

11P-01

TERMICKÁ ANALÝZA SLOUČENIN TYPU



LUCIE ADOLFOVÁ, ŽANETA DOHNALOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
lucie.adolfova@student.upce.cz

Perovskity představují významnou skupinu chemických sloučenin z důvodu jejich široké aplikace. Díky svým atraktivním dielektrickým vlastnostem nacházejí uplatnění jako termicky stabilní kondenzátory v elektronickém průmyslu, dále jsou zkoumány jako potenciální materiály pro senzory plynů¹. Mimo jiné se perovskity využívají pro výzkum nových luminoforů při výrobě displejů². Náš zájem byl zaměřen na takové perovskitové sloučeniny, které by byly jednak ekologické, ale také zajímavé z pigmentářského hlediska.

Sloučeniny na bázi perovskitu obsahující chrom jako chromofor v základní struktuře cínicitanu strontnatého byly připraveny klasickou keramickou metodou syntézy. Jako výchozí sloučeniny byly použity Cr_2O_3 , SnO_2 a SrCO_3 , které byly homogenizovány v achátové misce a poté byly v korundových vypalovacích kelimcích podrobeny dvoustupňové kalcinaci. První kalcinace byla provedena při teplotě 1000 °C po dobu 2 h. Po vychladnutí a vyjmutí z pece byly výpalky opět zhomogenizovány rozdrcením v třecí misce a podrobeny druhé kalcinaci při vyšších teplotách 1300 až 1500 °C po dobu 3 h.

Připravené pigmenty byly následně aplikovány do organického pojivového systému (Balakom, a.s.). Tyto aplikace byly objektivně hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIE $L^*a^*b^*$ (1976) v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm). Měření barevnosti bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA)³. Strukturní vlastnosti pigmentů byly studovány pomocí vertikálního difraktometru D8 Advance (Bruker, Velká Británie). Výchozí suroviny a výsledný produkt byly dále podrobeny DTA-TG analýze na přístroji STA Jupiter 449 (NETZSCH GmbH, SRN)³.

Ze záznamů rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že již nejnižší teplota výpalu, tj. 1300 °C, vede ke vzniku jednofázového systému. I z hlediska barevnostního lze pigment s obsahem chromu $x = 0,05$ a teplotě výpalu 1300 °C označit jako barevně nejzajímavější s červeně hnědým odstínem.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR (č. 104/08/0289) a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

LITERATURA

1. Azad A. M., Shyan L. L. W., Pang T. Y.: J. Alloys Compd. 282, 109 (1999).
2. Wang S., Lu M., Zhou G., Zhang H., Zhongsen Y.: J. Alloys Compd. 452, 432 (2008).
3. Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, 2. vyd. Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.

11P-02

SYNTEZA A STUDIUM ORTO-

A PYROFOSFOREČNANŮ CHROMU DOPOVANÝCH LANTHANEM

PETR BĚLINA, PETRA ŠULCOVÁ a JANA PALARČÍKOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
petr.belina@upce.cz

V rámci této práce byly syntetizovány ortofosforečnany a difosforečnany chromu dopované lanthanem jako potenciální anorganické pigmenty s korozně-inhibičními účinky. Cílem bylo ověřit možnost přípravy vybraných sloučenin srážením z vodných roztoků výchozích látek a stanovit jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti.

Připravovány byly následující pigmenty: CrPO_4 , LaPO_4 , $\text{CrPO}_4/\text{LaPO}_4$, $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3/\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Jako výchozí sloučeniny pro přípravu srážením z vodného roztoku byly použity: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, LaCl_3 a Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Srážení bylo prováděno v temperovaném roztoku (40 °C), postupným přidáváním fosforečné složky za přítomnosti etanolu.

