

# Materiály s fázovým přechodem

Kateřina Ondřejová

---

Bakalářská práce  
2018

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Ondřejová**  
Osobní číslo: **T15671**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Materiály s fázovým přechodem**

Zásady pro vypracování:

1. Definujte základní pojmy týkající se daného tématu.
2. Zpracujte literární rešerši podávající přehled o vývoji v oblasti materiálů s fázovým přechodem.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. V. T. Bartels. Handbook of medical textiles, Woodhead Publishing Limited, Sawston, Cambridge, UK, 2011, ISBN 978-1-84569-691-7 (print), ISBN 978-0-85709-369-1 (online).
2. Güneri Akovali. Advances in Polymer Coated Textiles, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, UK, 2012, ISBN 978-1-84735-497-6 (Hardback), ISBN 978-1-84735-499-0 (ebook).
3. Jinlian Hu. Adaptive and Functional Polymers, Textiles and their Application, Imperial College Press, London, UK, 2011, ISBN 13978-1-84816-475-8, ISBN-101-84816-475-0.
4. Sohail Anwar; Harry Efstathiadis; Salahuddin Qazi. Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies, Engineering Science Reference, Hershey, USA, 2013, ISBN 978-1-4666-1996-8 (Hardback), ISBN 978-1-4666-1997-5 (ebook).

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

**2. května 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**18. května 2018**

Ve Zlíně dne 2. května 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno:

Audřejová Kateřina

Obor:

Materiálové  
inženýrství

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....18.5.2018.....

Audřejová

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě díla vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdětku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdětku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Materiály s fázovým přechodem bývají označovány jako PCM (PhaseChangeMaterials). Jedná se o látky schopné skladovat a uvolňovat velké množství energie. Tyto materiály nachází uplatnění v textilních materiálech určených pro lékařské aplikace (studené a teplé terapie), sportovní oděvy pro extrémní povětrnostní podmínky a také v oblasti skladování energie. Cílem bakalářské práce je podat přehled o látkách vhodných pro použití v kategorii PCM materiálů, o možnostech jejich zpracování a využití.

Klíčová slova: PCM, Materiály s fázovým přechodem, skladování energie.

## **ABSTRACT**

Materials with Phase Change are often called PCM. These substances are able to store and release large sums of energy. They can be used in textile applications for medical uses (cold and warm therapies), for sport clothing resisting extreme wind conditions and for storing energy. The goal of this thesis is to list materials suitable for PCM uses and the means of their processing and utilization.

Keywords:PCM, Phase change materials, Thermal energy storage.

Ráda bych poděkovala mé vedoucí Ing. Aleně Kalendové, Ph.D., která mi poskytla cenné rady, věcné připomínky, odborný dohled a neskutečnou trpělivost při zpracování této práce. Dále taky své rodině, která mě po celou dobu studia podporovala.

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně a odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>1 MATERIÁLY S FÁZOVÝM PŘECHODEM</b> .....	<b>9</b>
1.1 VLASTNOSTI PCM.....	10
1.2 DĚLENÍ PCM.....	12
1.3 ORGANICKÉ PCM .....	13
1.3.1 Parafín .....	15
1.3.2 Mastné kyseliny .....	16
1.4 ANORGANICKÉ PCM.....	19
1.4.1 Solné hydráty .....	20
1.4.2 Soli .....	22
1.4.3 Kovy.....	22
1.5 EUTEKTICKÉ PCM .....	23
<b>2 METODY ENKAPSULACE</b> .....	<b>25</b>
2.1 MAKROENKAPSULACE .....	26
2.2 MIKROENKAPSULACE.....	26
2.3 CHEMICKÉ METODY ENKAPSULACE.....	27
<b>3 MORFOLOGIE MIKROKAPSULOVANÝCH PCM</b> .....	<b>32</b>
<b>4 VYUŽITÍ PCM</b> .....	<b>36</b>
4.1 STAVEBNÍ PRŮMYSL .....	37
4.2 LÉKAŘSKÝ PRŮMYSL.....	40
4.3 TEXTILNÍ PRŮMYSL .....	41
4.4 AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL.....	43
4.5 SOLÁRNÍ SYSTÉMY .....	43
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>47</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>48</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>51</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>52</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>53</b>



## ÚVOD

Materiály s fázovým přechodem jsou označovány jako PCM (PhaseChangeMaterials). PCM se vyznačují tím, že při fázových přechodech jsou schopné skladovat nebo uvolňovat velké množství energie. V podstatě tyto materiály slouží jako jednotky využívající latentní teplot.

Díky svým zmíněným vlastnostem jsou tyto materiály využívány v mnoha oborech a aplikacích. Mezi nejdůležitější obory patří stavební průmysl, kde nachází uplatnění při ohřevu a chlazení budov, dále energetika, kde v solárních systémech slouží jako úložiště energie, a v textilním průmyslu, kde jsou PCM látky přidávány do textilií a slouží k ochraně lidského těla při extrémních podmínkách.

Cílem této bakalářské práce je podat přehled o vhodných materiálech PCM. Dále pak poukázat na možnosti jejich zpracování a využití v jednotlivých oborech.

## 1 MATERIÁLY S FÁZOVÝM PŘECHODEM

Materiály s fázovým přechodem bývají označovány jako PCM (PhaseChangeMaterials). Jedná se o látky schopné skladovat a uvolňovat velké množství energie při fázovém přechodu. Typickým znakem těchto materiálů je téměř konstantní teplota tání a tuhnutí. PCM materiály se vyznačují také tím, že velmi špatně mění teplotu během fázové změny. Teprve po změně fáze dochází u těchto materiálů k růstu nebo poklesu teploty. Z tohoto důvodu může být využito latentního tepla k vytvoření chladícího efektu pomocí absorpce tepla v průběhu tavení PCM, nebo naopak ohřevu uvolněním tepla při tuhnutí PCM.[1]

PCM jsou vyvíjeny pro různé aplikace v různých odvětvích - např. ve stavebnictví se dají využít k tepelné pohodě v budovách, k ochraně či chlazení budov. Dále se mohou uplatnit v klimatizačních jednotkách a solárních systémech. Další velkou aplikační oblast představuje textilní a sportovní průmysl, kde se předpokládá využití pro termoregulační oblečení zvyšující komfort při nošení. Dále pak solární systémy sloužící například pro ohřev vody. Tyto systémy jsou široce využívány díky snadné výrobě a nízkým nákladům na údržbu. Dále pak v elektrárnách jako prostředek ke snížení rozdílů mezi poptávkou po energii a dodávkou energie. Další aplikační oblast představují lékařské aplikace. Kde se látky používají např. - k ohřevu a chlazení operačních stolů, k přenosu léků k různým terapiím. [1],[2],[3],[4]

Jejich použití však má několik nevýhod, které brání použití PCM každodenním způsobem - např. nutnost použití speciálních latentních tepelných zařízení pro výměnu tepla, což zvyšuje náklady, kde nevýhodou je poté pořizovací cena celého systému a tepelná odolnost mezi PCM a prostředím. Dále pak některé PCM mají sklony ke korozi a fázové separaci a mají tendence k podchlazení.[1],[2],[3]

Obecně existuje několik druhů fázových změn:

- Tání (pevná látka – kapalina)
- Tuhnutí (kapalina – pevná látka)
- Kondenzace (plyn – kapalina)
- Var a vypařování (kapalina – plyn)
- Sublimace a desublimace (pevná látka-plyn a plyn-pevná látka).

Fázových přechodů tedy existuje několik. Přechod pevná látka-plyn a kapalina-plyn se pro uchovávání energie většinou nevyužívá z důvodu příliš vysokého latentního tepla a velkého objemu plynu. Velké změny objemu tvoří systém příliš objemným a nepraktickým. Přechodů v rámci pevné fáze, kdy krystalický materiál je schopný při změně podmínek přecházet z jedné krystalické formy do jiné, se také prakticky nevyužívá. Tyto přechody mají obecně malé latentní teplo. Takže jejich fázové změny jsou méně účinné. Naproti tomu skladování energie s využíváním latentního tepla pomocí přechodu pevné fáze-kapalina je atraktivnější, praktičtější a užitečnější, protože poskytuje relativně vysokou hustotu ukládání energie. To znamená, že pro uložení určitého množství energie je zapotřebí mnohem menší hmotnost a objem materiálu ve srovnání s přechody kapalina-plyn a pevná fáze-plyn.[5]

Latentní teplo je energie, kterou je nutno dodat nebo se uvolní při změně fáze látky (dodáváme/získáváme teplo, které nemění teplotu látky, ale jen její skupenství). Změna fáze mezi vodou a ledem je okolo 0 °C, tato změna fáze je jedním z nejběžnějších jevů fázové přeměny. Když led roztaje, absorbuje přibližně 335 kJ latentního tepla na 1 kg látky. Pokud je voda dále zahřívána a její teplota stoupne o 1 °C, absorbuje se měrné skupenské teplo pouze 4 kJ/kg. To vysvětluje, proč je mnohem více energie ukládáno/uvolňováno při fázové změně PCM latentním teplem, ve srovnání s energií uloženou měrným skupenským teplem. [5],[6]

## 1.1 Vlastnosti PCM

Tyto materiály jsou známé hlavně z oblasti uchovávání tepelné energie. Obecně PCM tedy slouží k uchovávání energie. Pokud je tato dostupná, jejich úkolem je ji absorbovat, a v případě potřeby následně uvolňovat.[7]

Mezi obecné fyzikální požadavky patří: vyhovující teplota fázové změny, kompletní přeměna tuhnutí/tání, velká změna v entalpii, vysoká hodnota měrné tepelné kapacity, vysoká tepelná vodivost a malý stupeň podchlazení. Mezi chemické požadavky patří: nízký tlak par, dobrá kompatibilita s jinými materiály, chemická stabilita a nízká toxicita. Z ekonomických požadavků jsou důležité: nízká cena, recyklovatelnost a dostupnost.

V závislosti na tom, zda jsou PCM organické (parafin nebo nonparafin) nebo anorganické (hydrát soli a kov), mají různé vlastnosti. [7]

Organické PCM jsou obvykle nekorozivní, chemicky stabilní, bez podchlazení, recyklovatelné avšak mají také menší latentní teplo a nižší měrné skupenské teplo. Dále přenos tepla je pomalejší. Tyto materiály jsou hořlavé. Při hoření mohou vytvářet toxické plyny. Literatura udává rovněž, že změna objemu při fázovém přechodu je větší než u anorganických látek. Některé organické PCM mohou také podléhat termo-oxidačnímu stárnutí, mohou zapáchat. [7]

Vhodný výběr a úprava již mnoho nežádoucích vlastností vyloučilo. Bylo zjištěno, že tepelné oxidační vlastnosti mohou být inhibovány použitím vhodného antioxidantu či jiného stabilizátoru. Snížení kapacity ukládání latentního tepla vlivem neúplné fázové změny či separace fází, lze překonat přidáním zahušťovacích prostředků. Některé problémy se řeší spojením s anorganickými PCM se záměrem vytvořit novou třídu materiálů s vlastnostmi jako je nízká těkavost.[7]

Anorganické PCM mají vysoké latentní teplo, nízké náklady (lehce dostupné) a jsou nehořlavé, avšak jsou také korozivní, chemicky nestabilní a vyskytují se v podchlazeném stavu. Proto je nejčastěji navrženým typem PCS MePCM. [7]

Díky všem výše uvedeným vhodným i nevhodným vlastnostem je potřeba zvolit nejvhodnější PCM pro danou aplikaci. K tomuto účelu slouží řada kritérií. Mezi vhodné termodynamické kritéria řadíme:

- velká entalpie přechodu,
- vysoká změna entalpie v blízkosti teploty použití,
- teplota výměny fází při aplikaci,
- latentní teplo tavy na jednotku hmotnosti, takže menší množství materiálu ukládá určité množství energie,
- bod tání v požadovaném rozsahu provozních teplot,
- pevná a jasně daná teplota změny fáze,
- vysoká hustota, takže materiál zaujme menší objem,
- vysoká tepelná vodivost (jak kapalné, tak pevné fáze).

