEDKY A DISKUZE

Záznam termické analýzy prekurzoru pro přípravu pigmentu Ca_{0,9}Ni_{0,1}TiO₃ je zobrazen na obrázku 2. První změna na DSC křivce s minimem 124 °C je spojena se ztrátou povrchové vlhkosti. Ztráta vlhkosti je zaznamenána také na TG křivce, a to úbytkem hmotnosti $\Delta m = -6,3$ %. Následující tři exotermické změny s maximy 434 °C, 511 °C a 586 °C jsou spojeny s úbytkem hmotnosti $\Delta m = -25,3$ % a jedná se o tepelné rozklady organických meziproductů. Konkrétní detekování organických látek nebylo možné, jelikož v oblasti 500–600 °C byly zjištěny amorfní XRD záznamy (Obr. 3). Poslední změnou na DSC křivce byl exotermní pík s maximem 661 °C a s úbytkem hmotnosti $\Delta m = -12,8$ %. Tato změna je spojena s dokončením rozkladů organických látek [13] a vznikem krystalických fází, což je potvrzeno XRD záznamy při teplotách 700 °C, 800 °C a 900 °C. Při těchto teplotách byly detekovány dvě krystalické fáze: CaTiO₃ s ortorombickou strukturou (JPDF č. 01-070-8503) a NiTiO₃ s trigonální strukturou (JPDF č. 01-075-3757).



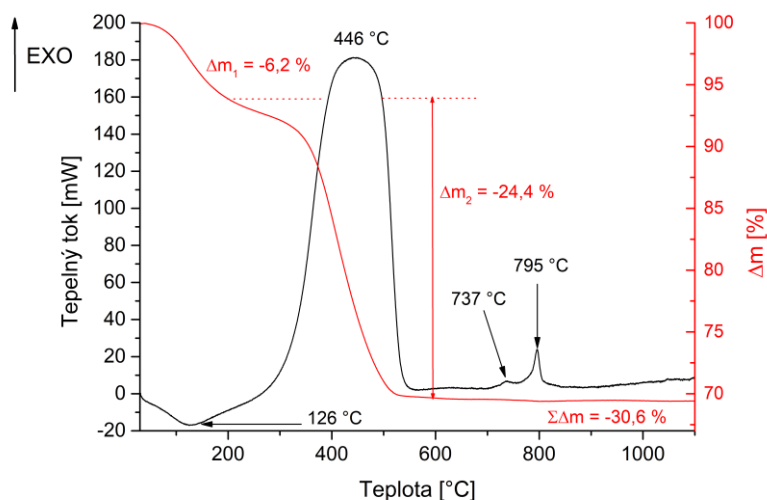
Obr. 2: DSC/TG analýza prekurzoru $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$ ($m = 31,37 \text{ mg}$)



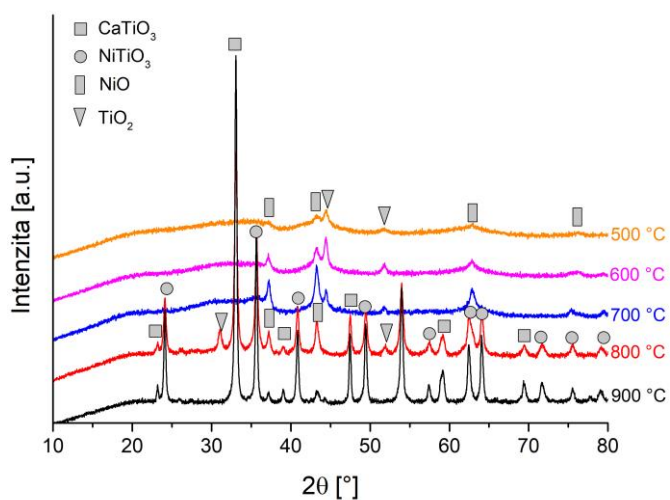
Obr. 3: XRD záznamy prekurzoru $\text{Ca}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$ kalcinované po dobu 1 minuty

Výsledek DSC/TG analýzy prekurzoru pro perovskit $\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{TiO}_3$ je zobrazen na obrázku 4. První změna na DSC i TG křivce je spojena s odstraněním vlhkosti na povrchu vzorku. Následný výrazný exotermní pík s maximem 446 °C s hmotnostním úbytkem $\Delta m = -24,4 \%$ je spojen s rozkladem organických meziproductů a vznikem reaktivních oxidů. Ve vzorcích s teplotou kalcinace 500 °C, 600 °C a 700 °C byl nalezen za pomoci XRD analýzy oxid niklu (JPDF č. 00-22-1189) a oxid titanu (JPDF č. 01-074-1940) s částečnou krystalickou strukturou (Obr. 5). Současně se také jednalo o poslední změnu na TG křivce, kde od teploty 600 °C byl úbytek hmotnosti zanedbatelný. Celková ztráta hmotnosti tak byla rovna $\Delta m = -30,6 \%$. Naopak na DSC křivce byly nalezeny ještě dva exotermní píky s maximy při 737 °C a 795 °C.

Podle XRD záznamu probíhala v oblasti 800–900 °C tvorba krystalických fází CaTiO_3 a NiTiO_3 s následným zabudováním TiO_2 , NiO do těchto struktur.



Obr. 4: DSC/TG analýza prekurzoru $\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{TiO}_3$ ($m = 32,18 \text{ mg}$)



Obr. 5: XRD záznamy prekurzoru $\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{TiO}_3$ kalcinované po dobu 1 minuty

ZÁVĚR

Výzkum této práce byl zaměřen na termickou analýzu prekurzorů perovskitových pigmentů $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ se substitucí $x = 0,1-0,7$. Na základě těchto výsledků bylo zjištěno, že perovskitové fáze CaTiO_3 vznikla v závislosti na množství niklu. Nižší substituce x poskytovaly perovskitovou fázi při teplotě kolem 700 °C, při použití substituce $x = 0,7$ byla fáze zjištěna až u teploty 800 °C. Získané výsledky byly použity pro optimalizaci přípravy a studium perovskitových sloučenin metodou sol-gel.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky s číslem projektu 22-11397S.

LITERATURA

- [1] Locock J.A., Mitchell H.R.: *Comput. Geosci.* 113 (2018) 106.
- [2] Green A.M., Ho-baillies A., Snaith J.H.: *Nat. Photonics* 8 (2014) 506.
- [3] Zhu J., Li. H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li. J.: *Catal.* 4 (2014) 2917.
- [4] Pramanik S., Ravikumar K., Kalsar R., Suwas S., Basu B.: *Ceram. Int.* 45 (2019) 12509.
- [5] Han N., Shen Z., Zhao X., Chen R., Thakur K. V.: *Sci. Total Environ.* 806 (2022) 151213.
- [6] Linz A., Herrington K.: *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 824.
- [7] Rizwan M., et.al.: *Mater. Res. Express* 7 (2020) 015920.
- [8] García-Mendoza F.M., et.al.: *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 34 (2023) 873.
- [9] Zou J., Zhang T., He X.: *Mater. Lett.* 248 (2019) 173.
- [10] Chen J., et.al.: *J. Chem. Eng.* 455 (2023) 140896.
- [11] Passi M., Pal B.: *Powder. Technol.* 388 (2021) 274.
- [12] Han Ch., et. al.: *J. Sol-Gel Sci Technol.* 81 (2017) 806.
- [13] Kim W.T., et. al.: *J. Appl. Spectrosc.* 76 (2009) 833.

NITROGEN-DOPED ZEOLITE-TEMPLATED CARBON WITH Pd NANOPARTICLES FOR HYDROGENATION REACTIONS

Nikola KOSTKOVÁ^{a,b}, Galina SÁDOVSKÁ^{a,b}, Radim PILAŘ^b, Pavla HONCOVÁ^a, Jaroslava MORÁVKOVÁ^b, Alena VONDROVÁ^b, Petr SAZAMA^b

^a *Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: nikola.kostkova@student.upce.cz*

^b *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 182 23 Prague 8, Czech Republic, e-mail: nikola.kostkova@jh-inst.cas.cz*

Zeolite-templated carbon materials are known for their excellent thermal stability, large surface area, and well-defined microporous structure. The electronic structure of the carbon framework is strengthened by nitrogen, increasing the catalytic efficiency. When compared to conventional carbon-based catalysts, nitrogen dopants exhibit better catalytic activity and selectivity because they serve as active sites for particular chemical processes in addition to altering the surface characteristics of the carbon material [1]. To unleash additional catalytic potential, metal clusters are added to the nitrogen-doped zeolite-templated carbon (N-ZTC) surface [2]. Well known catalytic metal, palladium, facilitates a variety of transformations including hydrogenation processes. By securing Pd clusters to the nitrogen-doped carbon surface, the metal's dispersion and stability are significantly improved, leading to efficient use of active sites and higher catalytic activity, selectivity, and stability [3].

We investigated the methods of synthesis, structural characteristics, and catalytic uses of N-ZTC supported by Pd clusters. In order to develop porous N-ZTC materials, faujasite (FAU) zeolite in the H⁺ form was employed as a hard template. Acetonitrile was used as a carbon and nitrogen precursor during the carbonization of zeolite utilising chemical vapour deposition. The quartz reactor was heated to various temperatures in the range of 750 and 850 °C in nitrogen flow during each synthesis. To complete the major carbon deposition, the nitrogen flow was changed to a combination of nitrogen/acetonitrile flow. The sample was heated at 900 °C in the nitrogen flow after deposition. The composite was leached in hydrofluoric and hydrochloric acids to dissolve the zeolite framework. The finalised 3D nanocarbon sample underwent filtering and air drying for 24 hours at 90 °C. Palladium was converted from its cationic to metallic state by reduction, which was carried out at 400 °C for one hour in a hydrogen atmosphere. The materials that were synthesized were employed to create hydrogen catalysts.