Bylo zjištěno, že připravené sloučeniny vykazují amorfní charakter. Pomocí termické analýzy (Jupiter STA 449C, Netzsch, Německo) byla zjišťována teplota krystalizace produktu. Tato teplota se u všech připravovaných pigmentů pohybovala v rozmezí 950–1050 °C. Následně byly vzorky podrobeny výpalu na teplotu 1000 °C po dobu tří hodin. U připravených vzorků byla jejich struktura studována pomocí rentgen-difrakční analýzy (difraktometr D8 Advance, Bruker, Velká Británie). U difosforečnanů lanthanu bylo prokázáno, že za uvedených podmínek při syntéze podléhají částečné hydrolyze a je preferován vznik ortofosforečnanů na úkor difosforečnanů.

U připravovaných vzorků byly testovány fyzikálně-chemické vlastnosti: hustota, spotřeba oleje, obsah rozpustných látek. Dále byly pigmenty podrobeny mletí v planetárním mlýně tak, aby jejich výsledná střední velikost byla nižší než 5 μm . Dále budou s připravenými vzorky provedeny předběžné korozně-inhibiční testy, tj. měření pH a vodivosti vodných výluhů pigmentů a měření pH a vodivosti vodných výluhů pigmentů s ocelovými plíšky a budou stanoveny parametry plošné koroze pro ocelové plíšky ponořené do suspenze pigmentů.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury ČR (č. 104/08/0289) a Interní grantové agentury Univerzity Pardubice (projekt č. SGFChT04).

11P-03

STUDIUM SLOUČENINY $\text{Lu}_2\text{Zr}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_7$ S VYUŽITÍM METOD TERMICKÉ ANALÝZY

LENKA BUKOVSKÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MICHAL VONDRÁŠEK

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
lenka.bukovska@student.upce.cz

Oblast výzkumu na katedře anorganické technologie je v současné době zaměřena na přípravu barevných keramických pigmentů na bázi pyrochlorových sloučenin. Základním představitelem těchto pigmentů je pyrochlorová žlut (Pb₂Sb₂O₇), která se však svým složením řadí mezi problematické díky obsahu Pb a také Sb. Pyrochlorové sloučeniny s obecným vzorcem A₂B₂X₇ jsou zajímavou skupinou díky širokým substitučním možnostem, které se mohou uplatňovat jak u míst příslušejících kationům A i B, tak i míst obsazených aniony (X). Právě vhodně zvolené substituce mohou vést k získání celé řady pestrých odstínů žlutých, oranžových až fialových a hlavně způsobí ekologickou bezproblémovost připravených pigmentů¹.

Hlavním cílem výzkumu bylo posoudit vliv způsobu přípravy sloučeniny $\text{Lu}_2\text{Zr}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_7$ na výsledný barevný vzhled pigmentů, přičemž byl použit klasický suchý způsob přípravy, suspenzní mísení surovin a srážení. Kalcinace probíhala v teplotním intervalu 1300–1500 °C.

Všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému (Balakom, a.s.) a keramické glazury G 05091 (Glazura, s.r.o., Roudnice nad Labem) s teplotou glazování 1000 °C. Pigmentové aplikace byly objektivně hodnoceny pomocí přístroje ColorQuest XE (HunterLab, USA) v prostoru stejných barevných diferencí CIE L*a*b* (1976). Vedle koloristických vlastností byl také sledován vliv způsobu přípravy a teploty výpalu na velikost pigmentových částic.

Na základě získaných výsledků barevných vlastností bylo ověřeno, že sloučenina připravená srážením a aplikovaná jak do organického pojiva, tak do keramické glazury poskytuje tmavě sytý žlutý odstín. U suspenzního mísení surovin se podařilo snížit optimální teplotu výpalu na 1300 °C v porovnání s ostatními způsoby přípravy, kdy optimální teplota výpalu byla 1500 °C. Způsob syntézy ovlivňuje také velikost pigmentových částic a v tomto případě nejlepší granulometrické složení poskytuje pigment připravený suspenzním mísením (d_{50} se pohybuje v rozmezí 2–5 μm). Z termické analýzy byl potvrzen předpoklad, že pro vznik krystalické pyrochlorové sloučeniny $\text{Lu}_2\text{Zr}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_7$ postačuje teplota výpalu 1300 °C.