Dále pak kinetické vlastnosti, mezi které můžeme řadit např. dostatečnou rychlost krystalizace. Při výběru klademe důraz i na chemické vlastnosti, kdy materiály musí být nehořlavé, nevýbušné, netoxické, nejedovaté a dlouhodobě chemicky stabilní. Dále pak fyzikální vlastnosti např. nízký tlak par nebo příznivá fázová rovnováha. Velkou roli hrají i ekonomické parametry. [8]

Nejdůležitější vlastností PCM, kterou je třeba vzít v úvahu, je, že tyto látky musí mít vysokou kapacitu pro ukládání tepelné energie. Obecně tyto vlastnosti mají anorganické látky vyšší než ty organické, a proto je třeba si uvědomit i jiné výhodné vlastnosti organických PCM. Mezi hlavní nevýhody organických PCM naopak patří hořlavost a nízká tepelná vodivost. Nicméně i přes to, organické materiály vynikají spoustou dalších výhod oproti anorganickým PCM. [6],[11]

## 1.2 Dělení PCM

Na základě svých chemických a fyzikálních vlastností mohou být běžně používané PCM rozděleny na tři skupiny:

- organické uhlovodíky a mastné kyseliny,
- anorganické solné hydráty,
- eutektika.[5]

Organické PCM mají nejvhodnější teplotu tání. Jsou chemicky inertní a nevykazují žádnou fázovou separaci. Velká pozornost u organických PCM je věnována parafinovým voskům, polyethylenglykolu (PEG), mastným kyselinám a jejich derivátům. Dále pak také polyalkoholy a polyethyleny, a to díky tomu, že prochází přechodem v pevné fázi absorpcí a uvolňováním velkého množství latentního tepla. Jsou netoxické a neškodné pro životní prostředí. Nepodporují korozi. Nemají problém s podchlazením. Jak již bylo zmíněno výše, organické PCM obsahují různé třídy jako parafín (n-alkan), mastné kyseliny, alkoholy, estery a PEG apod. Parafinové materiály organických PCM jsou nejoblíbenější volbou pro jádro kapsle. Např. parafinový materiál n-oktadekan má vhodnou teplotu tavení 28,4 ° C. Je nepolární a nerozpustný ve vodě, avšak ve vodě snadno vytváří emulzi. Na druhé straně např. PEG je obtížné zapouzdřit. Nemůže vytvářet emulzi ve vodě, protože je ve vodě rozpustný, proto se využívá jen v některých situacích.[9],[10]

Každá organická látka, která má být použita jako PCM musí splňovat určité požadavky na např. – vykazující vysokou tepelnou kapacitu latentního tepla, která zajišťuje vysokou hustotu ukládání tepla, malou změnu objemu během fázového přechodu, opakovatelnost změny fáze, tepelnou stabilitu v průběhu cyklů ohřevu a chlazení, snadno dostupné či být nízkonákladové. Velkým omezením je fakt, že řada organických PCM tyto požadavky nesplňují.[10]

Podobně na tom jsou i anorganické soli, které jsou zřídka zapouzdřeny kvůli jejich rozpustnosti ve vodě. Jsou žíravé a mají tendenci k podchlazení.[9]

Anorganické, organické a eutektické materiály bývají kombinací dvou a více látek s nízkým bodem tání s podobnými body tání a tuhnutí. Aby vzniklá konečná směs byla přesně taková, jak určují požadavky na teplotu bodu tání, tak se hmotnostní procento každého materiálu může měnit a to proto, aby se dosáhlo požadované změny v bodě tání směsi. V tab. 1 můžete vidět možné příklady komerčních PCM jejich teploty tání a měrná skupenská tepla. Podrobněji se typy rozdělení budeme zabírat v kapitolách níže.[6]

Tab. 1 Příklady komerčních PCM:jejich teploty tání a měrná skupenská tepla [8]

PCM Název	Typ výrobku	Teplota Tání [°C]	Měrné Skupenské Teplo [kJ/kg]
Astorstat HA17	Parafíny a vosky	21,7-22,8	-
Astorstat HA18	Parafíny a vosky	27,2-28,3	-
RT26	Parafín	24-26	232
RT27	Parafín	28	206
Climsel C23	Hydrát soli	23	148
Climsel C24	Hydrát soli	24	108
STL27	Hydrát soli	27	207
S27	Hydrát soli	29	188
-	Směs dvou hydrátů soli	22-25	-
E23	Plus ICE (směs netoxického eutektického roztoku)	23	155

### 1.3 Organické PCM

Organické PCM poskytují stabilní fázové změny bez fázové segregace. Organické PCM mají nejvhodnější teplotu tání. Mezi hlavní výhody patří chemická a tepelná stabilita. Dále jsou tyto látky většinou nekorozivní povahy a recyklovatelné. Neobjevuje se u nich efekt podchlazení, kdy některé kapaliny zůstávají v kapalném stavu i pod jejich teplotou tání.[6]

Nejpoužívanější jsou parafíny a mastné kyseliny. Pozornost je věnována také derivátům mastných kyselin a polyethylenglykolu (PEG). Dále jsou studovány polyalkoholy a polyethyleny, a to díky tomu, že prochází přechodem v pevné fázi absorpcí a uvolňováním velkého množství latentního tepla. Jsou netoxické a neškodné pro životní prostředí. Nepodporují korozi. Nemají problém s podchlazením.[6],[11]

Jak již bylo řečeno, parafinové vosky jsou nejoblíbenější volbou pro jádro kapsle. Např. parafinový materiál n-oktadekan má teplotu tavení 28,4 ° C. Je nepolární a nerozpustný ve vodě, a ve vodě snadno vytváří emulzi. Na druhé straně např. PEG je obtížné zapouzdřit. Nemůže vytvářet emulzi ve vodě, protože je ve vodě rozpustný, proto se využívá jen v některých situacích. [9],[10]

Každá organická látka, která má být použita jako PCM musí splňovat určité požadavky na např. – vykazující vysokou tepelnou kapacitu latentního tepla, která zajišťuje vysokou hustotu ukládání tepla, malou změnu objemu během fázového přechodu, opakovatelnost změny fáze, tepelnou stabilitu v průběhu cyklů ohřevu a chlazení, snadno dostupné či být cenově dostupné. Velkým omezením je fakt, že řada organických PCM tyto požadavky nespĺňuje. [10]

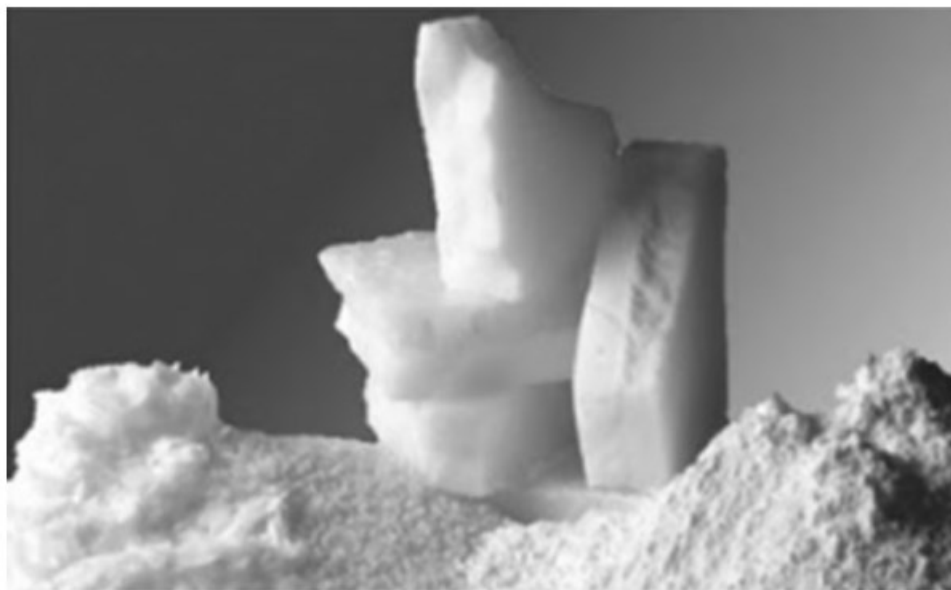
Organické PCM se dělí nejčastěji na parafíny a neparafíny. Jsou však možná i další dělení, tak jak např. Sarier a Onder klasifikují organické PCM do čtyř typů:

- Parafinové vosky,
- Polys(ethylenglykoly),
- Mastné kyseliny a jejich deriváty,
- Polyalkoholy a deriváty polyalkoholu.[5]

V Tab. 2 můžeme vidět teploty tání a slučovacího tepla některých vybraných organických PCM. Ukázkou organického PCM vidíme na obr. 1. [6],[11]

Tab. 2 Teplota tání a a měrná skupenská tepla vybraných organických PCM [6]

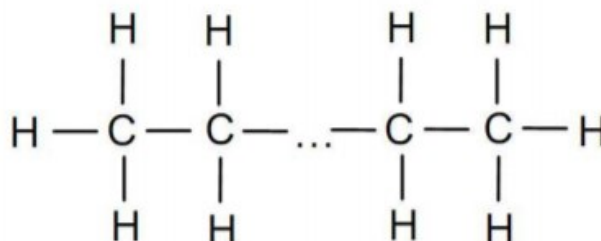
PCM		Teplota tání [°C]	Měrné skupenské teplo [kJ/kg]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Butyl stearát	19	140
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	1-dodekanol	26	200
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$	1-tetradekanol	38	205
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)\dots$	Parafin	20-60	200
45% $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	45/55 Kyselina kaprin-laurová	21	143
55% $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_3\text{H}_7$	Propylpalmitát	19	186



Obr. 1 Ukázka organického PCM [12]

### 1.3.1 Parafin

Parafinové uhlovodíky s dlouhými řetězci jsou vedlejším produktem zušlechťování ropy. Jsou složeny pouze z atomů a vodíku spojených jednoduchými vazbami. Jejich obecný vzorec je  $C_nH_{2n+2}$ . Kde  $n$  je počet uhlíku. Když je  $n$  mezi 1 a 4 atomy uhlíku, materiál je plynný; mezi 5 a 16 je kapalný a při více jak 17 atomech uhlíku je pevný. Strukturní vzorec lineárních alkanů vidíme na obr. 2. Pokud je množství uhlíků v rozmezí 20 – 40 je taková látka považována za parafinový vosk. Vosky jsou netoxické, levné a jsou vhodné pro různé použití, protože mají široký rozsah teploty tání v závislosti na počtu atomů uhlíku. Během opakovaných fázových přechodů nevykazují žádnou fázovou segregaci. Jsou chemicky inertní, nekorozivní, bez zápachu, ekologicky neškodné a snadno dostupné. Existuje lineární vztah mezi počtem atomů uhlíku a teplotou tání, to znamená čím více uhlíkových atomů, tím vyšší je teplota tání.[5],[10],[11]



Obr. 2 Strukturní vzorec lineárních alkanů [13]



Krystalizace uhlovodíků s  $n = 17-20$  nastává při  $18-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Výběrem počtu atomů uhlíku v uhlovodíku může být zvolena teplota pro změnu fáze pro konkrétní aplikace. Teplota používaného parafinového vosku se zvyšuje s délkou řetězce. Nejčastěji používané parafíny jako PCM najdeme v tab. 3.[5],[10]

Parafin nebo taky parafinové vosky jsou tedy jednou z nejdůležitějších skupin organických PCM. Několik sérií s použitím vysoce přesné adiabatické kalorimetrie k měření tepelných vlastností u lineárních alkanů proběhly už v letech 1930 – 1950. V současné době se tepelné vlastnosti studují pro vývoj tepelných skladovacích materiálů. Ukázalo se, že parafinové vosky absorbují, ukládají a uvolňují velké množství tepla a to opakovaně během fázových konverzí mezi pevnou a kapalnou fází, mají totiž značně vysokou kapacitu ukládání tepla a to mezi  $200\text{ kJ/kg} - 250\text{ kJ/kg}$ . Vyznačují se i širokým rozsahem teplot tání s tepelnou stabilitou až do  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . [10]

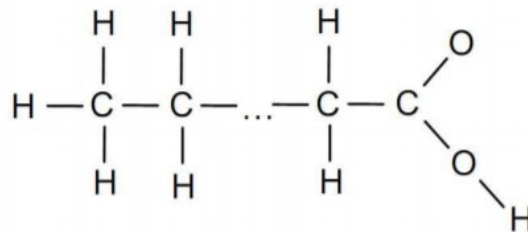
Tab. 3 Parafíny používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání ( $^{\circ}\text{C}$ )	Měr. skup. teplo ( $\text{kJ/kg}$ )	Hustota ( $\text{kg/m}^3$ )
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	6	230	760 (kapalina) –
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10	212	770 (kapalina) –
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	18	210, 238	760 (kapalina) –
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	19	240	776 (kapalina) –
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28	200, 245	774 (kapalina) 814 (pevná látka)
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	38	283	779 (kapalina) –
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	66	–	775 (kapalina) –

### 1.3.2 Mastné kyseliny

Jedná se o karboxylové kyseliny s dlouhým uhlíkovým řetězcem, kde počet atomů uhlíku se pohybuje od 10 do 30. Obecný vzorec  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ . Na obr. 3 vidíme

strukturní vzorec mastné kyseliny. PCM na bázi mastných kyselin jsou netoxické, s nízkou korozní aktivitou, chemicky a tepelně stabilní. Navíc se tyto látky nacházejí v přírodních produktech. [11]



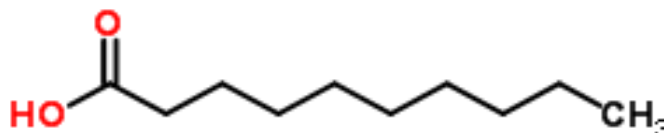
Obr. 3 Strukturní vzorec mastné kyseliny [13]

Mastné kyseliny mohou být nasycené nebo nenasycené, s jednou nebo více dvojnými vazbami. Nenasycené mastné kyseliny mají nižší teploty tání díky molekulární struktuře, která umožňuje bližší molekulární interakce. Navíc nenasycené mastné kyseliny mohou existovat v konfiguraci cis a trans. Kromě toho mohou být připraveny různé směsi mastných kyselin s různými teplotami tání. Existuje studie Suppes a kol., kde je prokázána možnost použití přírodních směsí mastných kyselin jako vysoce výkonných PCM.[11]