The thermal stability of N-ZTC is a crucial property for catalysis. High temperatures are necessary in many catalytic processes in order to activate the catalyst or to encourage the desired chemical changes. The catalyst may deactivate or decompose, resulting in diminished catalytic activity or total loss of activity, if it is not thermal stable. An ideal catalyst for catalytic applications is one that demonstrates strong thermal stability as assessed by TGA/DSC measurement. N-doped zeolite-templated carbon can nevertheless have a significant impact on the performance of the catalytic system even if it is merely utilised as a support for catalysts. This is because of its thermal characteristics. It could be feasible to develop more efficient and effective catalysts for a variety of catalytic applications by

understanding and optimising their features. Two different carbon materials – N-ZTC and ZTC were the subject of a TGA/DSC investigation to learn more about their thermal behaviour. Each material's onset and offset temperatures were determined as part of the investigation, which offered insight on their thermal stability and any potential variations due to nitrogen doping. It was discovered through study that N-ZTC had an onset temperature of around 490 °C and an offset temperature of roughly 675 °C. In contrast, ZTC showed slightly different results, with an approximate 496 °C onset temperature and a 707 °C offset temperature. These temperatures represented the starting and ending points of the thermal degradation processes for both materials.

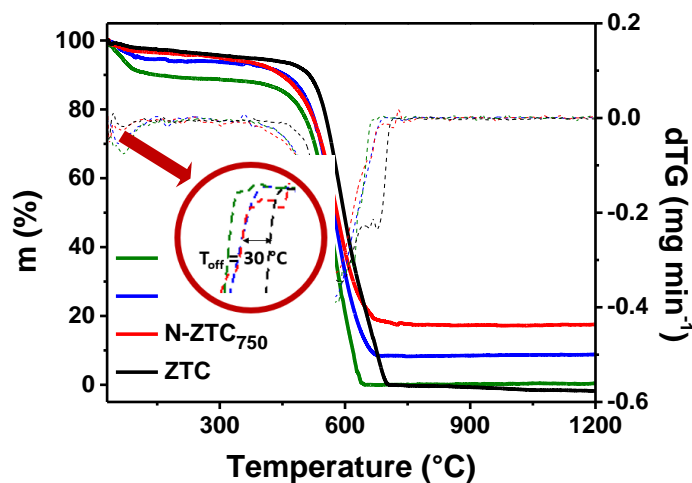


Fig. 1: TG/dTG analysis of thermal stability of nitrogen-doped and nitrogen-free zeolite-templated carbon materials

The stability of the catalyst particles supported on N-ZTC's surface may be impacted by the material's thermal stability. The catalyst particles may become unstable or clump together if the support material degrades thermally or otherwise at high temperatures, which might result in a loss of activity or a reduction in activity. The durability of the catalyst particles and maintenance of their activity over long reaction durations thus depend on a thermally stable support material, as identified by TGA/DSC research. A more complex understanding of the effects of nitrogen doping was gained through comparing N-ZTC with ZTC. The onset temperature of N-ZTC suggested that nitrogen doping may have an impact on the material's thermal stability, making it more prone to breakdown at slightly lower temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under Project No. 21-07753S; and by the Internal Grant Agency of the University of Pardubice (grant No. SGS_2023_008). The authors acknowledge the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and The European Union - European Structural and Investments Funds in the frame of Operational Programme Research Development and Education.

REFERENCES

- [1] Xuning Li et al.: J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 12469.
- [2] Anxiang Guan et al.: ACS Energy Lett. 5 (2020) 1044.
- [3] Zhang-Wang Shi et al.: Adv. Sci. 7 (2020) 2001069.

PÓROVITÉ MATERIÁLY NA BÁZE UHLÍKA Z PRÍRODNÝCH PREKURZOROV - CHARAKTERIZÁCIA SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ TERMOANALYTICKÝMI METÓDAMI

Igor MAŤKO^a, Ivan KLBÍK^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*

Materiály s jemnou poréznou štruktúrou vzbudili značný záujem v mnohých oblastiach vedy [1]. Zvláštna pozornosť je venovaná kategórii materiálov obsahujúcich póry s priemerom od 2 do 50 nm, označovaným ako mezopórne. Tieto materiály vykazujú potenciál pre aplikáciu v rôznych odvetviach [2]. Špeciálnu kategóriu materiálov s jemnou poréznou štruktúrou predstavuje porézny uhlík [3]. Na jeho prípravu možno použiť relatívne jednoducho realizovateľnú techniku pyrolýzy (t.j. karbonizácie) prekursorového materiálu. Vo všeobecnosti je významnou praktickou výhodou časticových uhlíkových materiálov pripravených karbonizáciou prírodných prekursorov dostupnosť a nízka cena vstupných surovín.

Efektívne využitie poréznych materiálov si vyžaduje podrobnú analýzu ich mikroštruktúry a fyzikálnych vlastností. Tieto sú výsledkom použitého spôsobu prípravy. Priame mikroskopické techniky charakterizácie takýchto materiálov sa vyznačujú obvykle pomernou náročnosťou. Mimo nich však existuje viacero nepriamych metód. Významné miesto zaujíma experimentálna technika známa ako termoporometria, ktorá je založená na sledovaní fázového prechodu kvapalina – tuhá látka termoanalytickou metódou, pričom príslušná kvapalina je nasorbovaná v póroch charakterizovaného materiálu [2,4–6]. Stala sa pomerne široko využívanou metódou charakterizácie, zrejme aj pre svoju značnú jednoduchosť, ako pracovná kvapalina sa dá využiť snáď najdostupnejšia kvapalina, konkrétne voda. V kombinácii s termogravimetrickou analýzou množstva nasorbovanej kvapaliny poskytuje veľmi užitočnú informáciu o sorpčných vlastnostiach materiálu, keďže tieto sú často kľúčovou charakteristikou z hľadiska jeho praktickej aplikácie. Systematická charakterizácia viacerých poréznych štruktúr pomocou uvedenej termoanalytickej metódy v kombinácii s inou technikou charakterizácie ich mikroštruktúry ukázala vhodnosť jej aplikácie. Na charakterizáciu mikroštruktúry bola pri týchto štúdiách použitá pozitronová anihilačná spektroskopia (PALS), čo je nedeštruktívna mikroštruktúrna technika vhodná na štúdium poréznych štruktúr a zodpovedajúcich uzavretých systémov použitím metódy v prístupe voľného objemu [7–10].

V tejto práci je uvedený prehľad výsledkov charakterizácie poréznych štruktúr niekoľkých uhlíkových materiálov pripravených karbonizáciou prírodných prekursorov. Záujem o ich prípravu a analýzu plyníe z dôvodov spomenutých vyššie. Prvý charakterizovaný porózny materiál predstavuje karbonizovaná celulóza, tento prekursor je najhornejší organický obnoviteľný materiál [12]. Pre karbonizáciu bola priamo použitá delignifikovaná celulóza GREENCEL (dodavateľ 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 širsiu analýzu boli

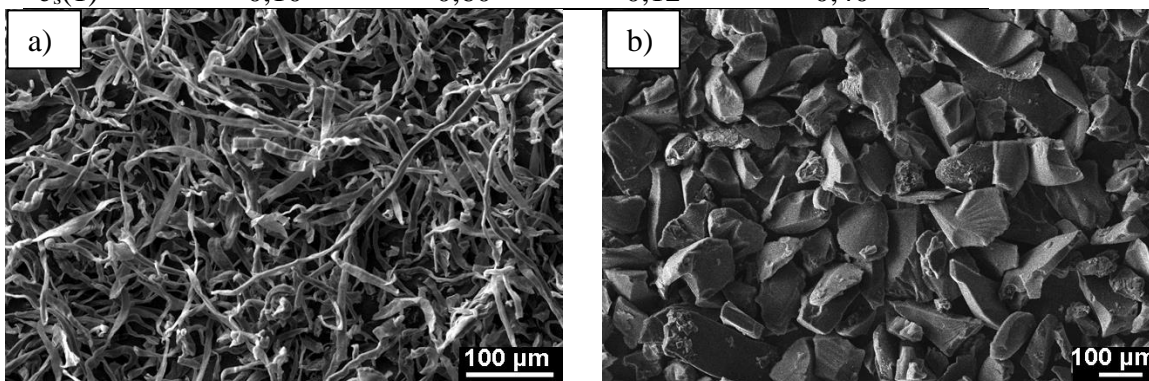
pripravené materiály využitím modifikovanej technológie prípravy s cieľom hľadať spôsoby modifikácie vzniklej poréznej štruktúry. Na zvýšenie pórovitosti uhlíkových vlákien bol do celulózy pridaný 10 % hmotn. roztok aktivátora ZnCl_2 . Výsledná zmes obsahovala asi 20 % hmotn. ZnCl_2 . Následne bola vysušená pri 120 °C a skarbonizovaná pri 580 °C v neprítomnosti kyslíka po dobu 1 hod. Potom bol ZnCl_2 vymytý a výsledný produkt vysušený pri izbovej teplote. Naopak, pre redukciu pórovitosti bola karbonizovaná celulóza vystavená vriacemu roztoku $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 po dobu 20 min., premytá a vysušená. Ďalší charakterizovaný porózny materiál bol pripravený pomocou templátovej syntézy. Ako ľahko dostupný prírodný prekursor bola použitá sacharóza aplikovaná vo forme roztoku, 10 g silikagélu Silpearls (dodavateľ Kavalier Votice), frakcia 0,1 - 0,5 mm, bolo nasiaknuté roztokom 10 g sacharidu v 5 ml vody za intenzívneho miešania a zahrievania, kým sa celý roztok nenasal. Suchý granulovaný materiál bol karbonizovaný bez prístupu kyslíka pri 700 °C po dobu 1 hod. Následne bol silikagél vylúhovaný pomocou 100 ml horúceho 10 % roztoku NaOH, premytý vodou a vysušený. V princípe možno predpokladať, že takto bola vytvorená extrakčná replika poréznej štruktúry silikagélu.

Rutinná mikroštruktúrna analýza bola uskutočnená pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu JEOL JSM 6610 (SEM). Špecifický povrch čerstvo pripravených uhlíkových materiálov bol stanovený z Ar adsorpčných izoterm pri 77 K podľa Brunauerovej, Emmettovej a Tellerovej metódy (BET) [11]. Za účelom termoporometrickej analýzy (TP) boli póry vzoriek materiálov naplnené destilovanou vodou prostredníctvom naparovania, vzorky boli uzavreté do nádoby s vodnými parami na viac ako 24 hod. Vzorky boli následne 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 zakapsované na vzduchu a merania boli vykonané v dynamickej dusíkovej atmosfére. Boli použité kontinuálne režimy chladenia a ohrevu o rýchlosti $w = 2.0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, prípadne $w = 5.0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Súvisiaca termogravimetrická analýza množstva nasorbovanej kvapaliny bola vykonaná pomocou TGA7 (Perkin-Elmer).