Tato práce vznikala za podpory GA ČR č. 104/08/0289 a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

LITERATURA

1. Aleshin R., Roy R.: J. Am. Ceram. Soc. 45, 18 (1962).

11P-04

TERMICKÁ ANALÝZA SLOUČENIN TYPU $\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$

PAVEL BYSTRZYCKI, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
p.bystrzycki@seznam.cz

Z důvodu zpřísnění ekologických norem je snahou hledat nové sloučeniny v odstínech žluté a oranžové barvy. Jednou z možností jsou pigmenty na bázi Bi_2O_3 , které mají zajímavé barevné odstíny od žlutých po oranžové a jsou ekologicky přijatelné. Intenzivní barvy pigmentů vznikají začleněním chromoforů (zejména lanthanoidů) do mřížky Bi_2O_3 .

Pigmenty typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Zr}_{3x/8}\text{O}_3$ byly syntetizovány suchým způsobem. Jako výchozí suroviny byly použity Bi_2O_3 , Ho_2O_3 a ZrO_2 . Reakční směsi o složení $x = 0,2; 0,6; 1,0$ a $1,2$ byly navázeny v odpovídajícím stechiometrickém množství a homogenizovány v třecí misce. Takto připravené směsi byly kalcinovány v porcelánových kelímcích v elektrické peci při teplotě 800 °C (rychlost ohřevu pece 10 °C min⁻¹) po dobu 3 h.

Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojiva a následně byla jejich barevnost měřena ve viditelné oblasti světla pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Podmínky pro měření barevnosti pigmentů byly následující: měřený vzorek byl osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice (d/8), normalizované denní světlo D65 a 10° doplňkový pozorovatel. Barevné vlastnosti jsou popsány v prostoru CIE L*a*b*, přičemž souřadnice a* (červená-zelená osa) a b* (žlutá-modrá osa) určují barevný odstín. Hodnota L* představuje jas barvy, přičemž L* = 0 odpovídá černé barvě, L* = 50 šedé a L* = 100 bílé. Hodnota S představuje sytost barvy a je vypočtena ze vzorce $S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$. Úhel odstínu H° je souřadnice cylindrického barevného prostoru, přičemž H° = 35–70° je odstín oranžové a H° = 70–105° odstín žluté barvy.

Pro studium syntézních podmínek uvedeného typu pigmentů byly použity metody simultánní termické analýzy (TG-DTA). Pomocí těchto metod se podařilo získat informace o teplotním rozsahu, ve kterém začíná docházet ke vzniku požadovaných sloučenin. Pro měření byl využit analyzátor STA 449C Jupiter (Netzsch, SRN), který umožňuje simultánní záznam termoanalytických křivek TG a DTA. Analýza výchozích směsí byla prováděna v rozmezí teplot 100 až 1050 °C, přičemž rychlost ohřevu byla 10 °C min⁻¹. Práškové pigmenty byly dále studovány rentgenovou difrakční analýzou.

Získané výsledky potvrdily, že pro uvedený typ pigmentů je nejvhodnější teplota výpalu 800 °C, kdy se podařilo získat vzorky s požadovaným fázovým složením a také barevnými vlastnostmi, neboť bylo dosaženo intenzivní syté žluté oranžové barvy. Při nižší teplotě výpalu jsou barevné odstíny již světlejší a méně syté.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR (projekt č. 104/08/0289) a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

11P-05

STUDIUM REAKTIVITY OXIDICKÝCH SLOUČENIN TITANU

JAN ČECH, PETRA ŠULCOVÁ, ŽANETA DOHNALOVÁ a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
jan.cech@student.upce.cz