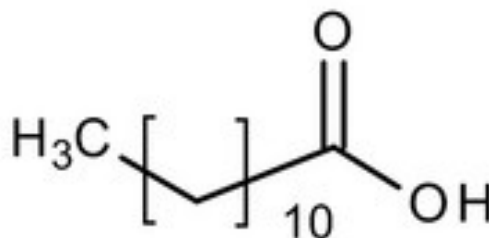
Živočišné, rostlinné tuky a oleje se typicky hydrolyzují, aby se získaly směsi mastných kyselin. Které jsou čištěny a následně odděleny. Proto mastné kyseliny mají vynikající vlastnosti a to, že jsou obnovitelné a biologicky odbouratelné. Rozsah tání mastných kyselin se pohybuje od 30 do 60 ° C a jejich latentní teplo se pohybuje od 153 do 182 kJ/kg. Rozsahy teploty tání mohou být měněny pro určitou PCM aplikaci změnou a/nebo výběrem délky řetězce uhličitánu a/nebo tvorbou směsí těchto sloučenin. Používané mastné kyseliny jako PCM najdeme v tab. 4. [5],[10]

Rostoucí zájem o používání tuků a olejů v udržitelné chemii vedl k růstu výroby materiálů z těchto látek. Mastné kyseliny tak patří mezi málo obnovitelné suroviny, které mají vlastnosti srovnatelné s parafinovými vosky při aplikaci v PCM. To znamená, že mají podobně dobré vlastnosti jako parafíny jako je např. –dobrý součinitel tavení, dobrá chemická a tepelná stabilita, biologická odbouratelnost a vhodný rozsah teplot tání. Jsou schopné tisíce tavných a mrazících cyklů bez tepelné degradace. Většina mastných kyselin je komerčně dostupná, jelikož již několik průmyslových odvětví vyrábí velké množství mastných kyselin pro plasty, kosmetiku a textilii i další průmyslové odvětví. Velice oblíbenými mastnými kyselinami pro PCM jsou kyselina kaprinová (obr. 4), laurová (obr. 5), palmitová (obr. 6), stearová a jejich binární směsi. Rozmezí teplot tání těchto mastných

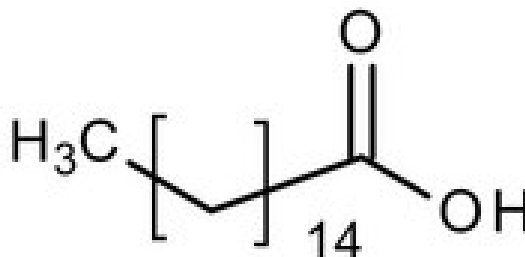
kyselin se pohybuje mezi 30 – 65 °C. Nežádoucí vlastnosti, které se vyskytují u některých mastných kyselin jsou např. – jejich zápach, korozivnost a zejména vysoká rychlost sublimace. Z toho důvodu, aby se zabránilo těmto nežádoucím vlastnostem, se připravují mastné kyseliny esterifikačními reakcemi mastných kyselin s alkoholy. [10]



Obr. 4 Strukturální vzorec kyseliny kaprinové[14]



Obr. 5 Strukturální vzorec kyseliny laurové [15]



Obr. 6 Strukturální vzorec kyseliny palmitové [16]

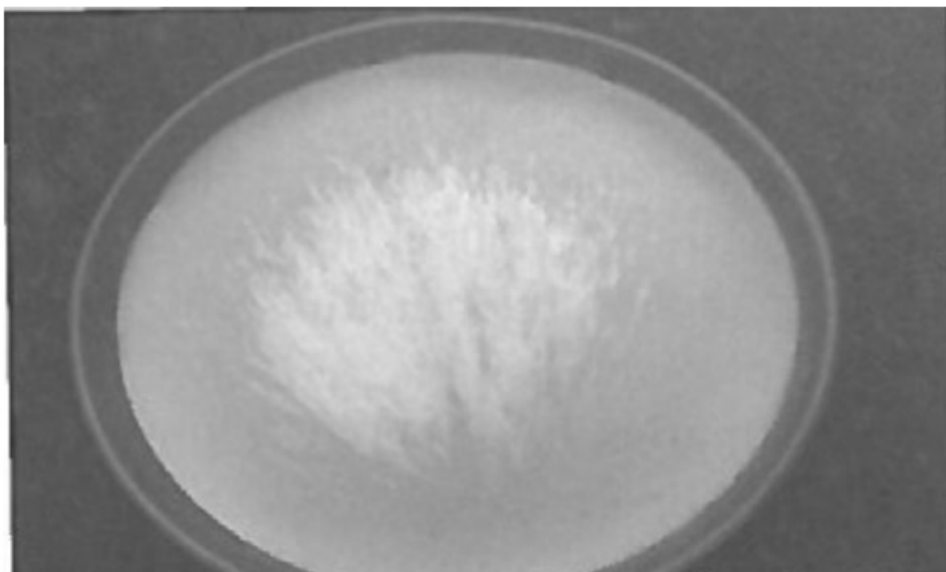
Estery mastných kyselin jsou spíše novou třídou organických PCM a proto se jim nebudeme moc věnovat. Výzkumy jsou většinou zaměřeny na stery mastných kyselin s krátkým řetězcem kyseliny stearové a kyseliny palmitové. Teplota tání těchto materiálů se pohybuje v rozmezí od 20 – 40 °C.[10]

Tab. 4 Mastné kyseliny používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání (°C)	Měr. skup. teplo (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	16	149	901 (kapalina) 981 (pevná látka)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	32	153	886 (kapalina) 1004 (pevná látka)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	42–44	178	870 (kapalina) 1007 (pevná látka)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	58	186, 204	861 (kapalina) 990 (pevná látka)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	61, 64	185, 203	850 (kapalina) 989 (pevná látka)

#### 1.4 Anorganické PCM

Anorganické PCM jsou klasifikovány jako solné hydráty, soli a kovy. Ukázkou anorganického PCM vidíme na obr. 7. Tento druh materiálů má méně výhod než organické látky. Jejich hlavní výhodou je, vyšší entalpii fázové změny. Velkou nevýhodou je koroze, podchlazení, fázová segregace, nedostatečná teplotní stabilita. Při nízké teplotě mají sklony k mrznutí a při vysokých teplotách se těžce zpracovávají. Převážně se používají při vysokoteplotních aplikacích jaké je třeba solární energie. [6],[11]



*Obr. 7 Ukázka anorganického PCM [12]*

#### **1.4.1 Solné hydráty**

Solné hydráty jsou velmi vhodné jako PCM materiály. Jsou nejstarší a stále nejatraktivnějšími uložistěmi teplené energie (TES). Jejich výhodou je poměrně široké teplotní spektrum 5 - 130 °C. Jako příklad si můžeme uvést dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného a dekahydrát síranu sodného. Ukázku hydrátu soli vidíme na obr. 8. [17]

Solné hydráty se definují jako anorganické soli, které mají zabudovanou molekuly vody ve své struktuře. Obecný vzorec  $X_n Y_m \cdot a H_2O$ , kde X je kation, Y je anion a „a“ je počet molekul vody. Jsou pevné při pokojové teplotě a po dosažení bodu tání se sůl začíná rozpouštět ve vodě obsažené ve vlastní struktuře. V pevné fázi mají krystalickou strukturu. V závislosti na materiálu mají hydráty solí rozmezí tání často 5 - 130 °C. Nicméně tyto látky mohou být nestabilní, mají tendenci korodovat a mohou se nacházet v podchlazeném stavu. Solné hydráty používané jako PCM jsou uvedené v tab. 5. [11],[17]

Tab. 5 Solné hydráty používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání (°C)	Měr. skup. teplo (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
LiClO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	8	155	1530 (kapalina) 1720 (pevná látka)
KF·3H <sub>2</sub> O	18,5	231	1447 (kapalina) 1455 (pevná látka)
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	29,30	171, 190	1562 (kapalina) 1710 (pevná látka)
LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	30	296	– –
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	32	254	– 1458 (pevná látka)
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	35–44	280	1442 (kapalina) 1522 (pevná látka)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	48–55	187, 209	1670 (kapalina) 1750 (pevná látka)
Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O	58	226, 264	1280 (kapalina) 1450 (pevná látka)
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	78	265, 280	1937 (kapalina) 2180 (pevná látka)
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	89, 90	149, 163	1550 (kapalina) 1636 (pevná látka)



Obr. 8 Ukázka hydrátu soli [12]

### 1.4.2 Soli

Jedná se o anorganické soli se vzorcem  $X_nY_m$ , kde X je kation a Y anion. Tyto soli se používají pro vyšší teplotní rozsahy, ale mají nižší entalpie než hydratované soli. Příkladem použití vysokoteplotního ukládání energie jsou zařízení pro získávání solární energie (CSP). Solární systémy využívají těchto jako PCM pro ukládání energie pro pozdější použití. Soli využívané jako PCM jsou uvedeny v tab. 6. [11]

Tab. 6 Soli používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání (°C)	Měr. skup. teplo (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
LiNO <sub>3</sub>	254	360	1780 (kapalina) 2140 (pevná látka)
NaNO <sub>3</sub>	307	172	1900 (kapalina) 2266 (pevná látka)
KNO <sub>3</sub>	333	266	1890 (kapalina) 1900 (pevná látka)
MgCl <sub>2</sub>	714	452	2140 (kapalina) –
NaCl	801	492	2160 (kapalina) –
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	854	276	2533 (kapalina) –
KF	857	452	2370 (kapalina) –
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	897	236	2290 (kapalina) –

### 1.4.3 Kovy

Tato podskupina anorganických PCM zahrnuje kovy s nízkým bodem tání kovové eutektiky. Jsou dobrou volbou v případě, že chceme zvýšit teplotu fázové změny. Tento typ PCM má vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, nízkou měrnou tepelnou kapacitu a nízký tlak par. Hlavní výhodou kovových PCM je vynikající tepelná vodivost (15,5 W/mK) a ve srovnání s organickými PCM poměrně vysoké specifické teplo (185 kJ/kg). Kovové PCM jsou však nákladnější než organické PCM například parafin. Jako příklad kovových PCM si můžeme uvést nízko tavitelné kovy a jejich slitiny. Dále můžeme zmínit

i to, že se vyznačují malou změnou objemu. Díky svým vlastnostem se nejvíce využívají v solárních aplikacích. Používané kovy jako PCM najdeme v tab. 7. [6],[11]

Tab. 7 Kovy používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání (°C)	Měr. skup. teplo (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
Gallium	30	80,3	5907 (kapalina) 6095 (pevná látka)
Bi-Pb-Sn-Cd-In (eutektikum)	18	90,9	– –
Bi-Cd-In (eutektikum)	61	25	– –
Bi-Pb-In (eutektikum)	70	29	– –
Bi-In (eutektikum)	72	25	– –
Bi-Pb (eutektikum)	96	–	– –

## 1.5 Eutektické PCM

Eutektika jsou kombinace chemických sloučenin nebo prvků, které mají jedno chemické složení a tuhnou při nižší teplotě než jakákoli jiná kompozice ze stejných složek. Každá ze složek mění fázi a nakonec se společně vytvoří minimální teplotu tání. Eutektické složky se neoddělují a tvoří dokonalé směsi krystalů a to v důsledku zamrznutí, a proto se eutektikum téměř bez segregace vždy roztaví a zamrzne. Kombinace mohou být organicko-organické, anorganicko-anorganické nebo anorganicko-organické. Podle hmotnostního poměru vody a soli můžeme eutektické směsi rozdělit do tří skupin a to – podeutektickou směs, nadeutektickou směs a čisté eutektikum. Existuje řada eutektických směsí, které jsou vhodné při použití jak pro PCM, tak při použití při chlazení. V tab. 8 vidíme eutektické směsi, které jsou používány jako PCM.[2],[11]



Tab. 8 Eutektické směsi používané jako PCM [13]

Materiál	Teplota tání (°C)	Měr. skup. teplo (kJ/kg)	Hustota (kg/m <sup>3</sup> )
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (30,5 % hm.)/H <sub>2</sub> O	-30,6	131	1283 (kapalina) 1251 (pevná látka)
NaCl (22,4 % hm.)/H <sub>2</sub> O	-21,2	222	1165 (kapalina) 1108 (pevná látka)
KCl (19,5 % hm.)/ H <sub>2</sub> O	-10,7	283	1126 (kapalina) 1105 (pevná látka)
H <sub>2</sub> O	0	333	998 (kapalina) 917 (pevná látka)

## 2 METODY ENKAPSULACE

Vzhledem k faktu, že se velmi často používá fázový přechod pevná látka kapalina, je nutné zabránit úniku materiálu PCM v kapalně fázi. Jako řešení tohoto problému se nabízí zapouzdření PCM do pevného pláště tzv. enkapsulace.[18]

Z hlediska velikosti kapslí existují dva hlavní způsoby zapouzdření: makro a mikro. Makroenkapsulace není prakticky moc využívána, proto ji literatura moc nezmiňuje. Z tohoto důvodu se především zabývá problematikou mikroenkapsulace.