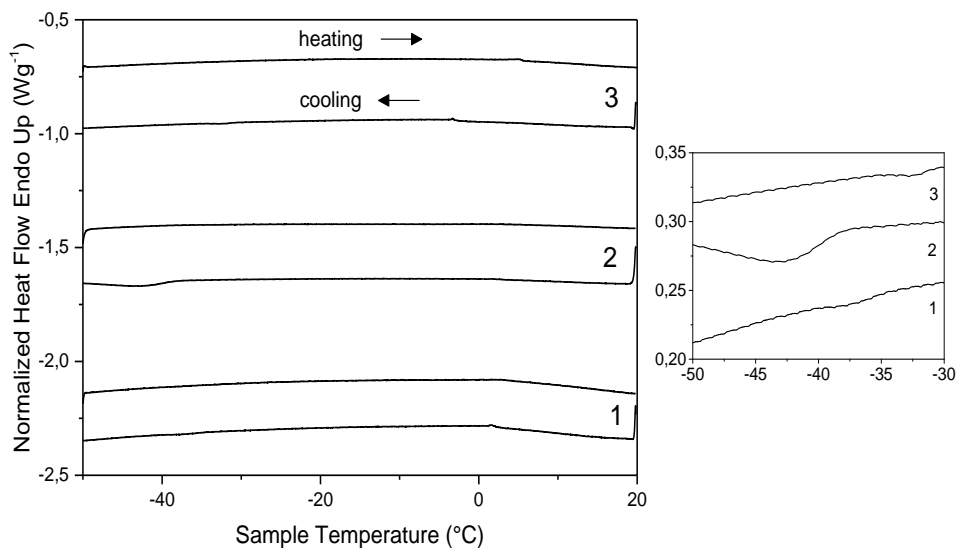
Prehľad použitých metód prípravy, ako aj získaných charakteristických parametrov možno nájsť v Tab. 1. Konvenčná SEM analýza mikroštruktúry uhlíkových vlákien pripravenej karbonizáciou celulózy odhalila ich „rezancovú“ vonkajšiu morfológiu (materiál 1). Vlákna sú skrútené, majú relatívne rovnomernú šírku $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$, hrúbku $\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ a dĺžku niekoľko sto mikrometrov (Obr. 1a). Materiál je mäkký, vlnený. Aplikácia aktivátora ZnCl_2 ako porogénu výrazne zmenila štruktúru výsledného materiálu (materiál 2). Je tvrdý a krehký a má zrnitú (vločkovitú) morfológiu s pomerne širokou distribúciou veľkosti častíc. Modifikácia východiskového materiálu jeho vystavením vriacemu roztoku HNO_3 významne nezmenila jeho vonkajšiu morfológiu (materiál 3). Štruktúra uhlíkového materiálu pripraveneho karbonizáciou sacharózy technikou extrakčnej repliky (materiál 4) pozostávala z jemne fazetovaných zrn relatívne jednotnej veľkosti cca. $100(\pm 50)\mu\text{m}$. Zrná majú nepravidelný tvar, ich morfológia pripomína kamennú drť (Obr. 1b).

Tab. 1: Súhrn metód prípravy vzoriek a stanovené hodnoty ich špecifického povrchu S_{BET} a koeficientu sorpcie vody c_s . Materiál: 1– karbonizovaná celulóza, 2– karbonizovaná celulóza s aktivátorom ZnCl_2 , 3–material 1 vystavený vriacemu roztoku HNO_3 , 4– karbonizovaná sacharóza nasorbovaná v silikagéli. Detailný popis prípravy v texte.

Materiál	1	2	3	4
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	454	1448	1	~1600
$c_s(1)$	0,10	0,60	0,12	0,40

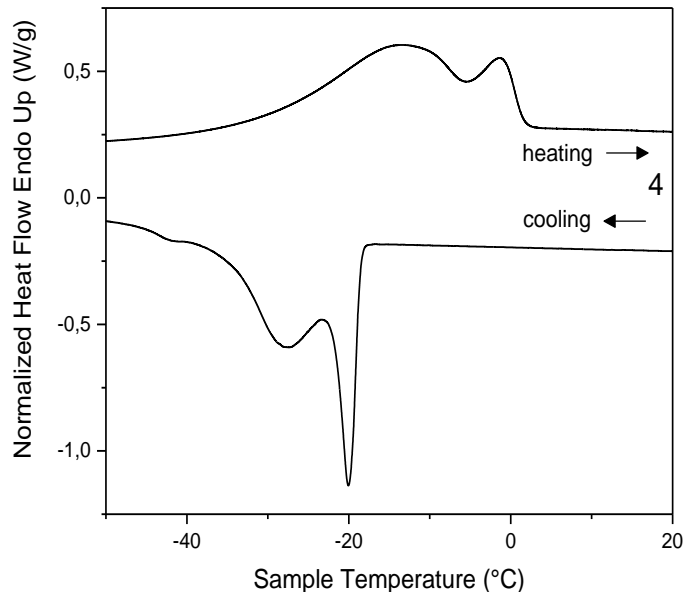


Obr. 1: a) Štruktúra uhlíkových vlákien pripravených karbonizáciou celulózy b) Štruktúra uhlíkového materiálu pripraveného karbonizáciou sacharózy technikou extrakčnej repliky silikagélu



Obr. 2: Súbor DSC kriviek ($w = \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch materiálov: 1– karbonizovaná celulóza, 2– karbonizovaná celulóza s aktivátorom ZnCl_2 , 3–material 1 vystavený vriacemu roztoku HNO_3 . Na zmenšenom grafe vpravo sú zreteľne ukázané píky pri nízkych teplotách.

Pre základný vlákniť materiál karbonizovanej celulózy (materiál 1) bola stanovená pre BET špecifický povrch hodnota $S_{\text{BET}} = 454 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Na DSC krivke ochladzovania je 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. 2). Tento výsledok naznačuje že materiál obsahuje veľmi jemnú porozitu, rozmery pórov sú $<1 \text{ nm}$, sorbovaná voda sa teda zrejme nachádza v objemoch s rozmermi na úrovni δ -vrstvy, ktorá nepodstupuje solidifikáciu v procese ochladzovania, čo by vysvetľovalo absenciu intenzívnejšieho píku pri vyšších teplotách. Presnejšia interpretácia nízkoteplotného píku však naráža na nedostatok hlbších informácií o morfológii pórov, v princípe možno jeho prítomnosť pripísať solidifikácii malých (zbytkových) objemov vody prostredníctvom homogénnej nukleácie [2,4–6]. Na DSC krivke ohrevu je v dôsledku toho prítomný podobne nevýrazný pík pri teplote $\sim 0^\circ\text{C}$. Pre materiál pripravený karbonizáciou celulózy s pridaním aktivátora – porogénu (materiál 2) došlo výraznému vzrastu hodnoty BET špecifického povrchu, stanovená hodnota je viac než trojnásobná, obsah sorbovanej vody vzrástol ešte výraznejšie, dosahuje až okolo 60% hmotn. (Tab. 1). DSC krivky ochladzovania a ohrevu však vykazujú veľmi podobný charakter, ako v prípade základného vlákniťého materiálu, aj v tomto prípade nebola zaznamenaná prítomnosť intenzívnejších píkov (Obr. 2). Vďaka tomu možno pre tento materiál prijať analogickú interpretáciu a predpokladať podobný charakter prítomnej porozity. Pre materiál pripravený vystavením karbonizovanej celulózy viacemu roztoku HNO_3 (materiál 3) došlo naopak k poklesu hodnoty BET špecifického povrchu na minimálnu úroveň, avšak pre obsah sorbovanej vody nebol zaznamenaný analogický pokles. Naopak jeho hodnota mierne vzrástla na približne 12% hmotn. (Tab. 1). Pre tento výsledok zatiaľ nie je známe uspokojivé vysvetlenie. Avšak DSC krivky ochladzovania a ohrevu pre tento materiál opäť vykazujú veľmi podobný charakter, bez prítomnosti intenzívnejších píkov (Obr. 2). Súhrnne možno konštatovať, že TP analýza ukázala, že pri uhlíkových materiáloch pripravených karbonizáciou celulózy bola všeobecne dosiahnutá veľmi jemná porézna štruktúra, spadajúca do oblasti mikropórnych materiálov (rozmery pórov $<2 \text{ nm}$), žiadna z použitých modifikácií spôsobu prípravy tento charakter porozity významne neovplyvnila.



Obr. 3: Súbor DSC kriviek ($w = \pm 5.0 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$) pre vodu uväznenú v póroch materiálu pripraveného karbonizáciou sacharózy technikou extrakčnej repliky silikagélu (materiál 4)

Pre materiál pripravený karbonizáciou sacharózy technikou extrakčnej repliky (materiál 4) bola stanovená pre BET špecifický povrch pomerne vysoká hodnota (Tab. 1). Obsah sorbovanej vody dosahuje hodnotu až okolo 40 % hmotn. DSC krivky ochladzovania a ohrevu pre tento materiál však vykazujú značne odlišný charakter, zvlášť na krivke ochladzovania je prítomné väčšie množstvo intenzívnejších píkov s nábehmi pri teplotách $\sim -18^\circ\text{C}$ až $\sim -40^\circ\text{C}$ (Obr. 3). Zvlášť intenzívnejšie píky pri vyšších teplotách sú typické pre solidifikáciu sorbovanej vody heterogénnou nukleáciou, ukazujú, že materiál obsahuje aj hrubšie póry v ktorých sorbovaná voda môže podstúpiť takúto solidifikáciu pri ochladzovaní. Pripomeňme, že teplota prechodu sorbovanej kvapaliny je nižšia, než jej hodnota pre kvapalinu v objeme mimo poróznej štruktúry. Rozdiel teplôt prechodov, označovaný ako depresia solidifikačného bodu, je dôsledok tlaku generovaného povrchovým napätím v poróznej štruktúre [2,4–6]. Využitím tohoto princípu možno pomocou polohy dvoch najintenzívnejších píkov hrubo odhadnúť z ich polohy na krivke ohrevu dve typické hodnoty polomeru pórov ako $\sim 2.5 \text{ nm}$ and $\sim 8.0 \text{ nm}$. Jedná sa však len o orientačné hodnoty, značný prekryv daných píkov veľmi sťažuje presnejšie určenie teploty ich nábehu. Ďalším charakteristickým prejavom je, že celková hodnota entalpie prechodu, ktorú možno v tomto prípade určiť integráciou krivky ochladzovania, alebo ohrevu je nižšia, než možno teoreticky určiť z hodnoty množstva sorbovanej vody určeného termogravimetrickým meraním. Tento rozdiel svedčí o tom, že aj pri tomto materiáli existuje istá časť sorbovanej vody, ktorá nepodstupuje solidifikáciu v procese ochladzovania. Táto sa môže nachádzať na stenách vo forme spomenutej δ -vrstvy, prípadne možno v materiáli predpokladať prítomnosť istej frakcie jemnejšej porozity. Tento predpoklad podporuje aj fakt, že zistená hodnota BET špecifického povrchu je vyššia, než u

silikagélu použitého na jeho prípravu ($607 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Každopádne v tomto prípade TP analýza ukázala, že takto pripravený materiál obsahuje v značnej miere poréznu štruktúru, ktorá spadá do oblasti mezopórnych materiálov.