Rutilové pigmenty lze zařadit do skupiny keramických pigmentů. Pro tyto pigmenty je typická vysoká chemická odolnost vůči působení keramických glazur a schopnost snášet vysoké teploty, které se používají při aplikacích do těchto glazur. Velkou výhodou rutilových pigmentů je jejich jednoduchá příprava a dobrá dostupnost základních surovin. Vzhledem k tomu, že je rutil teplotně stabilní až do jeho teploty tání (1855 °C), otevřívá se celá řada možností, jak této stability využít. Jednou z možností je tvorba pevných roztoků se sloučeninami, které v tomto systému působí jako chromofory. Protože se velice často jedná o sloučeniny jinovalečních iontů, které obsahují nabitě substituční poruchy, je nutné tyto poruchy nábojově kompenzovat druhou příměsí. Často používanými příměsemi jsou oxidy Sb, W, Mo a Nb (cit.¹).

V této práci byl pro přípravu rutilových pigmentů zvolen klasický suchý způsob přípravy. Jako výchozí suroviny titanu byly zvoleny anatasová pasta ($\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) a titanyl-sulfát ($\text{TiOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), kdy oba lze získat z výroby titanové běloby sulfátovým způsobem. Pro syntézu pigmentů z těchto surovin bylo využito tzv. Hedvalova efektu, kdy anatas přechází na rutil přibližně okolo 800–850 °C. Jako chromofor byl přidán oxid nikelnatý a dále pak výše zmíněné oxidy pro nábojovou kompenzaci. Všechny výchozí suroviny byly důkladně homogenizovány v porcelánové třecí misce a poté podrobeny výpalu na teploty 800, 900, 1000, 1100 a 1200 °C s výdrží 120 min při maximální teplotě. Po vychladnutí byl produkt opět zhomogenizován a rozmělněn, následně byl aplikován do organického pojivového systému. Základní pigmentově-aplikační vlastnosti, jako je např. barevnost, byly sledovány pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Výchozí suroviny titanu a směs všech výchozích oxidů byly dále podrobeny DTA-TG analýze na přístroji STA Jupiter 449 (NETZSCH, SRN)².

Hlavním cílem bylo posoudit vliv dopujících sloučenin a vliv změny výchozí suroviny na výsledný barevný odstín pigmentů a dále pak zjistit vhodnou teplotu pro syntézu těchto sloučenin. Výsledný barevný odstín sloučenin se pohyboval od zeleně žluté až ke khaki.

Tato práce byla podporována projektem GA ČR č. 104/08/0289 a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

LITERATURA

1. Sorlí S., Tena M. A., Badenes J. A., Calbo J., Llusar M., Monrós G.: J. Eur. Ceram. Soc. 24, 2425 (2004).
2. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, 2. vyd. Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.

11P-06

STUDIUM FYZIKÁLNÍHO STÁRNUTÍ CHALKOGENIDOVÝCH SKEL – VLIV EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNEK

PAVLA HONCOVÁ, ROMAN SVOBODA a JIŘÍ MÁLEK

^a Katedra anorganické technologie, ^b Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
pavla.honcova@upce.cz

Anorganické amorfí látky lze nejčastěji připravit rychlým ochlazením taveniny. Vznik skla ochlazením materiálu z rovnovážného stavu kapaliny se projevuje na dilatometrických či kalorimetrických křivkách změnou směrnice objem-teplota ($V-T$) či entalpie-teplota ($H-T$). Teplota skelné transformace T_g je definována jako teplota odpovídající průsečíku směrnic závislosti $V-T$ nebo $H-T$ v oblasti „podchlazené kapaliny“ a „skla“. Hodnota T_g závisí na rychlosti chlazení. Amorfí látka připravená rychlým ochlazením taveniny je v termodynamicky nerovnovážném stavu, nad T_g je látka v rovnováze. Pokud budeme sklo temperovat (udržovat při konstantní teplotě) při teplotě pod T_g bude docházet ke změnám vlastností (např. entalpie, entropie, objemu) směrem k rovnovážným hodnotám. Tento proces je obvykle nazýván jako fyzikální stárnutí nebo strukturální relaxace¹.