Z pohledu metody přípravy kapslí, pak rozlišujeme fyzikální, fyzikálně-chemické a chemické způsoby enkapsulace. Fyzikálními způsoby zapouzdření mohou být potahování, povlakování vzduchem, odstředivé vytlačování, nebo tzv. kapková metoda za použití vibrační trysky, a sušení rozprašováním. Z fyzikálně-chemických metod se používá koacervace a metoda sol-gel. Z chemických metod jsou pak velmi často používány in-situ polymerace, emulzní a suspenzní polymerace a polymerace na rozhraní fází. Klasifikaci metod zapouzdření materiálu jádro/plášť popisuje tab. 9.[8]

Tab. 9 Klasifikace metod přípravy materiálů CS-PCM [4]

Metoda		Organické	Anorganické	
Chemická	Suspenzní polymerace	Ano	Ne	
	Disperze	Ano	Ne	
	Emulze	Ano	Ano	
	In-Situ polymerace	Ano	Ano	
	Mezifázová polymerace	Ano	Ano	
	Galvanické pokovování	Ano	Ano	
Fyzikální	Fyzikálně-chemické	Koacervace	Ano	Ne
		Sol-gel proces	Ano	Ano
		Superkritické CO <sub>2</sub> -asistovaná metoda	Ano	Ne
	Fyzikálně-mechanické	Sušení rozprašováním	Ano	Ne
		Elektrostatické zapouzdření	Ano	Ne
		Metoda jedním krokem	Ano	Ne
Mechanické balení		Ano	Ano	
Kombinované metody	Mechanické+Galvanické pokovování	Ne	Ano	

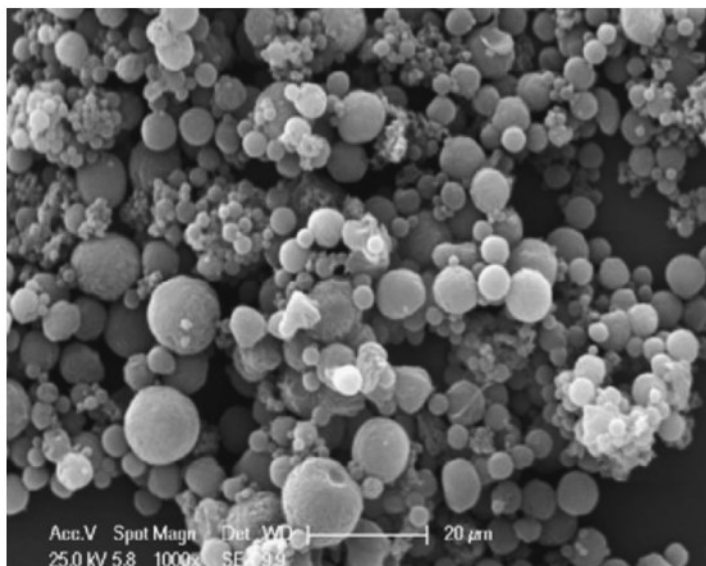
## 2.1 Makroenkapsulace

Málo používanou metodou je makroenkapsulace, která představuje v podstatě uzavření PCM do určité formy obalu, jako jsou trubky, sáčky, koule, panely nebo jiné nádoby. Tyto výrobky pak mohou sloužit přímo jako výměníky tepla nebo mohou být začleněny do stavebních prvků. Přičemž modul PCM musí být zapouzdřen tak, aby nepříznivě neovlivňoval funkci konstrukčního materiálu.[8]

## 2.2 Mikroenkapsulace

Mikrokapsle mohou být popsány jako částice průměru 1 až 1000  $\mu\text{m}$  sestávající se z drobných částic nebo kapiček PCM (jádro) obklopených materiálem pláště nebo PCM uloženým v homogenní nebo heterogenní matrici. V závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech jádra, složení pláště a použité technice přípravy je možné získat různé typy částic viz. kapitola 3 Morfolofie PCM.[7]

K přípravě mikrokapslí se používá techniky mikroenkapsulace. Mikroenkapsulacetydy představuje „obalení“ kapek nebo pevných částic látky přírodním nebo syntetickým polymerem. Provádí se z různých důvodů dle aplikace, např. pro ochranu některých citlivých látek před vlhkostí, pro pozvolné uvolňování hnojiv nebo herbicidů, také pro řízené uvolňování léčiv a v našem případě pro ochranu PCM před únikem ze systému. Mikroenkapsulace navíc umožňuje lepší manipulaci s PCM nezávisle na tom, zda jsou pevné nebo kapalné povahy. Mikroenkapsulace také umožňuje překonat další problémy spojené s PCM a to je v některých případech vliv na korozi zařízení a degradace samotného PCM. Další výhodou mikroenkapsulace PCM je možnost připravit pokročilé typy PCM mikrokapslí např. s větším teplotním rozsahem, sníženou reaktivitou s vnějším prostředím a kontrolovatelnými změnami objemu během fázového přechodu. Fotografie mikrokapslí můžete vidět na obr.9. [5],[7]



Obr. 9 SEM fotografie mikrokapslí [1]

Mikroenkapsulovaný PCM (MePCM), tak může být začleněn do jakékoliv matrice, která je kompatibilní s enkapsulačním pláštěm. Z toho vyplývá, že plášť kapsle musí být kompatibilní s PCM i matricí. Pokud jsou tyto mikrokapsle dispergovány v tekutině (většinou vodě), vytvářejí suspenzi, která může být použita jako transportní a skladovací médium pro energii. Tato metoda bývá označována jako PCM suspenze. Vzhledem k malému průměru mikrokapslí může být suspenze zpracována jako homogenní tekutina.[8],[18]

Mikroenkapsulované PCM mohou být použity jak v práškové formě tak mohou být dispergovány do nosné tekutiny (např. do vody, která výrazně zvyšuje účinnost přenosu tepla).[1]

### 2.3 Chemické metody enkapsulace

Pro přípravu MePCM se používá těchto chemických metod: suspenzní a emulzní polymerace, in-situ polymerace, polymerace na rozhraní fází a polykondenzace.[11]

Polymerace suspenzní a emulzní jsou velmi atraktivními metodami díky své jednoduchosti. Suspenzní polymerace, označovaná někdy také jako perličková nebo perlová, je proces, který probíhá od samého počátku v heterogenním prostředí. Monomer obsahující rozpuštěný iniciátor je dispergován v kapalině s níž se nemísí, nejčastěji ve

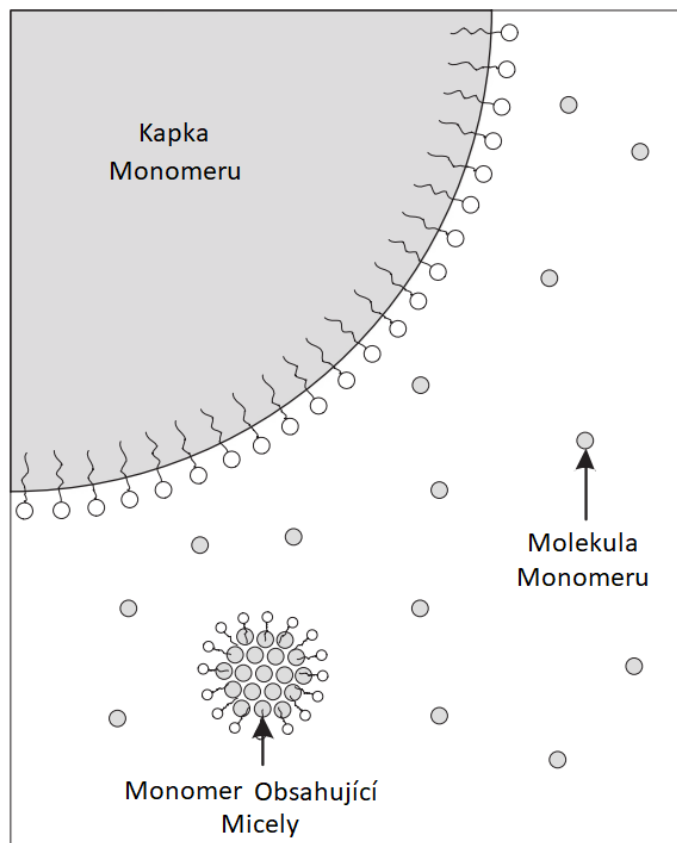
vodě. Aglomeraci kapiček monomeru a slepování polymerních částic, ve které se kapičky monomeru v průběhu polymerace přeměňují, je nutno zabránit přísadou stabilizátorů suspenze. Jako stabilizátory suspenze se používají dva typy látek. Jednak jsou to polymery rozpustné ve vodě, jako např. poly(vinylalkohol), rozpustné deriváty celulosy nebo želatina a jednak ve vodě nerozpustné, jemné práškovité anorganické sloučeniny, např.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Jejich koncentrace zpravidla nepřesahuje 0,1 hmot.% vodné fáze.[11]

Typickými příklady tohoto způsobu přípravy MePCM jsou polymerace styrenu v uhlovodících, alkoholech, alkohol-éterech a směsi alkohol-voda. V této metodologii je důležité kontrolovat parametry jako je iniciátor, monomer, koncentrace stabilizátoru a reakční čas, které mají vliv na konečnou velikost částic. Jedním z možných způsobů jsou pak polymerace iniciované ultrafialovým zářením. Takový příklad reprezentuje PCM v podobě kyseliny stearové zapouzdrěné v polymethylmetakrylát (PMMA). Tímto procesem se zabýval např. Wang a kol.[11]

Při suspenzní polymeraci Sánchez-Silva a kol. ukázal, že tento proces je řízen několika simultánními mechanismy, jako je koalescence částic, rozpad, sekundární nukleace a difúze monomeru na rozhraní. Společný účinek těchto mechanismů ovlivňuje velikost, strukturu a vlastnosti povrchu mikrokapsle. Sánchez a kol. vyvinul také metodu založenou na procesu polymerace volných radikálů pro výrobu mikroenkapsulovaných nepolárních PCM. Stejní autoři zkoumali vliv reakční teploty, rychlosti míchání a hmotnostního poměru parafínu a styrenu na tepelné vlastnosti MePCM. V oblasti lékařských aplikací studoval tento proces Borreguero a kol., když zkoumal mikroenkapsulaci PCM pro aplikaci v sádře. Proces probíhal ve dvou krocích: Prvním byla kontinuální reakce tvořena deionizovanou vodou a stabilizátorem (polyvinylpyrrolidonem, PVP) a diskontinuální reakce obsahující monomer styrenu, parafinový vosk a benzoylperoxid. Hlavním cílem práce bylo zlepšení tepelné izolace sádry přidáním připraveného MePCM.[11]

Další hojně využívanou chemickou metodou je polymerace emulzní. Schéma emulzní polymerace vidíme na obr. 10. Při emulzní polymeraci se podobně jako u polymerace suspenzní využívá voda jako disperzní médium. Tím však podobnost mezi oběma způsoby polymerace končí. Při emulzní polymerizaci je ve vodě nerozpustný monomer dispergován ve vodné fázi pomocí emulgátoru. Monomer trvale difunduje do micely z vody a do vody se zase rozpouští z emulgovaných kapiček, které slouží jako

zásobárna monomeru až postupně vymizí (při 10 – 15%ní konverzi). Vzniklý polymer je ve formě latexu, z něhož se izoluje, buď srážením vhodným elektrolytem (vysolování), nebo vysušením. [11]

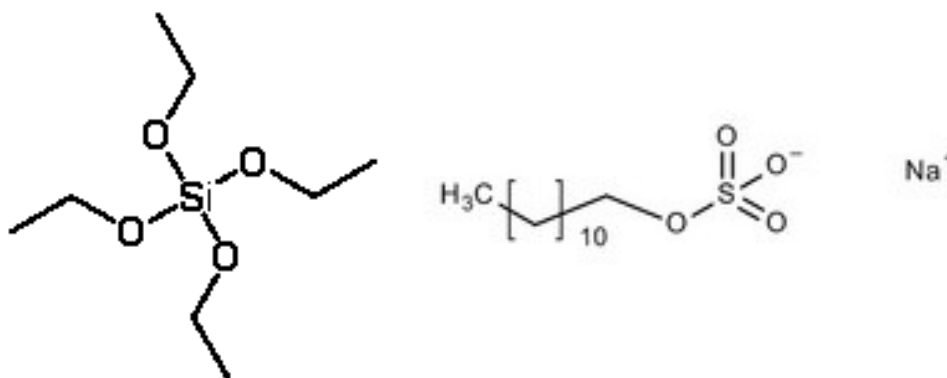


Obr. 10 Schematické emulzní polymerace [1]

Kromě emulzní polymerace lze použít i metodu miniemulzní polymerace. Příprava miniemulze probíhá tímto způsobem: 1. Rozpustí se emulgátor a koemulgátor ve vodě, 2. přidá se monomer, 3. ultrazvukem se směs rozbije na částice řádově 100 nm. Tuto techniku lze využít např. u anorganických PCM, kde se rozlišuje přímá nebo nepřímá miniemulze a Pickeringova inverzní miniemulze (PIE). Přímá metoda produkuje olej v emulzi vodného prostředí (O/W), zatímco inverzní metoda PIE produkuje vodu v olejovém systému (W/O). Obě cesty vyžadují přidání emulgátoru, aby se stabilizovala emulze. PCM se předtím rozpouští v médiu a přidávají se také polymery nebo monomery pro vytvoření pláště. Po emulgaci systému probíhá polymerace. Sari a kol. používal např. tuto techniku k přípravě a charakterizaci MePCM, kde se PMMA vyskytoval jako plášť a n-heptadecan byl použit jako PCM. [11]