Záverom možno konštatovať, že bol preukázaný potenciál uvedených techník prípravy pre produkciu porézneho uhlíka s rozličným charakterom poréznej štruktúry relatívne jednoduchým spôsobom a súčasne na báze ľahko dostupných vstupných surovín, ktorými sú prírodné prekursori. Porozita takto pripravených uhlíkových materiálov sa môže pohybovať v oblasti mikropórnych, ako aj mezopórnych štruktúr. Modifikácia procesu prípravy dovoľuje súčasne ovplyvniť súvisiace charakteristické parametre výsledných materiálov, ako napríklad sorpčné vlastnosti. Bola súčasne preukázaná prínosnosť použitých termoanalytických metód pre určovanie charakteru poréznej štruktúry a súvisiacich vlastností pripravených materiálov. Tieto pri tom predstavujú významný prínos pre hľadanie možností širšieho praktického využitia materiálov s jemnou poréznu štruktúrou.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za čiastočnej podpory grantov VEGA 2/0166/22 a APVV-21-0335.

LITERATÚRA

- [1] Davis ME. *Nature.*: 417 (2002) 813.
- [2] Riikonen J., Salonen J., Lehto V.P.: *J. Therm. Anal. Calorim.*: 105 (2011) 811.
- [3] Inagaki M. Porous carbons. In: Inagaki M, editor. *New carbons—iu control of structure and functions*. Amsterdam: Elsevier; 2000. p. 124–145.
- [4] Riikonen J., Salonen J., Lehto V.P.: *J. Therm. Anal. Calorim.*: 105 (2011) 823.
- [5] Brun M., Lallemand A., Quinson J., Eyraud C.: *Thermochim. Acta.*: 21 (1977) 59.
- [6] Landry MR.: *Thermochim. Acta.* 433 (2005) 27.
- [7] Šauša O., Illeková E., Krištiak J, Berek D., Macová E.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 443 (2013) 012059.
- [8] Illeková E., Macová E., Majerník V., Maťko I., Šauša O.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 116 (2014) 753.
- [9] Maťko I., Šauša O., Macová E., Berek D.: *J. Therm. Anal. Calorim.*: 121 (2015) 163.
- [10] Maťko I., Šauša O., Čechová K., Jesenák K.: *J. Therm. Anal. Calorim.*: 133 (2018) 247.
- [11] Brunauer S, Emmett P, Teller E. *J Am Chem Soc.*: 60(2) (1938) 309.
- [12] Maťko I., Šauša O., Čechová K., Novák I., Švajdlenková H., Berek D., Pecz M.: *J. Therm. Anal. Calorim.*: 138 (2019) 1997.

TEPLOTNÍ STABILITA UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ VYUŽÍVANÝCH V KATALYTICKÝCH PROCESECH

**Galina SÁDOVSKÁ^{a,b}, Pavla HONCOVÁ^a, Jaroslava MORÁVKOVÁ^b, Ivan JIRKA^b,
Maryna VOROKHTA^c, Radim PILAŘ^b, Jiří RATHOUSKÝ^b, Dalibor KAUCKÝ^b,
Eliška MIKYSKOVÁ^b, Petr SAZAMA^b**

^a *Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko – technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR*

e-mail: galina.sadovska@upce.cz

^b *Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8, ČR*

^c *Oddělení geochemie, Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, V Holešovičkách 94/41 182 09, Praha 8, ČR*

Variabilní nanostruktury uhlíkových materiálů mají za následek neobvykle širokou škálu fyzikálních a chemických vlastností. Tato práce analyzuje, jak nanostruktura ovlivňuje tepelnou stabilitu na vzduchu 2D a 3D materiálů na bázi grafenu, neuspořádaných a 3D uspořádaných mezoporézních uhlíkových materiálů a vrstvených uhlíkových materiálů.

Studie porovnává tepelnou stabilitu materiálů s planární strukturou, ale s různým počtem grafenových vrstev (**grafen**, 2-vrstvý grafen - **2LG**, grafenové nanoplátky - **GNPs** a **grafit**), oxidovaných uhlíkových materiálů (oxidovaný 2-vrstvý grafen - **Ox-2LG**, oxidované jednostěnné nanotrubičky - **Ox-SWNTs**, oxidované nanoplátky - **Ox-GNPs** a grafit oxid - **GtO**), 3D uhlíkové materiály s jednou grafenovou vrstvou (fullerény **C₆₀** a **C₇₀** a uhlíková replika zeolitu Y - **Y-uhlík**) a amorfní aktivované a 3D organizované mezoporézní uhlíkové materiály (aktivní uhlí - **AC**, 3D mezoporézní materiály - **3DOMM** a **CMK-3**). Struktury všech materiálů byly analyzovány pomocí mikroskopie (HR-TEM, HR-SEM), XRD, XPS a N₂ sorpční charakterizační techniky před vlastní kalorimetrickou a termogravimetrickou analýzou stability.

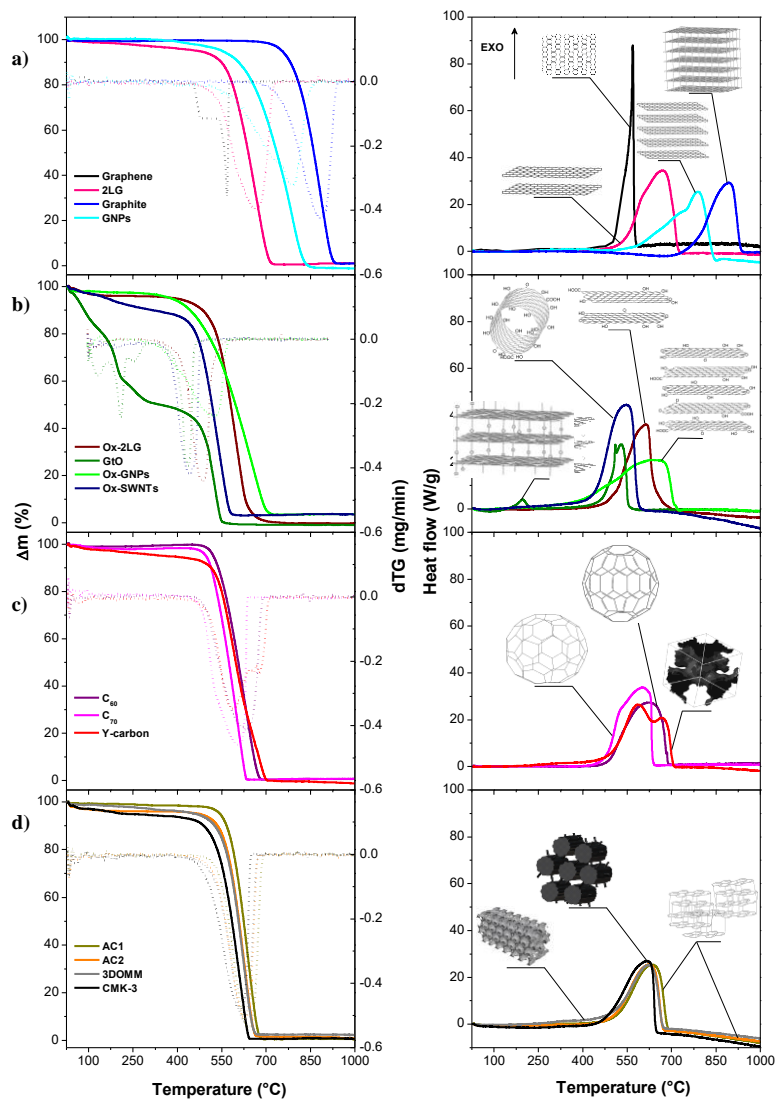
Kombinace strukturních, termogravimetrických a kalorimetrických analýz (Obr. 1) za stejných podmínek pro všechny uhlíkové nanomateriály ukázala, že nejrozhodnějším faktorem zvyšujícím stabilitu je vrstvení grafenových vrstev, což zvyšuje teplotu počátku oxidace (T_{on}) od 530 °C u **grafenu** až po 800 °C u **grafitu**. Nenasycené uhlíkové atomy na defektech a okrajích a ohybové napětí ve 3D grafenových vrstvách způsobují, že grafen, 3D nedefektní monovrstva **fullerenů** a defektní monovrstva **Y-uhlíku** vykazují podobnou stabilitu jako neuspořádané amorfní materiály, stejně jako 3D organizované mezoporézní materiály. Všechny tyto materiály jsou oxidovány v úzkém intervalu T_{on} od 485 do 530 °C. Vztahy mezi uhlíkovou strukturou a její stabilitou na vzduchu usnadňují zacílení nanostruktury uhlíkových materiálů pro katalýzu.

Stabilita analyzovaných uhlíkových materiálů se zvyšuje v následujícím pořadí:



Stohování grafenových vrstev zásadně snižuje specifický povrch dostupný pro kyslík, snižuje počet hran a defektních skupin spojených s povrchem, a interakce mezi vrstvami grafenu zvyšuje energetickou bariéru pro oxidaci horní vrstvy grafenu. Nejvýznamnějším faktorem pro snížení stability je přítomnost specifických funkčních skupin obsahujících kyslík, které snižují

T_{on} u materiálů s oxidovanými okraji a s převládajícími hydroxylovými skupinami až o 150 °C. Stabilita je samozřejmě ovlivněna také přítomností hran a defektů; analýza však ukázala, že nedefektní monovrstva fullerenu, defektní monovrstva uhlíkové repliky zeolitu, neuspořádané amorfní uhlíkaté materiály, stejně jako 3D organizované mezoporézní uhlíkové materiály vykazují srovnatelnou stabilitu a byly oxidovány v relativně úzkém teplotním intervalu při teplotách mezi 530 °C a 680 °C.



Obr. 1: TG/DTG-DSC analýza tepelné stability na vzduchu a) planárních jednovrstvých a vícevrstvých uhlíkových materiálů, b) oxidovaných uhlíkových materiálů, c) 3D uhlíkových materiálů s jednou grafenovou vrstvou a d) amorfních 3D organizovaných mezoporézních uhlíkových materiálů a aktivních uhlí

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektu č. 21-07753S. Autoři děkují za pomoc poskytnutou Výzkumnou infrastrukturou NanoEnviCz podporovanou Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropskou unií –

Evropskými strukturálními a investičními fondy v rámci Operačního programu Výzkum a vývoj a vzdělávání.

LITERATURA

- [1] Sádovská G., Honcová P., Morávková J., Jirka I., Vorokhta M., Pilař R., Rathouský J., Kaucký D., Mikysková E., Sazama P.: Carbon 206 (2023) 211.

VYUŽITÍ SPEKTRÁLNÍCH A TERMÁLNÍCH METOD PRO STUDIUM PRŮBĚHU DEKOMPOZICE ORGANICKÉ HMOTY V PŮDĚ

Kateřina ŠTASTNÁ, Vojtěch ENEV, Leona KUBÍKOVÁ, Miloslav PEKAŘ

Fakulta chemická, Vysoké Učení Technické v Brně, Purkyňova 118/464, 612 00 Brno
e-mail: Katerina.Stastna@vut.cz

ÚVOD

Znalost průběhu a charakteru dekompozičních procesů organické hmoty probíhajících v půdě je klíčová v mnoha odvětvích. Doposud běžně používané metody pro studium dekompozice nebyly schopny poskytovat mezi sebou srovnatelná data, nehledě na fakt, že výsledky byly často zavádějící a sběr dat byl příliš zdlouhavý. Příkladem je nejčastěji používaná *litter bag* metoda využívající ke studiu dekompozice rostlinný materiál běžně se vyskytující v dané oblasti. Výchozí materiál byl tím pádem vždy odlišný, a proto nebylo možné srovnat mezi sebou data získaná z různých lokalit. Problematickou je i volba uložení organického materiálu – používané pytle či vaky měly často nevyhovující velikost ok, což vedlo buď k propadávání studovaného materiálu, nebo byla oka příliš malá a nedocházelo pak k dostatečným interakcím mezi studovaným materiálem a půdním prostředím [1].

V této práci byla použita upravená *tea bag* metoda, kde je jako materiál ke studiu dekompozice použitý zelený čaj. To s sebou přináší výhody v podobě jednotného studovaného materiálu, nehledě na to, že vzorky pak mají kromě přesně definovaného výchozího složení i jednotnou velikost [2,3].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Bylo připraveno celkem 36 sáčků se zeleným čajem Lipton. Sáčky byly označeny a ponechány po dobu 8 hodin v sušárně. Po vychladnutí byly zváženy na analytických vahách a jejich hmotnosti byly zaznamenány. Takto připravené vzorky byly zakopány do půdy cca 15 cm pod úroveň povrchu. Vzorky byly odebírány v následujících časových intervalech: 1, 2, 3, 4, 8, 12 a 24 týdnů.

Po uplynutí příslušné doby inkubace a vykopání vzorků byly čajové pytlíky důkladně očištěny od zbytků půdy a kořinek rostlin a opět byly ponechány v sušárně po dobu 8 hodin. Po vychladnutí byly vzorky zváženy a stanoven jejich hmotnostní úbytek. Obsah čajových sáčků byl poté uschován pro pozdější fyzikálně-chemickou charakterizaci.

Elementární složení organického materiálu čaje bylo stanoveno pomocí elementárního analyzátoru EA3000. Ke kalibraci přístroje byla použita standardní látka 4-aminobenzensulfonamid. Navážené vzorky byly spáleny v kyslíkové atmosféře při pracovní teplotě reaktoru 980 °C. Pomocí vyhodnocovacího programu Callidus, verze 5.1 bylo zjištěno celkové elementární složení vzorků, které bylo poté přepočítáno na atomová procenta. Pro termogravimetrickou analýzu byly naváжены vzorky o hmotnosti ~ 7–20 mg, které byly spáleny z počáteční laboratorní teploty na konečnou teplotu 700 °C s průtokem 50 ml·min⁻¹ vzduchu či dusíku a s rychlostí ohřevu pece 10 °C·min⁻¹. Infračervená spektrometrie byla

v této práci zvolena za účelem sledování obsahu jednotlivých funkčních skupin a za účelem charakterizace změn v zastoupení jednotlivých funkčních skupin po inkubaci vzorků v půdě. Infračervená spektra byla změřena v rozmezí vlnočtů 4000–400 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} a s celkovým počtem akumulovaných skenů 128 na infračerveném spektrometru Nicolet iS50. Celkové množství vodou extrahovatelných polyfenolických látek ve vzorcích bylo stanoveno za použití UV/Vis. Na analytických váhách bylo s přesností na čtyři desetinná místa naváženo 100 mg vzorku. Navážka byla poté zalita 10 cm^3 vroucí deionizované vody a vzorky pak byly ponechány po dobu 24 hodin na třepačce. Po uplynutí této doby byly vzorky přefiltrovány přes filtr o velikosti pórů 45 μm . Následně bylo do vialky odpipetováno 1 cm^3 Folin-Ciocalteuova činidla, 1 cm^3 deionizované vody, 50 μl přefiltrovaného vzorku a na závěr 1 cm^3 nasyceného roztoku Na_2CO_3 . Takto připravený vzorek byl převeden do křemenné kyvety a po uplynutí 2 hodin byla změřena absorbance při 745 nm.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Fyzikálně-chemická charakterizace

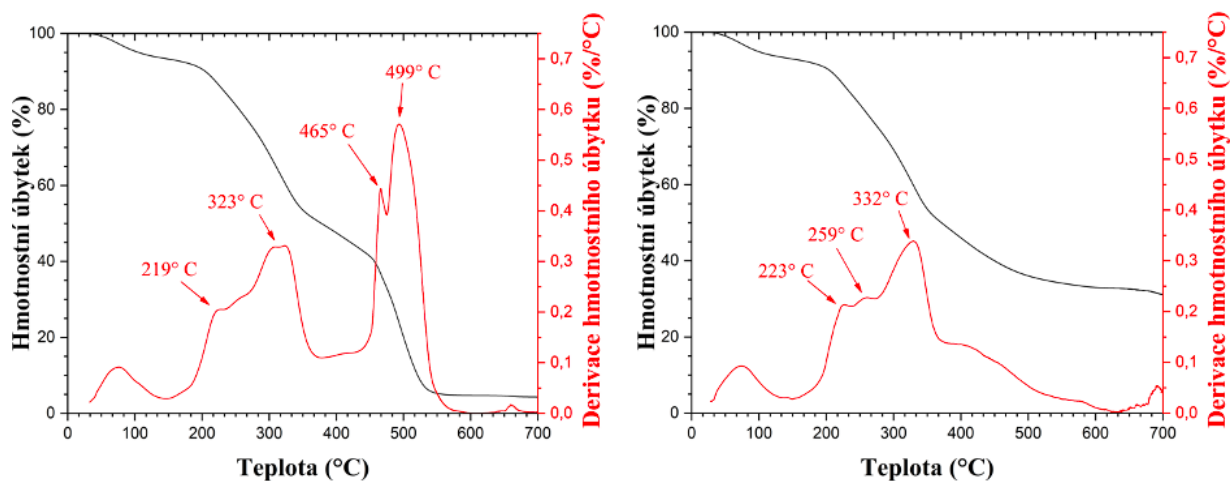
Na první pohled je patrné, že spolu s dobou inkubace dochází ve vzorcích k poklesu obsahu uhlíku, a především kyslíku za současného nárůstu celkového množství vodíku a dusíku. Tento pozorovaný jev je spojen s odbouráváním labilního hydrolyzovatelného a degradaci snadno podléhajícího materiálu jako jsou jednoduché cukry a proteiny, což bylo potvrzeno i na měřených FT-IR spektrech, kde byl zřejmý pokles signálu odpovídajícímu valenční symetrické vibraci C–O vazby obsažené v polysacharidických jednotkách. Za pokles obsahu kyslíku v inkubovaných vzorcích bude odpovědné pravděpodobně také odbourávání a přeměna polyfenolických látek. Nárůst obsahu dusíku ve složení studovaných vzorků pravděpodobně souvisí i s postupnou humifikací degradovaného organického materiálu, kdy meziprodukty rozkladu postupně reagují s dusíkatými sloučeninami obsaženými v půdě za vzniku huminových struktur. Mnozí autoři zabývající se tímto tématem dávají ve spojitost obsah dusíku s mikrobiální činností během humifikačního procesu.