Jako organické emulgátory jsou nejčastěji používány amfifilní molekuly např. oligo(41 – b - methylmethakrylát 8 kyseliny methakrylové) a laurylsulfát sodný strukturní

vzorec látek vidíme na obr. 11. Emulgátor pro enkapsulaci  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  s tetraethylortosilikátem (TEOS), dodecylsulfát sodný, který použil Zwang a kol. Jako monomer pro vznik pláště byl v této studii použit 3 - aminopropyltriethoxysilan. [4]

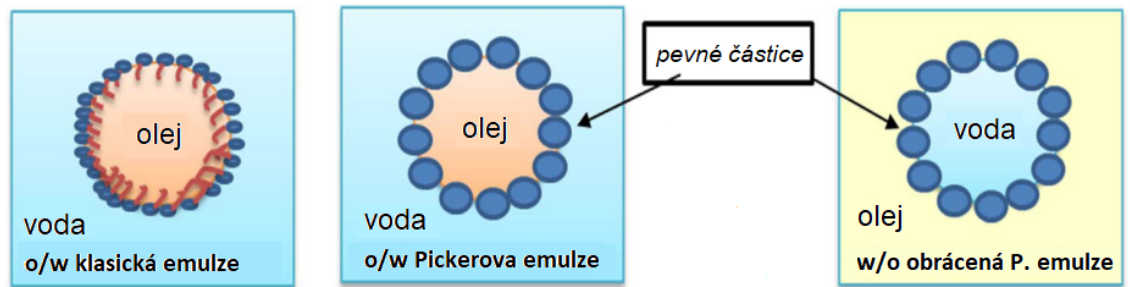


Obr. 11 Strukturní vzorec TEOS a dodecylsulfátu sodného [19]

Velká pozornost se věnuje využívání nanočástic jako emulgátorů vzhledem k jejich výhodám např. vysoká odolnost vůči koalescenci se dostupnost stabilních emulzí. Další výhodou je jejich nižší toxicita ve srovnání s organickými emulgátory. Mohou být použity v širokém spektru aplikací např. pro potravinářský průmysl, kosmetika a léčiva. Stav „bez povrchově aktivních látek“, může být výhodou, neboť povrchově aktivní látky mohou ovlivnit vlastnosti pláště, tak že mohou reagovat s monomery, což vede ke kovalentnímu ohraničení v plášti kapsle a tím pádem poskytují méně kontrolovatelný a definovatelný povrch pláště.[4]

Specifickou metodou je Inverzní miniemulze (PIE, Pickering Inverse Emulze), pojmenovaná podle Spencera U. Pickeringa, který jako první využil pevné částic ke stabilizaci emulze. V podstatě se jedná o polymeraci hydrofilních monomeru rozpuštěného ve vodě, a tento roztok je následně dispergován v oleji. Tato metoda má několik výhod: 1. bezropouštědlová technologie, nevzniká žádný odpad, nízkoteplotní proces do 100°C, jako zdrojové materiály se dají využít látky biologického původu. Velmi často se zde jako emulgátor využívají nanočástice. Nanočástice jako emulgátory mohou být rozdílné povahy, např. křemičité tyčinky, hybridní nanočástice z křemíku a polystyrenu, fluorované křemenné částice, modifikované zlaté nanočástice a mnoho dalších.[4]

Pickeringovy emulze si zachovávají základní vlastnosti klasických emulzí stabilizovaných povrchově aktivními látkami (emulgátory). V přímé miniemulze (kapsle oleje ve vodě) je plášť vytvořen pomocí fázové separace a samozásobování, zatímco v inverzních systémech (voda v oleji) dochází k mezifázové polymeraci; při použití nanočástic jako emulgátorů se pak jedná o metodu PIE. Znázornění průběhu Pickeringovy inverzní emulzní polymerace vidíme na obr. 12. [4]



Obr. 12 Znázornění průběhu Pickeringovy inverzní emulze [4]

Inverzní emulze jsou nejčastěji používané u anorganických PCM, protože mají nízkou rozpustnost v organických rozpouštědlech. Nicméně, Sarier a Onder vyvinuli CS-PCM přímou emulzí, mícháním soli s parafinem.[4]

Tuto techniku použil např. Yang a kol., když testovali různé materiály jako plášť kapsle pro n-tetradekan (jádro). Jako plášť PCM byly zkoušeny polymery polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyethylmethakrylát (PEMA). Nejlepší výsledky poskytovaly PMMA a PEMA. Dále stejný kolektiv zkoušel k zapouzdření n-tetradekanu použít močovinu a formaldehyd. I tady experimenty skončily úspěšně. Získané materiály vykazovaly dobrou tepelnou stabilitu. Tento typ mikrokapslí se jeví být vhodný pro zařízení skladující energii a zařízení využívající přenosu tepla.[11]

Kromě toho Chen a kol. syntetizovali a charakterizovali mikrokapsle vyrobené z parafinu/SiO<sub>2</sub> (jádro/plášť), SiO<sub>2</sub> chrání velmi dobře parafin před reakcemi s vnějším prostředím.[11]



### 3 MORFOLOGIE MIKROKAPSULOVANÝCH PCM

PCM jsou tvořeny jádrem a pláštěm, které tvoří společně tzv. kapsli, což můžete vidět na obr. 13.



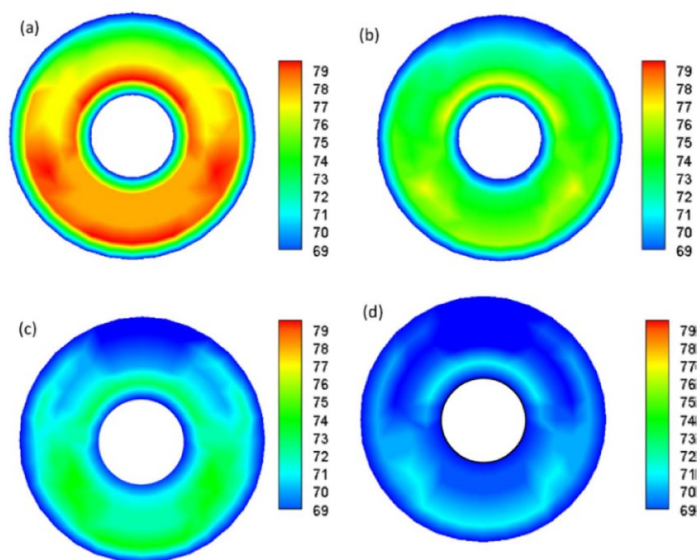
Obr. 13 Schéma kapsle [20]

Existuje více než 50 různých polymerů, které mohou být použity jako materiály pláště při mikroenkapsulaci; jak přírodní, tak syntetické povahy. Tyto látky mohou být na bázi organické tak anorganické. Existují také hybridní materiály pláště, které vznikají kombinací organických a anorganických látek. Materiál pláště může být také tvořen z kopolymeru. Většina plášťů je organická a je připravena chemickou metodou.[9]

Materiály sloužící jako plášť musí splňovat určité kritéria. V první řadě musí materiál pláště být schopen tvořit tenký film (slupku). Materiál musí mít požadovanou pevnost, pružnost, nepropustnost. V úvahu připadají i vhodné optické vlastnosti. Materiál pláště by dále neměl chemicky reagovat s PCM jádrem a měl by mít dobrou chemickou stabilitu. Plášťový materiál by měl být také tepelně stabilní i při vysokých teplotách. Jeho povrch by měl být hladký s minimální pórovitostí. Velmi důležitým aspektem je mít plášť s vysokou tepelnou vodivostí.[9]

Funkcí pláště je zabránit jakémukoli úniku PCM při teplotách nad teplotou tání PCM. Dále plášť poskytuje mechanickou pevnost a tvarovou stabilitu zapouzdřenému

PCM. Silnější pláště mají lepší mechanickou pevnost. Materiál pláště by měl vydržet nejméně 1000 opakovaných cyklů mechanického a tepelného namáhání. Obecně lze říci, že vlastnosti pláště závisí na zvoleném druhu polymeru a také na podmínkách syntézy. Možný teplotní profil tuhnutí pláště v závislosti na čase můžeme vidět na obr. 14. [9]



Obr. 14 Teplotní profil tuhnutí v závislosti na čase; a)  $t = 15 \text{ min}$ , b)  $t = 30 \text{ min}$ ,  
c)  $t = 45 \text{ min}$ , d)  $t = 60 \text{ min}$  [21]

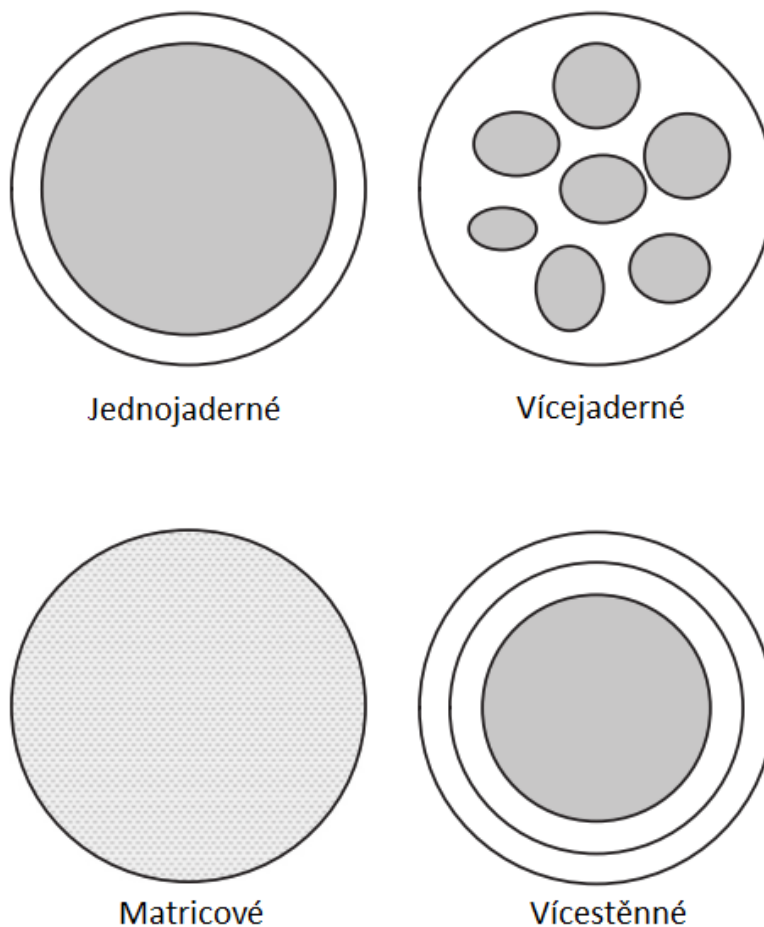
Z praktických příkladů plášťů uvedme polymethylmethakrylát (PMMA). Jedná se o průhledný termoplastický materiál. Má dobré mechanické vlastnosti a je šetrný k životnímu prostředí. S tímto materiálem pracuje i firma BASF při přípravě mikrokapslí PCM. Ta nabízí PMMA kapsle s PCM pod označením Micronal<sup>®</sup> PCM. Jak studoval Alkan a kol. PMMA má dobrou kompatibilitu s širokou škálou PCM, například s mastnými kyselinami, jako je kyselina stearová, kyselina palmitová, kyselina myristová a kyselina laurová. Dalším velmi používaným polymerním obalem PCM je melaminformaldehyd (MF). Jeho studiem se zabývali např. Su a kol., když hodnotili vliv teploty na deformaci. Také Palanikkumaran a kol. používali MF jako materiál pláště pro zapouzdření n-oktadekanu jako PCM.[11]

Tak jako při výběru materiálu pláště tak i při výběru materiálu jádra závisí, jak nebo k čemu se bude vzniklý mikroenkapsulovaný materiál používat. Využívá se spousta vlastností, které ovlivňují výběr jádra jako je teplo tavení, hustota, tepelná vodivost. Tepelná kapacita, toxicita, koroze atd. Vzhledem k tomu, že různé PCM mají různé

interakční vlastnosti tak se potom hodnotí již to, jaký je nejvhodnější materiál pláště, který chrání jádro. Dá se tedy říct, že vlastnosti jádra jsou úzce spjaty s vlastnostmi samotného pláště. Hodně využívaným materiálem pro jádro jsou parafinové vosky. [22]

V MePCM je nejdůležitějším bodem výběr kombinace plášť/jádro. Podíl materiálu jádra v kapsli je obvykle mezi 20% a 95% hmotnostních procent. Mikrokapsle se skládají z jediné částice nebo seskupení částic. Parafinový vosk je jedním z nejpoužívanějších PCM v systémech MePCM. Další hojně aplikovanou látkou je n-oktadekan, který se nejvíce používá ve stavebních aplikacích.[11]

Morfologie MePCM může být různorodá. Tak mikrokapsle mohou mít tvar pravidelný jako např. kulové, trubkové a oválné, nebo mohou být vyrobeny v tvaru nepravidelném. Popis mikrokapslí a jejich morfologie závisí na materiálu jádra a na procesu vzniku pláště. Možnou morfologii mikrokapslí můžete vidět na obr. 15. [4],[11]



Obr. 15 Morfologie mikrokapslí [1]

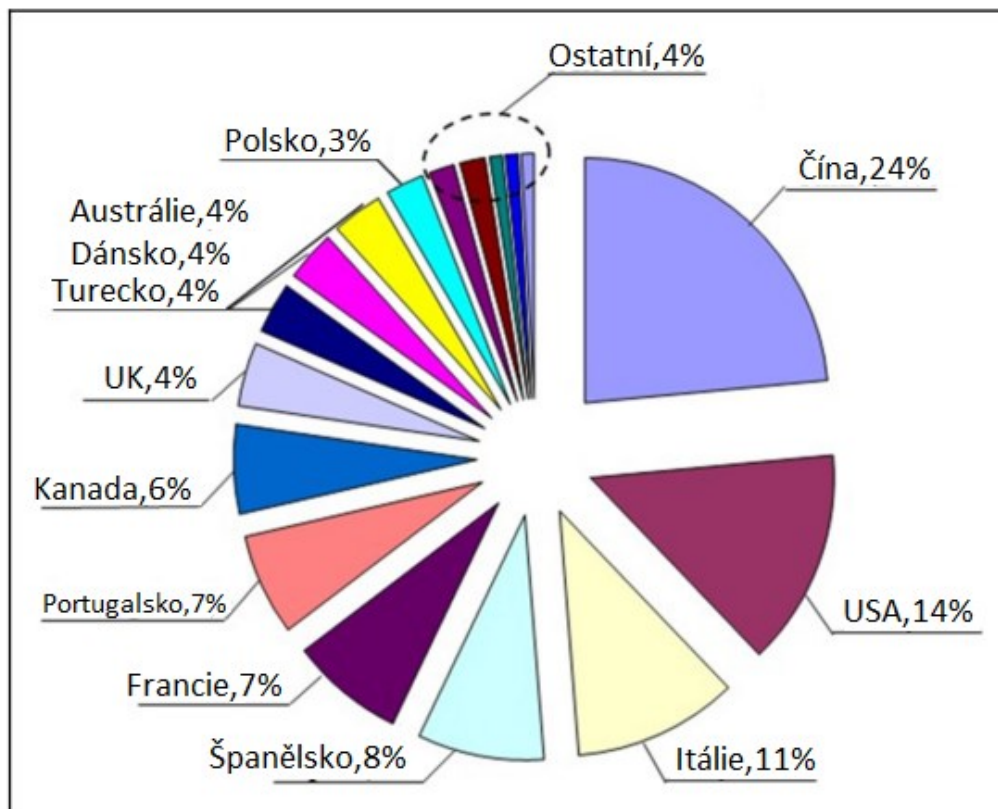
Zapouzdřené PCM mohou být v závislosti na konstrukci materiálu klasifikovány jako materiály typu „core-shell“ (CS-PCMs) a tvarově stabilizované PCM (SS-PCMs). CS-PCMs se skládají z částic PCM (jádra-core) pokrytých jiným materiálem (plášť-shell), který zapouzdřuje PCM, zatímco SS-PCM jsou kompozity PCM s jinými materiály, které zadržují roztavenou PCM kapilárními silami. Materiály typu „core-shell“ (jádro/plášť) jsou klíčovým systémem při výrobě mikrokapslí, jelikož plášť chrání jádro a jádro obsahuje aktivní materiál, v tomto případě PCM. [23]

## 4 VYUŽITÍ PCM

PCM jsou široce využívány v mnoha oblastech souvisejících s uchováváním energie, jako jsou:

- tepelně skladovací materiály (jako skladování sluneční energie),
- médium pro přenos tepla (zejména v sekundárním okruhu pro chlazení, vytápění a klimatizaci),
- tepelná ochrana elektronických zařízení,
- stavební inženýrství,
- medicína,
- textilní průmysl,
- potravinářský průmysl,
- automobilový průmysl,
- chemickém průmyslu.[11]

Prodej PCM dle jednotlivých zemí světa, najdeme na obr. 16.

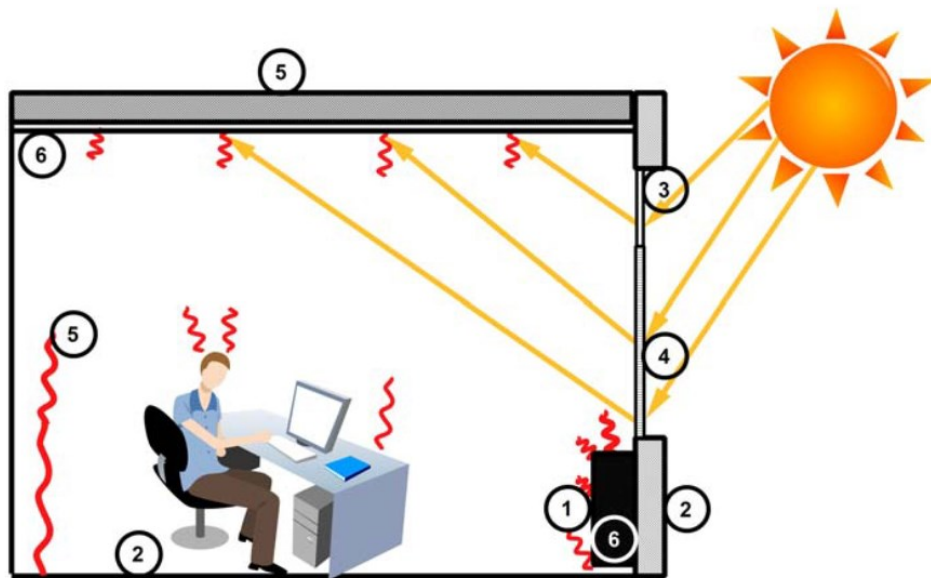


Obr. 16 Prodej PCM dle zemí. Znárodnění zemí celého světa, které se zabírají distribucí PCM [25]

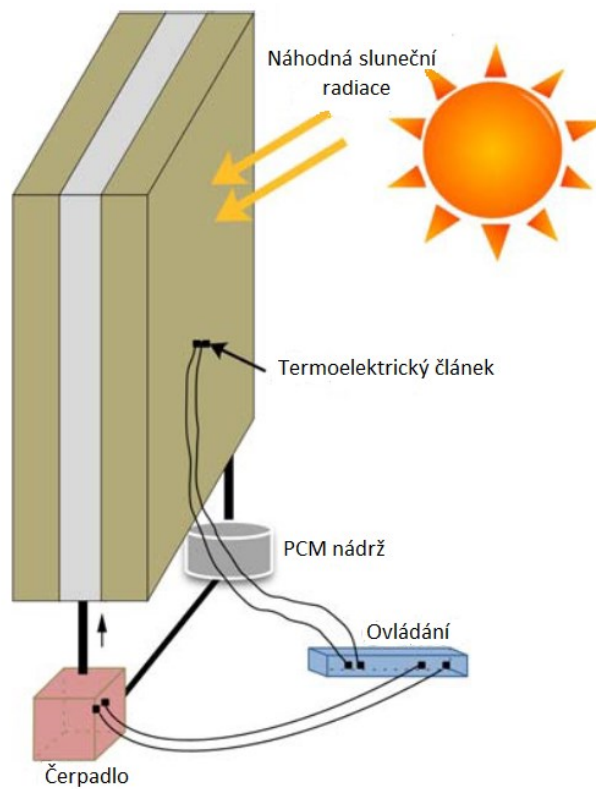
## 4.1 Stavební průmysl

Velká oblast aplikací PCM je soustředěna do stavebního průmyslu. Podle odhadu agentury IEA v roce 2010 využil stavební sektor (obytné a komerční budovy) přibližně 115 EJ energie na celém světě, což představuje 32 % celosvětové poptávky po energii. Z této části bylo vytápění a chlazení 32 až 33 % celkové energie využívané v budovách. Zvýšení efektivity tohoto odvětví má velký dopad na globální poptávku po energii a může snížit znečištění životního prostředí.[9]

Jedním ze způsobů, jak zvýšit efektivitu vytápění a chlazení prostor v budovách, je začlenění materiálů, které zajišťují setrvačnost proti teplotním výkyvům. Jako ideální řešení se nabízí využití materiálů s fázovým přechodem (PCM). MePCM mohou být zabudovány do podlahových krytin, suchých stěn, betonů, stropů, panelů, sádkartonových desek, izolačních panelů, nástěnných desek apod. Aplikaci v budovách můžete vidět na obr. 17 a na obr. 18. Přestože aplikace pouze PCM bez mikrokapsulace (tj. přímá impregnace) je nejlevnější volbou, nevýhodou je zvýšená starost o dlouhodobou stabilitu nechráněného PCM a také to, že PCM má negativní dopad na stavební materiály. Například u betonů s přítomností  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se vyskytuje vysoká zásaditost, která ovlivňuje stabilitu PCM, jako jsou mastné estery a mastné alkoholy. Anorganické PCM jsou korozivní, a proto mají negativní dopad na stavební materiály. Organické materiály jsou hořlavé a při spalování mohou uvolňovat toxické výpary. Přímá impregnace či dispergace PCM v betonu může snížit jeho mechanickou pevnost. Pokusy o použití makroenkapsulovaného PCM nejsou příliš úspěšné kvůli špatné vodivosti PCM. PCM velmi často ztuhne kolem okrajů makrokapsle a zabrání tak efektivnímu přenosu tepla. Řešení tohoto problému představují MePCM.[9]



Obr. 17 Uplatnění PCM ve stavebnictví. 1) Úložiště latentního tepla k vyhřívání prostor. 2) Omítka a kompaktní systémy s vysokou kapacitou uloženého tepla. 3) Průhledná izolace. 4) Skládací systém stínícího PCM. 5) PCM v sádře a nátěru. 6) Pásmo PCM sloužící ke snižování teplotních výkyvů [8]



Obr. 18 Okna s PCM [9]

Mikroenkapsulace PCM tak zvyšuje kompatibilitu PCM se stavebním materiálem, zvyšuje jeho dlouhodobou stabilitu a malými rozměry je eliminován problém s poklesem tepelné vodivosti. Cabeza a kol. testovali komerčního Micronal PCM firmy BASF do betonu. Betonová směs s 5 % hm. PCM byla testována na mechanickou pevnost a tepelné chování. Došli k závěru, že mechanická pevnost byla pro strukturální účely uspokojivá a že negativní dopad MePCM na beton nebyl ani po šesti měsících pozorování. Uvedli, že betonové stěny s MePCM ve srovnání s běžnými betonovými materiály zlepšily tepelnou setrvačnost a vedly k nižším teplotám v místnosti.[9]

Lecompte a kol. studovali tepelné a mechanické vlastnosti betonových a maltových směsí obsahujících MePCM a porovnali je s klasickými konstrukčními modely. MePCM se chovají jako dutiny, které snižují mechanickou pevnost betonových a maltových směsí. Oznámili, že příprava betonové směsi s MePCM vyžaduje dodatečnou vodu až do 10 % hm. MePCM. Při přípravě betonu musí být věnována velká pozornost tomu, aby se zabránilo rozbití mikrokapslí. Dospěli k závěru, že při objemové frakci MePCM nižší než 14,8 % v maltě a 8,6 % v betonu a zvýšení obsahu cementu ve směsi, je možné dosáhnout mechanické pevnosti ve stejném rozsahu jako běžné materiály na bázi cementu bez MePCM.[9]

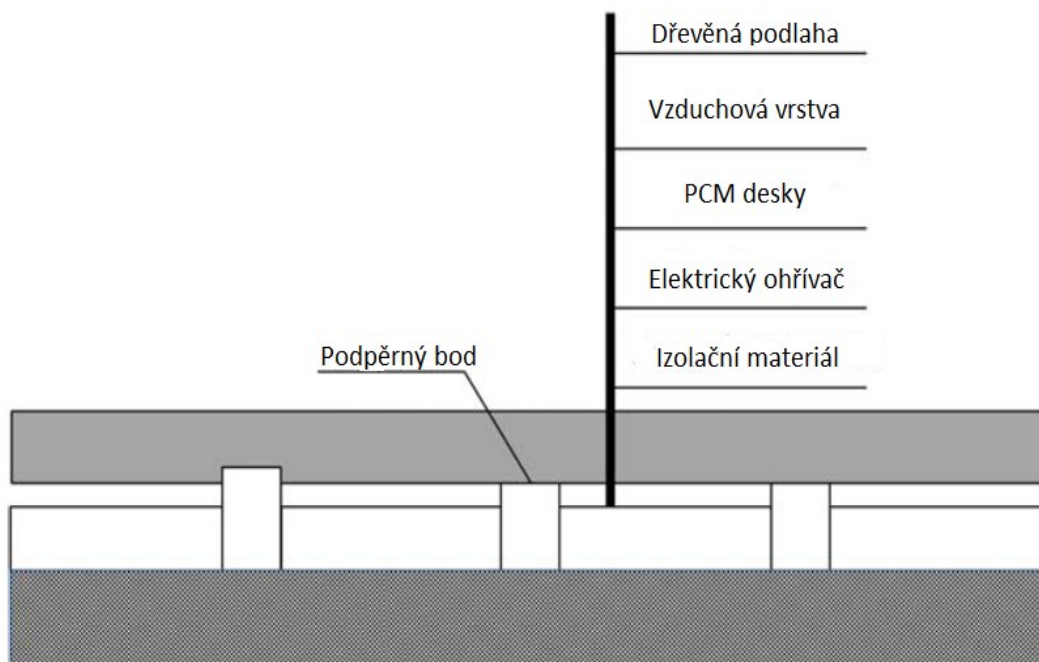
Cao a kol. studovali tepelný výkon portlandského cementového betonu a geopolymerního betonu s MePCM. Došli k závěru, že přidání MePCM vede u betonu k výrazné ztrátě pevnosti v tlaku. Pro portlandský cementový beton s 3,2 % hm. MePCM bylo dosaženo snížení pevnosti v tlaku o 42 % a pro geopolymerní beton s 2,7 % hmot. MePCM došlo ke snížení pevnosti v tlaku o 51 %. Z toho vyplývá, že při tomto nízkém stupni plnění betonu MePCM a výrazném poklesu pevnostních prametrů, tyto materiály stále splňují evropské předpisy. Spotřeba energie pro vytápění a chlazení pro udržení vnitřní teploty se snížila o 11 % u portlandského cementového betonu s 3,2 % hmot. MePCM a o 15 % u geopolymerního betonu s 2,7 % hmot. MePCM. Autoři také poznamenali, že další zvyšování koncentrací MePCM způsobuje příliš špatnou zpracovatelnost betonů při výrobě. Simen a kol. ve svém článku o použití PCM ve stavebních aplikacích poskytl komplexní seznam komerčních produktů a výrobců pro makromolekulární i mikrokapsulované PCM.[9]