Tab. 1: *Výsledky fyzikálně-chemické charakterizace vzorků*

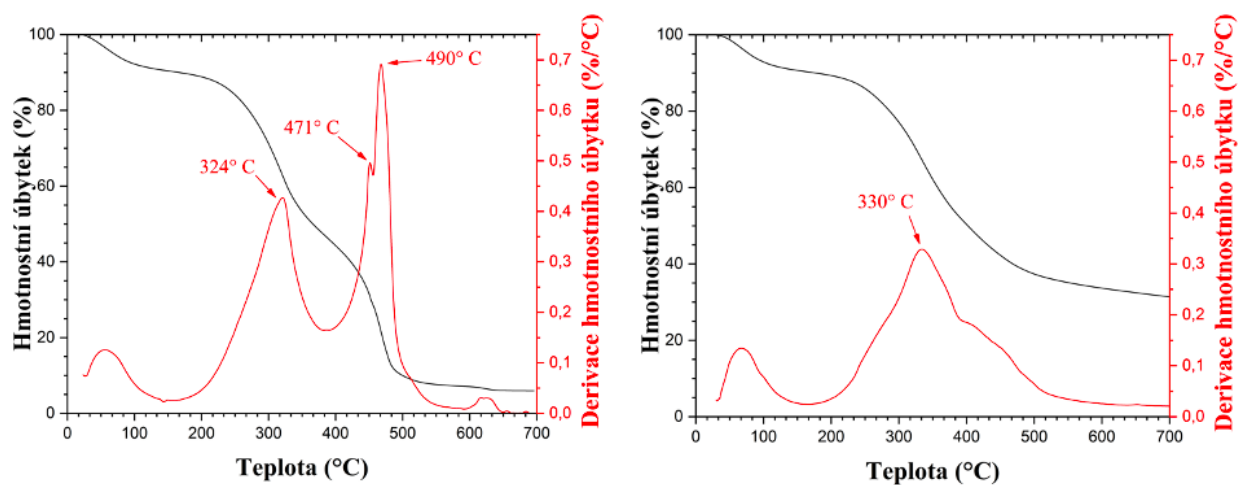
Vzorek	Elementární složení (at. %)					Hm. úbytek (hm. %)	$C_{\text{polyfenoly}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
	C	H	N	O	S		
originál	24,23	61,14	1,34	13,30	0	–	676,1
1 týden	26,06	61,01	2,04	10,89	0	20,99	58,6
2 týdny	26,24	62,94	1,93	8,89	0	23,59	58,2
3 týdny	25,89	63,33	2,06	8,71	0	28,33	24,4
4 týdny	26,76	62,66	2,56	8,06	0	37,63	4,3
8 týdnů	26,35	63,32	2,52	7,81	0	40,91	4,1
12 týdnů	25,56	63,24	2,30	8,90	0	40,31	2,3
24 týdnů	25,99	65,78	2,64	5,67	0	48,54	0,9

Termogravimetrická analýza

Při spalování organického materiálu čaje probíhaly tři hlavní procesy, a to vznik těkavých látek, spalování těkavých látek a vznik vyhořelých zbytků. Jednalo se pak o tři teplotní intervaly, a to následující: rozmezí 80–100 °C, kdy docházelo především k odpařování vody a těkavých látek; dále 290–310 °C, kdy se projevila degradace hemicelulóz a štěpení vazeb spojujících lignin a hemicelulózy a na závěr rozmezí 490–505 °C, což jsou teploty charakteristické pro přeměnu celulózy a zejména ligninu až po tvorbu zuhelnatělých zbytků. Na TG křivkách byly na první pohled znatelné rozdíly ve tvaru, intenzitě a přesné hodnotě maxim těchto tří píků v závislosti na tom, jak dlouho byly vzorky uloženy v půdě.



Obr. 1: TG křivka vzorku původního materiálu čaje v oxidační a inertní atmosféře



Obr. 2: TG křivka v oxidační a inertní atmosféře vzorku uloženého v půdě po dobu 24 týdnů

FT-IR

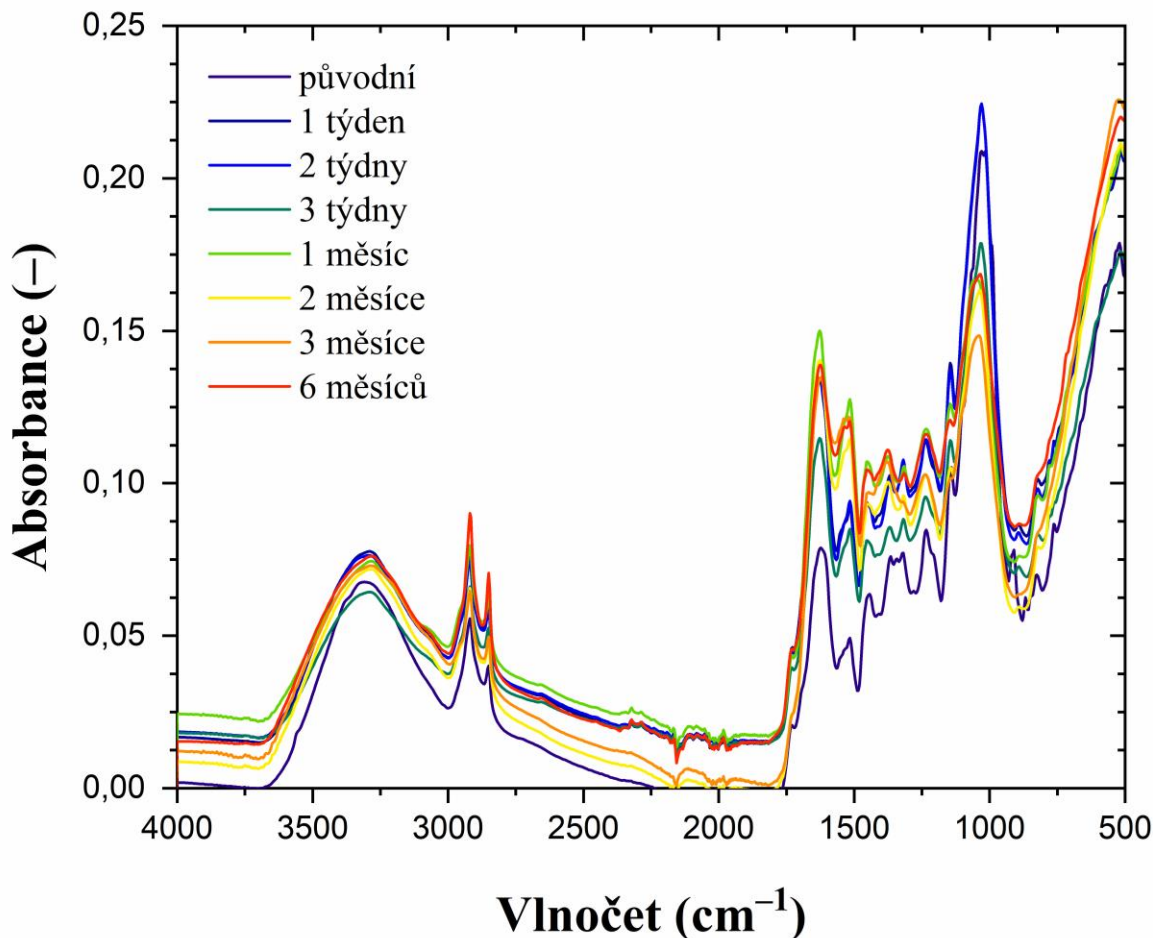
Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí dostupné literatury [4-6]. U všech měřených spekter je viditelný široký absorpční pás v oblasti 3600–3000 cm^{-1} , související s valenční vibrací OH– skupin, především alkoholových a fenolických. Za šířku tohoto pásu je odpovědný pravděpodobně příspěvek intra a intermolekulárních vodíkových vazeb. Na všech měřených spektrech byl identifikován také dublet ostrých absorpčních pásů při 2930 a 2860 cm^{-1} , odpovídající asymetrické a symetrické valenční vibraci methylenových skupin, což bylo u všech vzorků potvrzeno rovněž méně výrazným pásem při $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, přičemž spolu s dobou uložení vzorku v půdě docházelo k nárůstu na intenzitě těchto signálů.

V rozmezí 1620–1580 cm^{-1} je možné identifikovat velmi výrazný absorpční pás, který je přiřazován valenční vibraci C=C vazeb v aromatických strukturách a také valenční vibraci C=O vazby přítomné v sekundárních amidech. Šířka i intenzita tohoto absorpčního pásu narůstá s dobou uložení vzorku v půdě.

Přítomnost karboxylových funkčních skupin vzorcích je potvrzena absorpčním pásem v oblasti 1450–1440 cm^{-1} (deformační vibraci C–O–H vazby).

Pro původní vzorek zeleného čaje byly vypořádovány v oblasti 1358–1319 cm^{-1} tři méně výrazné píky, které bývají přiřazovány valenčním symetrickým vibracím C–N vazeb v sekundárních amidech.

Velmi výrazný a ostrý pás při $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro valenční symetrickou vibraci C–O vazeb v primárních alkoholech a polysacharidech. Nejintenzivnější signál vykazují původní vzorek čaje spolu se vzorky uloženými v půdě po dobu 1 a 2 týdnů, poté je pozorován výrazný pokles jeho intenzity, což je způsobeno postupnou dekompozicí polysacharidických jednotek a aminokyselin v půdě. K úplnému vymizení tohoto píku však nedošlo ani ve vzorku uloženého v půdě po dobu 24 týdnů, přestože se jedná o labilní hydrolyzovatelnou část vzorku. Dá se předpokládat, že část této polysacharidické frakce se v půdě stabilizovala a již dále nepodléhala dekompozici.



Obr. 3: Naměřená FT-IR spektra vzorků čaje

ZÁVĚR

Změny ve složení během průběhu dekompozice organického materiálu zeleného čaje byly sledovány za pomoci metod TG, EA, UV/Vis spektroskopie za použití metody Foulin-Ciocalteova činidla a FT-IR spektroskopie. K nejvyššímu úbytku polyfenolů ve vzorcích došlo při inkubaci v půdě po dobu již jednoho týdne. Po uplynutí této doby již nedocházelo k tak velkým úbytkům na koncentraci těchto látek, zároveň však nedošlo ani k úplnému poklesu na koncentraci, z čehož je možné si vyvodit závěr, že určitá část polyfenolických látek se v půdě nejspíše stabilizovala. Tyto výsledky jsou rovněž v dobré shodě se závěry získanými pomocí TG. Na získaných termogravimetrických křivkách byla velmi dobře viditelná změna intenzity a tvaru píků příslušících jednotlivým složkám a zároveň posun hodnot maxim těchto píků souvisejících s termální degradací příslušných organických složek materiálu zeleného čaje. Velmi výrazná změna byla také pozorována na FT-IR spektrech, kde spektru původního vzorku organického materiálu čaje dominovaly píky příslušející funkčním skupinám vyskytujícím se v polysacharidech, polyfenolických látkách, aminokyselinách a bílkovinách, které se zvyšující se dobou inkubace vzorků v půdě ztrácely postupně na intenzitě za současného nárůstu píků svědčících o přítomnosti aromatických struktur.