Dále např. Lin a kol. vypracovali novou konstrukci elektrického podlahového topného systému, který obsahuje tvarově stabilizované PCM. Tento systém umožnil uchování více než 50 % celkové elektrické tepelné energie z období energetické špičky.[7]



Gruffiths a Eames zkoumali MePCM jako médium pro ukládání a přepravu energie v chlazeném stropním systému. Bylo zjištěno, že koncentrace 40 hm.% MePCM by mohla účinně snížit průtok při zachování konstantní teploty chlazení, takže celkový čerpací výkon byl snížen ve srovnání s vodou.[7]

Ve stavebním inženýrství Entrop a kol. představili výsledky využití PCM v betonové podlaze, ve které se ukládá sluneční tepelná energie v betonu/PCM kompozitu. Schéma podlahového systému vidíme na obr. 19. Maximální teplota podlahy byla snížena o 16 % a minimální teplota podlahy se zvýšila až na 7 %. Boční stěny a strop místnosti v rekonstruované kanceláři byly vybavené stěnami PCM. Tepelná pohoda byla zvýšena díky radiačnímu účinku desek PCM.[7]



Obr. 19 Schéma elektrického systému podlahového vytápění PCM [8]

## 4.2 Lékařský průmysl

V lékařských aplikacích jsou PCM zkoumány k využití na operační stoly, skladování a přepravu biomedicínských výrobků, obvazy a horké/studené terapie. PCM může být také použita pro tepelnou ochranu zdravých tkání během kryo-operace. PCM se také používá ke snížení maximální teploty polymerace akrylového cementu z 67 °C na 45

°C bez zhoršení mechanických vlastností cementu, čímž je pro pacienta bezpečnější použití kostního cementu. [7]

### 4.3 Textilní průmysl

V textilním průmyslu vývojáři přidávají PCM do vláken pro zlepšení termoregulačních vlastností oděvů. Zkoumá se mnoho výrobních metod vláken kombinovaných s PCM. Výzkumné práce se provádějí na odolnost těchto materiálů při praní, otírání, žehlení a opotřebení. Kapsle PCM mají aplikaci v termoregulačních textiliích. Používají se k ochraně před extrémně chladným počasím ve outdoorového oblečení, loveckého oblečení, ohřívačích uší, bot, rukavicích, jako příkrývky, matrace a polštářky. Textilie obsahující PCM také pomáhají v boji proti přehřátí. Jedním z extrémnějších příkladů použití textilií se zabudovaným PCM je konstrukce vesmírných obleků, které byly zkoumány NASA. PCM zapouzdřené v textiliích byly přidány, aby se snížil dopad obrovských teplotních změn, které astronauty ve vesmíru ohrožují.[9][7]

Základní funkcí textilie je zajistit, aby lidské tělo bylo chráněno před změnami teploty a udrželo se v relativně stabilní teplotě s ohledem na teplotu okolí. Pokud jsou PCM integrovány do textilií, lze značně zlepšit izolační kapacitu textilií díky velké tepelné kapacitě a téměř konstantní teplotě fázové změny PCM. Na obr. 20 můžeme sledovat SEM obrázky modifikované pleteniny.[26]

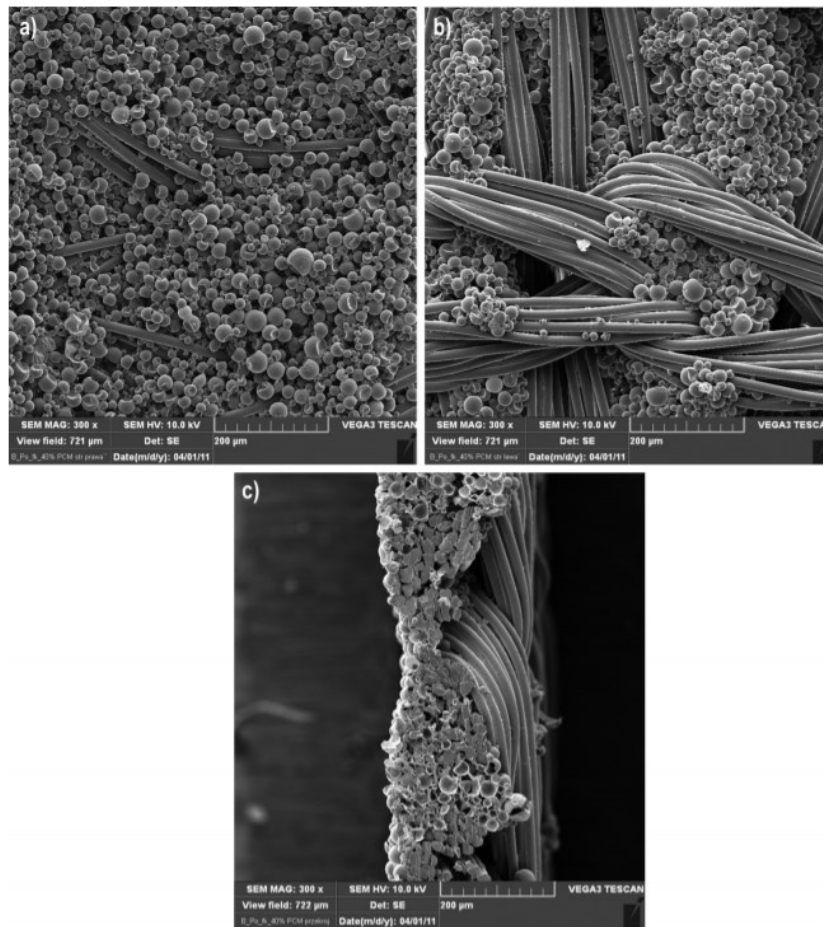
V současné době jsou hlavní způsoby výroby stabilní textilie s PCM, infiltrace mikroenkapsulovaných PCM na vlákna, tkaniny a pěny. Pro použití v oblečení jsou nejvhodnější PCM s teplotním rozsahem teplotní změny od 18 ° C do 35 ° C. Shaid a kol. připravili eikosanové mikročástice pro textilie regulující tělesnou teplotu. Výsledky ukázaly, že textilie s MePCM mají vynikající tepelnou pohodu. Navíc tyto částice mají vynikající tepelnou stabilitu, takže textilie s tímto typem MePCM mohou být použity jako obleky pro vysokou teplotní expozici. Hasiči jsou totiž často vystaveni vysokým teplotám, což může negativně ovlivňovat jejich mikroklima v blízkosti kůže. Tento problém může vést, až k těžkým popáleninám, nebo dokonce k smrti. Proto je velmi důležité posoudit, zda zařazení vrstvy PCM do protipožárního obleku.[3],[26]

Nejman a kol. zkoumali vliv různých integračních metod mikroenkapsulovaných PCM na tepelné vlastnosti a propustnost vzduchu u pletené tkaniny, kde byly studovány tři

způsoby integrace PCM a to tisk, nástřik a výplň. Bylo zjištěno, že mezi třemi typy upravených pletenin mají tištěné tkaniny nejlepší kondicionační schopnost a nejmenší propustnost vzduchu.[26]

Kazemi a Motazavi vyvinuli nový způsob přípravy PCM bez mikroenkapsulace pro textilie, kde byl jako PCM použit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Kromě toho byl přidán nanomontmorillonit jako zahušťovadlo a tetraboritan sodný jako nukleační činidlo pro udržení termodynamické stability PCM, který má zajistit, aby kapacita skladování tepla po různorodých teplotních cyklech neklesla. Také byl přidán silikonový kaučuk, aby se udržely tloušťky a ohybové vlastnosti modifikovaných textilií. Modifikované textilie mají však sladší propustnost vzduchu a vodních par, což lze zlepšit pomocí sítotiskové techniky.[26]

Carreira a kol. používali oktadekan jako PCM pro výrobu mikrokapslí na bázi akrylu suspenzní polymerací. Bylo zjištěno, že mikrokapsle vykazují vynikající potenciál pro kombinování s textilií.[26]



Obr. 20 SEM obrázky modifikované pleteniny (zvětšení 300x): a) potažená strana, b) nepotažená strana, c) průřez. [27]

#### 4.4 Automobilový průmysl

V automobilovém průmyslu se PCM používají ke snížení emisí ze spalovacích motorů při startu za studena. Výsledky Gumus ukazují pokles CO o 64% a uhlovodíků o 15%. Dalšími příklady použití PCM v automobilovém průmyslu je např. chlazení motoru a tepelná pohoda uvnitř vozidla.[7]

#### 4.5 Solární systémy

V solárních systémech se PCM používají hlavně jako takzvaní „sběrači tepla“. Použitelnost PCM v solárních kolektorech závisí převážně na provozní teplotě a hmotnostním průtokem teplotnosné kapaliny. Samotná provozní teplota pomáhá při výběru PCM s odpovídajícími teplotami tavení. Dalším důležitým faktorem je hmotnostní průtok

tekutiny, který slouží pro přenos tepla (spolu s tepelným zatížením), což určuje celkovou dobu nabíjení a vybíjení zásobníku tepla.[6]

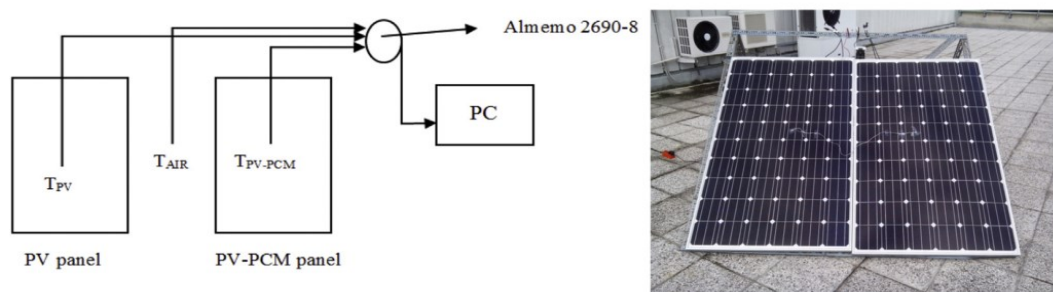
Nejdůležitějším krokem k úspěchu při navrhování skladování tepelné energie latentním teplem je správný výběr materiálu jádra PCM. PCM se tedy volí na základě vlastností, jako jsou teploty tání a měrné skupenské teplo. Podle teplotního rozmezí potřebného pro aplikaci a požadavků na teplo se pak vytvoří určité parametry, které slouží ke správnému výběru materiálu. Existuje nespočet studií, které se dají použít pro výpočet i výběr různých PCM a jejich termo-fyzikálních vlastností. Jednou z nejspolehlivějších metod laboratorní tepelné analýzy je diferenční skenovací kalorimetr tepelného toku (hf-DSC). Tento přístroj slouží k testování tepelné kapacity PCM s konstantní rychlostí ohřevu/chlazení.[6]

Pro aplikace solárního chlazení Brancato a kol. zkoumali několik PCM s teplotami mezi 80 a 100 °C. Zjistili, že ty PCM, které mají vysoké latentní teplo vlastní ještě určité nevýhody, jako je podchlazení, nesourodé tavení, alotropický fázový přechod, a že komerčně dostupné eutektické směsi (Pluslce A82, S83 a S89) jsou mnohem stabilnější a nižší měrnou tepelnou kapacitou.. Pro změnu Gil a kol. jsi vybrali jako PCM hydrochinon a D-mannitol, kde teplotní rozsah tvořil 140 – 200 °C. Jejich základem pro rozsah skladovacích teplot byl maximální výkon kolektoru a minimální teplotou vstupního chladiče. Minimální teplo pro tání bylo nastaveno na 150 kJ/kg. Hydrochinon byl vybrán na základě entalpie s fázovou změnou a taky pro své zanedbatelné podchlazení. D-mannitol se podobně jako hydrochinon vybíral na základě vhodných rozmezí teploty tání a vysokého měrného skupenského tepla.Podobně také Agyenim a kol. použili PCM v teplotním rozmezí 100-130 °C. Hlavním důležitým požadavkem tohoto experimentu bylo docílit požadované teploty na horké straně systému a to při efektivním provozu. Pro experiment byl vybrán LiBr-H<sub>2</sub>O a erythritol jako PCM. Provozní teplota generátoru pro absorpční systém LiBr byla nastavena nižší než 120 °C proto byl použit erythritol, který má vhodnou teplotu tavení 117,7 °C. Kritéria při výběru látek zahrnoval potřebu vysoké hustoty energie a schopnost dodat téměř konstantní zdroj tepla. Vzniklý modul PCM byl poté integrován do termočláňkových solárních kolektorů Thermomax, ve kterém byl teplotní rozsah 90-120 °C.[6]