Zvolené metody studia dekompozice organického materiálu v půdě poskytují relevantní informace o průběhu probíhajících rozkladných procesů a nabízí se díky své univerzálnosti, reprodukovatelnosti a dostupnosti jako vhodná možnost charakterizace dekompozičních procesů probíhajících v půdě.

LITERATURA

- [1] Moore T. R.: Ecology 65(1) (1984) 299.
- [2] Keuskamp J. A., et al.: Methods in Ecology and Evolution 4(11) (2013) 1070.
- [3] Duddigan S., et al.: Applied and Environmental Soil Science 2020 (2020) 1.
- [4] IR Spectrum Table & Chart [online], 2023. Darmstadt, Germany: Merck [cit. 2023-8-16]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
- [5] Li X., et al.: Computers and Electronics in Agriculture 112 (2015) 28.
- [6] Polat S., Apaydin-Varol E., Putun A.: Journal of Selçuk University Natural and Applied Science: ICOEST Conf. 2013 (Part 2) 2 (2013) 420.

VLIV NANOČÁSTIC OXIDU TITANIČITÉHO NA VLASTNOSTI PŮDY

Anna ZOUFALÁ, Jiří KUČERÍK

Ústav Chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 61200 Brno, ČR, e-mail: Anna.Zoufala@vut.cz

Syntetické nanočástice představují potenciální environmentální riziko, ale jejich vliv na životní prostředí není příliš prozkoumán. Nanočástice TiO₂ jsou jedny z nejvíce využívaných a rozšířených nanočástic, nevyhnutelně tedy dochází k jejich vniku do životního prostředí. Spektrum jejich využití je opravdu široké – používají se v kosmetice, fotovoltaických člancích, na čištění odpadních vod atd [1]. Jednou z nejvýznamnějších vlastností těchto nanočástic je to, že po ozáření světlem v UV oblasti působí jako fotokatalyzátor. V přítomnosti vody katalyzují vznik hydroxylového radikálu, který působí jako silné oxidační činidlo, čehož je využíváno především při degradaci organických polutantů [2]. Je tedy možné, že v půdě kontaminované nanočásticemi TiO₂ by mohlo docházet k fotokatalytické degradaci půdní organické hmoty. Na druhou stranu je však možné, že dochází i k polymerizačním reakcím. Využitím nanočástic TiO₂ ke katalýze polymerizace půdní organické hmoty se věnovala práce Nuzzo a kol. [3].

Cílem této práce tedy je objasnit, jaký je vliv těchto nanočástic na půdu po ozáření. Pro tyto účely byly připraveny vzorky půdy s 1 hm. % a 5 hm. % dvou druhů nanočástic TiO₂ (anatas, rutil), které byly ozařovány UV lampou, intenzita ozáření se pohybovala mez 40 až 50 W/m². Doba ozářování byla 4, 7 a 10 dní. Pro ilustraci bylo vypočteno za kolik dní by se dosáhlo dané dávky UV záření v létě (Tab. 1). Vzorky byly ozařovány suché i ovlhčené. Ovlhčené vzorky byly ozařovány při dvou různých vlhkostech – jednonásobku a dvojnásobku polní vodní kapacity.

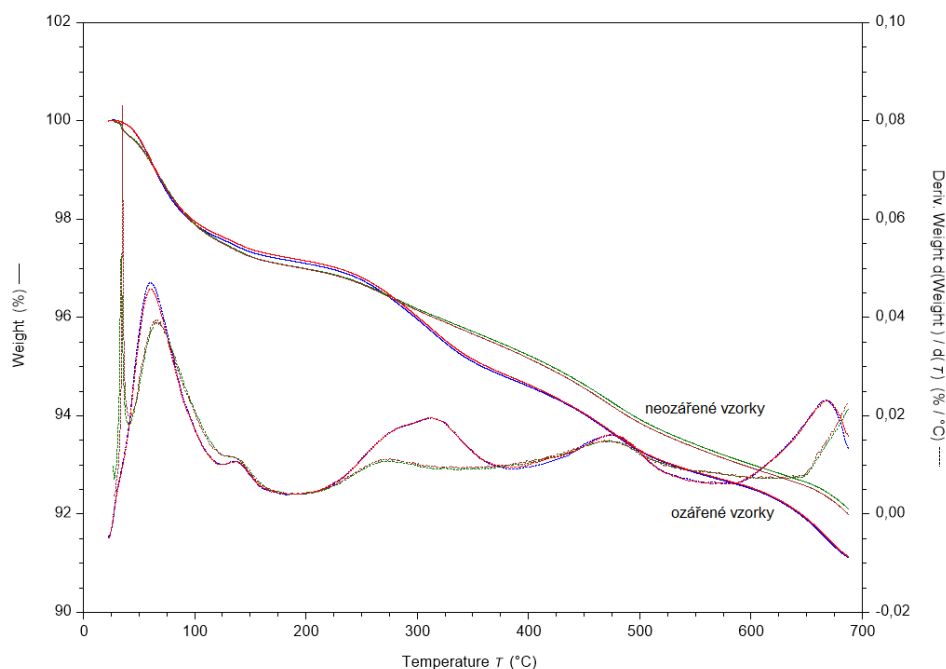
Tab. 1: Dávky UV záření

počet dní	dávka [kJ/m ²]	počet dní v létě (průměr za červen - září, 2022)
0	0	0
4	15552	17
7	27216	30
10	38880	43

Po ozařování byly vzorky na 7 až 14 dní umístěny do exikátoru s přesyceným roztokem K₂CO₃, aby relativní vlhkost uvnitř exikátoru byla 43 %. Vzorky byly poté měřeny na termogravimetru TGA 550 (TA Instruments) při relativní vlhkosti 43 %. Této vlhkosti bylo dosaženo připojením přístroje k systému tří promývacích lahví – s vodou, přesyceným roztokem uhličitanu draselného a vatou. Každý vzorek byl měřen třikrát. Rychlost ohřevu při měření byla 5 °C/min, průtok reakčního plynu byl 60 ml/min. Vzorek byl zahříván od laboratorní teploty do 700 °C.

Vzorky byly také analyzovány pomocí FTIR spektrometrie. Pro měření byl využit DRIFT modul spektrometru Alpha II (Bruker). Měření bylo provedeno v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1} a rozlišení bylo 4 cm^{-1} . Počet scanů vzorku byl 128, v případě pozadí pak 24. V programu OPUS byla provedena integrace spekter. Získané plochy píků pak byly společně s absorbancemi vybraných charakteristických píků využity pro statistické vyhodnocení. Ke statistickému vyhodnocení byl využit software R, byla provedena analýza hlavních komponent (PCA) a korelační analýza.

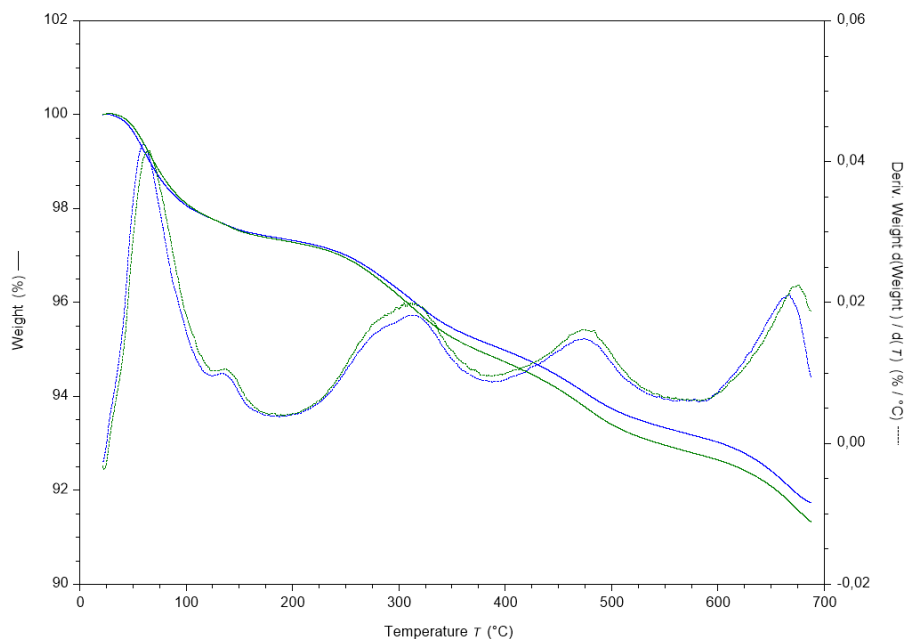
Výsledky TGA lze vidět na obr. 1 a obr. 2. V případě vzorků s 1 % nano-TiO₂ šlo pozorovat výrazné rozdíly v hmotnostních úbytcích neozářených a ozářených půd, nešlo však rozlišit mezi vzorky s obsahem nano-TiO₂ a slepými vzorky. Nejvýraznější rozdíl lze pozorovat v oblasti mezi 200 a 300 °C. Teplotní úbytek v rozsahu od 200 °C do 300 °C silně koreluje s mikrobiologickými parametry půdy, takže se zde mohl projevit vliv UV a viditelné složky záření na půdní mikroorganismy. Tyto složky záření mohou mít pozitivní vliv na mikrobiální aktivitu [4]. Vyšší mikrobiální aktivita vede k nárůstu biomasy, což se projeví vyšším hmotnostním úbytkem v rozsahu teplot od 200 do 300 °C.