Dalším významným využitím solárních systémů je ohřev vody, což je široce využíváno. V ohřívači vody byly do základny naplněny PCM. Postup samotného ohřevu probíhal následovně. Přes den se voda v ohřívači zahřívá, kde se pak teplo přeneso na

PCM, které uchovává teplo tavením. Když slunce zapadne, horká voda je nahrazen studenou vodou, která získává energii z PCM tím, že prochází změnou fáze kapaliny v pevnou látku. Účinnost systému je velmi nízká, kvůli špatnému přenosu tepla.[2]

PCM má využití i aktivních chladících systémech. Aktivní chladicí systémy mají za úkol odsávat teplo z právě používaného zařízení, jako jsou například ventilátory. Ventilátory, aby odváděly teplo tak přivádějí vzduch přes čerpadlo do panelů a tím se dosáhne požadovaného ochlazení. Momentálně je k dispozici široká paleta možností pasivního chlazení. Jednou z nejjednodušších forem, které zvyšují přenos tepla do okolního prostředí jsou látky, které zahrnují aplikace pevných látek s vysokou tepelnou vodivostí jako hliník a měď nebo použití extrudovaných povrchů. U složitějších systémů se však již musí použít PCM. Použití panelů s PCM je velice výhodné jelikož nepotřebují žádnou dodatečnou energii k chlazení. PCM je díky svým vlastnostem jako je velké latentní teplo tavení, vysoká tepelná vodivost, chemická stabilita, nekorozivost, netoxičita, teplota taveniny ležící v provozní teplotě fotovoltaického panelu a minimální podchlazení ideálním řešením. Jedním z nejnáročnějších problémů, které mohou nastat z uvedených vlastností je zajistit vysokou tepelnou vodivost PCM. Možností jak toho docílit je několik např. pomocí žeber. Nabízí se jedna z možností vložení žeber k odsávání tepla. Po odstranění přebytečného tepla z fotovoltaického panelu dosáhneme nižší teploty samotného fotovoltaického článku a tím pádem i vyšší produkci elektřiny. Fotovoltaické panely, které používají přebytečné teplo pro další použití, se nazývají PV-T. Schématický diagram PV panelu můžete vidět na obr. 21. Nedávný výzkum v oblasti pasivního chlazení fotovoltaických panelů s PCM ukázal, že PCM může ukládat velké množství tepla a při chlazení fotovoltaického panelu s PCM udržuje téměř konstantní teplotu.[28]



Obr. 21 Schématický diagram experimentálního nastavení (vlevo), přední strana panelu PV a PV-PCM s termočlánky pro měření teploty (vpravo) [28]



## ZÁVĚR

Cílem mé práce bylo podat přehled o PCM materiálech jejich vlastnostech. Poukázat na látky, které se nejčastěji využívají, jejich výhody a možné nevýhody. Dále pak poukázat a metody, které se využívají při zapouzdření a popsat možné aplikace těchto materiálů.

Shrnuli jsme si kladné i záporné vlastnosti PCM, kde se jejich vlastnosti využívají, které jsou žádoucí, a které jsou nežádoucí. Vyjmenovali jsme si základní skupiny PCM. Ukázali jsme si několik látek, které se využívají jak pro jádro tak především pro plášť kapslí. Základními třemi skupiny PCM tedy jsou organické PCM, které jsou nejvíce využívány, anorganické PCM a eutektické PCM. U každé skupiny jsme uvedly několik látek, které jsou nejčastěji používány díky jejich vlastnostem.

Dalším důležitým aspektem je samotná enkapsulace zmíněných látek. Enkapsulací vzniká jádro a plášť a tím si zajistíme požadované vlastnosti kapslí, které se dále využívají v různých aplikacích. Existuje několik možností enkapsulace, nejpoužívanější je mikroenkapsulace PCM, méně využívanou je pak makroenkapsulace nejnovější technikou je nanoenkapsulace. Posledně zmiňovaná je v současnosti centrem vývoje, protože nanokapsle poskytují větší mechanickou odolnost. Enkapsulaci provádíme různými chemickými metodami, které jsme si v této práci popsali. Jednou ze základních chemických metod jsou suspenzní a emulzní polymerace, které jsou nejčastěji používány. Ukázaly jsme si možnou morfologii, která po enkapsulaci u látek vzniká.

Využití PCM látek je rozrostlé téma, takže jsme se soustředily spíše na ty odvětví, které jsou v nynější době nejvíce populární. Nejvíce se tedy PCM materiály používají v solárních systémech, pro jejich dobré skladování a uvolňování tepla, dále pak ve stavebnictví, kde se PCM přidávají do stavebních materiálů a i do různých aplikací jako jsou podlahy, klimatizace či okna. Posledním docela rozrostlým odvětvím je použití PCM v textiliích. Textilie s PCM nachází využití v extrémních podmínkách, jako jsou např. – v oblasti extrémních podmínek jako kosmonautika, požární technika.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, and M. Farid, “A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 531–542, 2014.
- [2] J. Vadhera, A. Sura, G. Nandan, and G. Dwivedi, “Study of Phase Change materials and its domestic application,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, pp. 3411–3417, 2018.
- [3] A. Fonseca, T. S. Mayor, and J. B. L. M. Campos, “Guidelines for the specification of a PCM layer in firefighting protective clothing ensembles,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 133, pp. 81–96, 2018.
- [4] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, and S. Ushak, “A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties,” 2017.
- [5] C. Gao, “Phase-change materials (PCMs) for warming or cooling in protective clothing,” in *Protective Clothing*, Elsevier, 2014, pp. 227–249.
- [6] M. Mumtaz, A. Khan, R. Saidur, and F. A. Al-Sulaiman, “A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems,” 2017.
- [7] M. Jurkowska and I. Szczygieł, “Review on properties of microencapsulated phase change materials slurries (mPCMS),” 2015.
- [8] L. G. Socaciu, “Thermal Energy Storage with Phase Change Material,” *Leonardo Electron. J. Pract. Technol.*
- [9] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, and G. Fang, “Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review,” *Energy Build.*, vol. 144, pp. 276–294, 2017.
- [10] N. Sarier and E. Onder, “Organic phase change materials and their textile applications: An overview,” *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 7–60, 2012.
- [11] J. Giro-Paloma, M. Martínez, L. F. Cabeza, and A. I. Fernández, “Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1059–1075, 2015.
- [12] J. Jaguemont, N. Omar, P. Van Den Bossche, and J. Mierlo, “Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review,” *Appl. Therm. Eng.*, vol.

- 132, pp. 308–320, 2018.
- [13] “VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE SKUPENSKOU ZMĚNOU LÁTEK.”
- [14] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, and A. Westfechtel, “Fatty Acids,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [15] “Kyselina laurová CAS 143-07-7 | 805333.” [Online]. Available: [http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Lauric-acid,MDA\\_CHEM-805333](http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Lauric-acid,MDA_CHEM-805333). [Accessed: 20-May-2018].
- [16] “Kyselina palmitová CAS 57-10-3 | 800508.” [Online]. Available: [http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Palmitic-acid,MDA\\_CHEM-800508](http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Palmitic-acid,MDA_CHEM-800508). [Accessed: 20-May-2018].
- [17] J. Jaguemont, N. Omar, P. Van Den Bossche, and J. Mierlo, “Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review,” 2018.
- [18] A. Heinz and W. Streicher, “APPLICATION OF PHASE CHANGE MATERIALS AND PCM-SLURRIES FOR THERMAL ENERGY STORAGE.”
- [19] “File:Tetraethyl orthosilicate.svg - Wikimedia Commons.” [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetraethyl\\_orthosilicate.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetraethyl_orthosilicate.svg). [Accessed: 21-May-2018].
- [20] “phase change material micro encapsulated | Global Sources.” [Online]. Available: <http://www.globalsources.com/si/AS/Hangzhou-Leming/6008848499250/pdtl/phase-change-material-micro-encapsulated/1080872501.htm>. [Accessed: 19-May-2018].
- [21] M. Mumtaz, A. Khan, R. Saidur, and F. A. Al-Sulaiman, “A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 105–137, 2017.
- [22] A. Hassan, M. Shakeel Laghari, and Y. Rashid, “Micro-Encapsulated Phase Change Materials: A Review of Encapsulation, Safety and Thermal Characteristics,” *Sustainability*, vol. 8, no. 10, p. 1046, Oct. 2016.
- [23] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, and S. Ushak, “A review on encapsulation

- techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, pp. 983–999, 2017.
- [24] M. Jurkowska and I. Szczygieł, “Review on properties of microencapsulated phase change materials slurries (mPCMS),” 2015.
- [25] Y. Cui, J. Xie, J. Liu, J. Wang, and S. Chen, “A review on phase change material application in building,” *Spec. Issue Artic. Adv. Mech. Eng.*, vol. 9, no. 6, pp. 1–15, 2017.
- [26] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, and G. Fang, “Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage,” 2018.
- [27] A. Nejman and B. Goetzendorf-Grabowska, “Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules,” *Thermochim. Acta*, vol. 569, pp. 144–150, 2013.
- [28] R. Stropnik and U. S. Stritih, “Increasing the efficiency of PV panel with the use of PCM,” 2016.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PCM	Materiály s fázovým přechodem
PEG	Polyethylenglykol
TES	Úložiště tepelné energie
CSP	Koncentrované solární energie
MePCM	Mikroenkapsulované materiály
PMMA	Polymethylmetakrylát
PIE	Pickeringova inverzní emulze
O/W	Olej ve vodném prostředí
W/O	Voda v olejovém systému
TEOS	Tetrahylordosilikát
PS	Polystyren
PEMA	Polyethylemmethylkrylát
CS-PCM	Materiály s fázovým přechodem typu „core-shell“
MF	Melaminformaldehyd
SS-PCM	Tvarově stabilizované materiály s fázovým přechodem
hf – DSC	Kalorimetr tepelného toku
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
PV	Fotovoltaický panel

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Ukázka organického PCM [12].....	14
Obr. 2 Strukturní vzorec lineárních alkanů [13].....	15
Obr. 3 Strukturní vzorec mastné kyseliny [13].....	16
Obr. 4 Strukturní vzorec kyseliny kaprinové[14].....	18
Obr. 5 Strukturní vzorec kyseliny laurové[15].....	18
Obr. 6 Strukturní vzorec kyseliny palmitové[16].....	18
Obr. 7 Ukázka anorganického PCM [12].....	19
Obr. 8 Ukázka hydrátu soli [12].....	21
Obr. 9 SEM fotografie mikrokapslí[1].....	27
Obr. 10 Schematické emulzní polymerace [1].....	29
Obr. 11 Strukturní vzorec TEOS a dodecylsulfátu sodného[19].....	30
Obr. 12 Znázornění průběhu Pickeringovy inverzní emulze [4].....	31
Obr. 13 Schéma kapsle[20].....	32
Obr. 14 Teplotní profil tuhnutí v závislosti na čase; a) t =15 min, b) t =30min, c) t =45min, d) t =60min [21].....	33
Obr. 15 Morfologie mikrokapslí[1].....	34
Obr. 16 Prodej PCM dle zemí[25].....	36
Obr. 17 Uplatnění PCM ve stavebnictví. 1) Úložiště latentního tepla k vyhřívání prostor. 2) Omítka a kompaktní systémy s vysokou kapacitou uloženého tepla. 3) Průhledná izolace. 4) Skládací systém stínícího PCM. 5) PCM v sádře a nátěru. 6) Pásmo PCM sloužící ke snížování teplotních výkyvů. [8].....	38
Obr. 18 Okna s PCM [9].....	38
Obr. 19 Schéma elektrického systému podlahového vytápění PCM [8].....	40
Obr. 20 SEM obrázky modifikované pleteniny (zvětšení 300x): a) potažená strana, b) nepotažená strana, c) průřez. [27].....	42
Obr. 21 Schématický diagram experimentálního nastavení (vlevo), přední strana panelu PV a PV-PCM s termočlánky pro měření teploty (vpravo) [28].....	45

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Příklady komerčních PCM, jejich teploty tání a teplotní fúze [8].....	13
Tab. 2 Teplota tání a slučovacího teplo vybraných organických PCM[6].....	14
Tab. 3 Parafíny používané jako PCM [13].....	16
Tab. 4 Mastné kyseliny používané jako PCM [13].....	19
Tab. 5 Solné hydráty používané jako PCM [13].....	20
Tab. 6 Soli používané jako PCM [13].....	22
Tab. 7 Kovy používané jako PCM [13].....	23
Tab. 8 Eutektické směsi používané jako PCM [13].....	24
Tab. 9 Klasifikace metod přípravy materiálů CS-PCM [4].....	25