Obr. 1: Hmotnostní úbytek vzorků v závislosti na teplotě

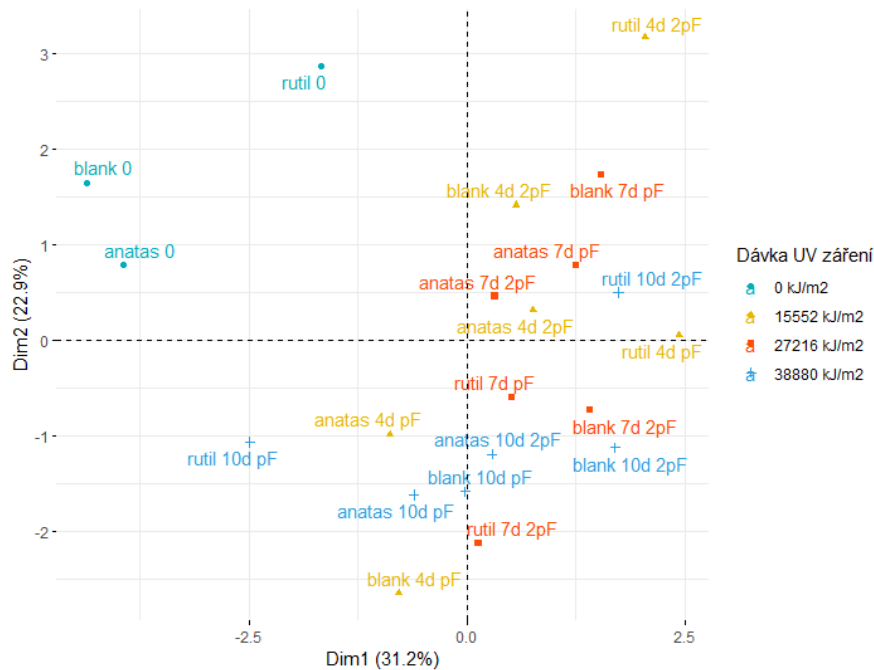
U vzorků s 5 % nano-TiO₂ již šlo v některých případech rozlišit mezi vzorky s nano-TiO₂ a slepými vzorky, ale nešlo rozlišit mezi neozářenými a ozářenými vzorky s obsahem TiO₂. Obr. 2 zobrazuje hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě a jeho první derivaci podle teploty pro vzorek s obsahem 5 % anatasu (modrá) a slepý vzorek (zelená), oba vzorky byly ozařovány 7 dní při 1x polní vodní kapacitě. Rozdíly lze pozorovat v oblasti okolo 250 °C, kde vzorek s obsahem anatasu má nižší hmotnostní úbytek než slepý vzorek. Nano-TiO₂ může působit toxicky na půdní mikroorganismy, což může vysvětlovat snížený obsah biomasy u vzorků [5].

Vzhledem k tomu, že však nebylo možné od sebe rozlišit neozářené a ozářené vzorky s 5 % nano-TiO₂ nelze nastalé změny přisuzovat fotokatalytickým vlastnostem nano-TiO₂.



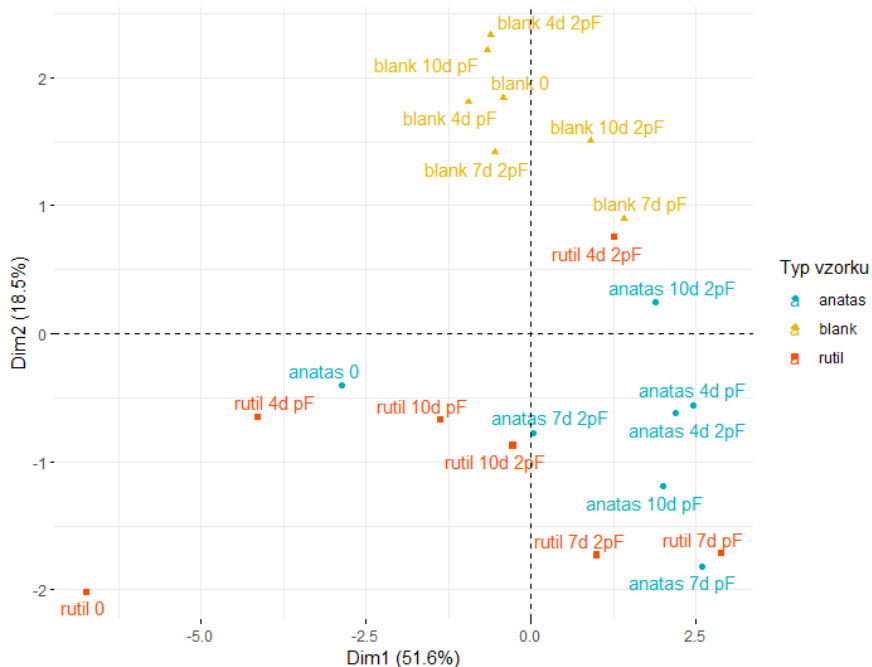
Obr. 2: Hmotnostní úbytek vzorku v závislosti na teplotě, 5 % anatasu (modrá) a slepý vzorek (zelená)

FTIR spektrometrie v kombinaci s PCA poskytla nejvíce informací o vlivu fotokatalytických vlastností nano-TiO₂ na půdu, potažmo na půdní organickou hmotu. Pomocí PCA bylo zjištěno, že v případě vzorků s 1 % nano-TiO₂ lze rozlišit pouze mezi neozářenými a ozářenými vzorky (Obr. 3). Ozářené vzorky měly nižší hodnoty absorbancí i ploch píků než vzorky neozářené, což mohlo být způsobeno rozkladem organické hmoty v půdě působením UV záření [6]. Změny v anorganických skupinách mohly být způsobeny tvorbou biofilmů na povrchu jílových částic v důsledku zvýšené mikrobiální aktivity, což by potvrzovalo výsledky TGA.



Obr. 3: Rozptylový diagram komponentního skóre (1 % nano-TiO₂)

U vzorků s 5 % nano-TiO₂ bylo pomocí PCA zjištěno, že neozářené vzorky s obsahem nano-TiO₂ se výrazně liší od těch ozářených, zatímco u slepých vzorků jsou tyto rozdíly minimální. Ozářené vzorky s nano-TiO₂ mají oproti neozářeným nižší hodnoty absorpce i ploch píků, což by mohlo poukazovat na probíhající fotokatalytickou degradaci. Dalším zjištěním je, že mezi jednotlivými dávkami UV záření nelze rozlišit – stejně ozářené vzorky netvoří shluky. Po prvních čtyřech dnech tedy pravděpodobně dojde ke zreagování většiny složek půdní organické hmoty, které podléhají fotokatalytické degradaci.



Obr. 4: Rozptylový diagram komponentního skóre (5 % nano-TiO₂)

Z výsledků této práce vyplývá, že nano-TiO₂ do jisté míry katalyzuje rozklad půdní organické hmoty. Dochází k tomu však při vysoké koncentraci, která není environmentálně relevantní. Nano-TiO₂ může však půdu ovlivňovat i jinak, například svými ekotoxickými účinky. Bylo zjištěno, že TGA není vhodnou metodou pro detekci změn způsobených nano-TiO₂, což bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečnou citlivostí metody. Překvapivě však šlo pozorovat vliv záření na půdní mikroorganismy a ekotoxické účinky nano-TiO₂. FTIR spektrometrie je vhodnější metoda, ale i u ní nebylo možné pozorovat žádné změny přímo způsobené přítomností nanočástic u 1% vzorků. Může to být opět způsobeno nedostatečnou citlivostí dané metody nebo tím, že 1 % nano-TiO₂ v půdě nezpůsobuje detekovatelné změny, co se týče složení SOM. Je však možné, že i takovéto množství může ovlivnit mikrobiální aktivitu v půdě, či jiné vlastnosti půdy.

LITERATURA

- [1] X. Chen, S. Mao, Chemical Reviews, 107 (2007), 2891.
- [2] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Chemical Engineering Journal, 284 (2016), 582.
- [3] A. Nuzzo, E. Madonna, P. Mazzei, R. Spaccini, A. Piccolo, Biology and Fertility of Soils, 52 (2016), 585.
- [4] I. Silva, M. Alves, C. Malhero, A. Silva, S. Loureiro, I. Henriques, M. Gonzáles-Alcaraz, Genes, 52 (2016), 585.
- [5] V. Rajput, T. Minkina, S. Sushkova, V. Tsitsuashvili, S. Mandzhieva, A. Gorotsov, D. Nevidomskaya, N. Gromakova, Journal of Soils and Sediments, 18 (2018), 2179.
- [6] X. Feng, K. Hills, A. Simpson, J. Whalen, M. Simpson, Organic Geochemistry, 42 (2011), 262.



Themys & Calvet line

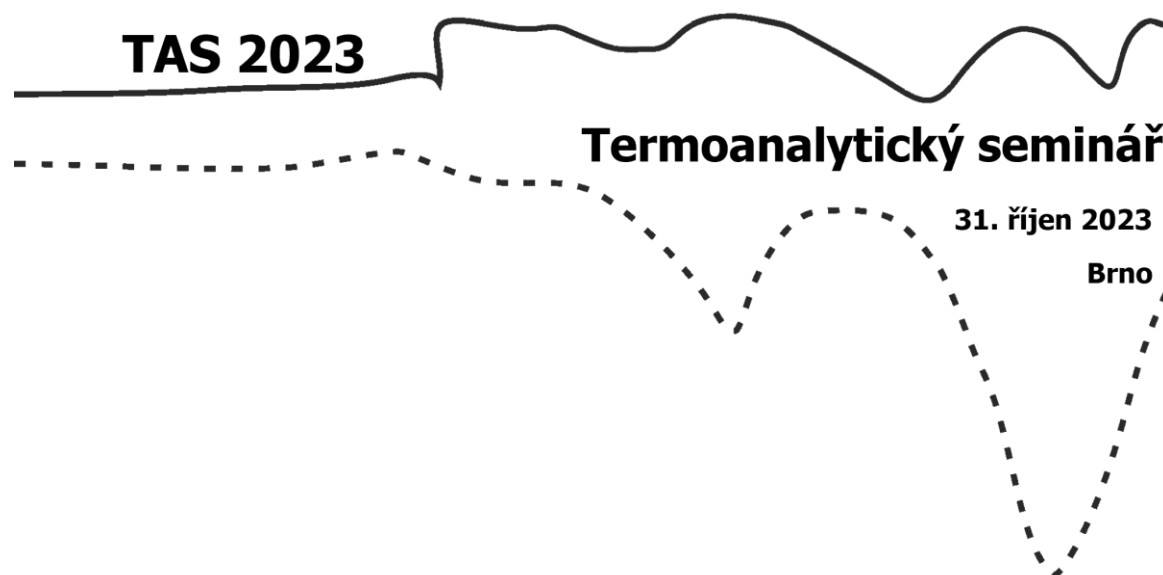
Thermal analyzers & Calorimeters

Specion I
LABORATORNÍ A ZKUŠEBNÍ
TECHNIKA

www.specion.cz
golda@specion.cz

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ

TERMOANALYTICKÉHO SEMINÁŘE



Vydala: ČSCh, z.s.
v roce 2023

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

Publikace neprošla jazykovou úpravou.

Vydání: 1.

Náklad: 40 výtisků

Počet stran: 65

ISBN 978-80-88307-16-7