Fyzikální stárnutí bývá nejčastěji popsáno čtyřparametrovým modelem Tool-Narayanawamy-Moynihan (TNM) (cit.²), který popisuje závislost fyzikálního stárnutí nejen na teplotě, ale také na struktuře materiálu. Struktura bývá nejčastěji popsána pomocí fiktivní teploty T_b , kterou lze snadno určit postupem dle Moynihana². Informace o průběhu fyzikálního stárnutí se odráží v hodnotách parametrů TNM modelu. Parametry lze získat přímým fitováním experimentálních dat a nebo jejich vhodnou úpravou – pro fitování je vhodnější určit některý z parametrů nezávislou metodou a numericky dohledat zbývající 3 parametry.

V případě fyzikálního stárnutí studovaného pomocí kalorimetrie se proces odráží v ohřevu vzorku v oblasti skelné transformace po předchozím chlazení a nebo temperaci pod T_g . Nejrychlejším typem experimentu je pouze cyklus ohřevu a chlazení, který hlavně umožňuje nezávisle určit hodnotu TNM parametru^{3,4} zdánlivé aktivační energie Δh^* .

Fyzikální stárnutí skla As_2Se_3 bylo studováno pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC) Pyris 1 metodou cyklů chlazení a následného ohřevu vzorku. Studium bylo zaměřeno na sledování vlivu typu vzorku na získaná experimentální data a na určení parametru Δh^* TNM modelu.

Tato práce vznikla za podpory projektu MŠMT ČR MSM0021627501.

LITERATURA

1. Kovacs A. J.: Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3, 394 (1963).
2. Moynihan C. T., Easteal A. J., DeBolt M. A., Tucker J.: J. Am. Ceram. Soc. 59, 12 (1976).
3. Hodge J. M.: J. Non-Cryst. Solids 169, 211 (1994).
4. Hutchinson J. M., Ruddy M.: J. Polym. Sci., B 26, 2341 (1988).

11P-07

STUDIUM NUKLEAČNÍCH ČINIDEL
PRO POTLAČENÍ PODCHLAZENÍ
V HEXAHYDRÁTU DUSIČNANU HOŘEČNATÉMLUCIE ORAVOVÁ, PAVLA HONCOVÁ a VERONIKA
PODZEMNÁ*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice
pavla.honcova@upce.cz*

Anorganické látky se řadí mezi jedny z nejdůležitějších materiálů uplatňujících se při akumulaci tepla na základě svého latentního tepla. K akumulaci tepla dochází při tání pevné látky (popř. ohřevu pevné látky či taveniny) a teplo je zpětně uvolňováno během chlazení, kdy látka začne krystalizovat. Množství celkového naakumulovaného tepla do látky je vypočteno ze znalosti tepelné kapacity a entalpie tání dané látky, viz rovnice (1),

$$Q = m \left[\int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{tání}}} c_{\text{ps}}(T) dT + \Delta_{\text{tání}} H + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{kon}}} c_{\text{pl}}(T) dT \right] \quad (1)$$

kde m je hmotnost látky [g], c_{ps} je tepelná kapacita látky v pevném stavu [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$], c_{pl} je tepelná kapacita látky v kapalném stavu [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$] a $\Delta_{\text{tání}} H$ je změna entalpie tání [Jg^{-1}].

Základní požadavky na látky, které se využívají pro akumulaci tepla, jsou vhodná teplota fázové změny a vyšší hodnota entalpie tání. Nicméně tyto podmínky nejsou vždy dostačující pro všechny aplikace a je nezbytné přihlídnout i na další požadavky jako např. vyšší hodnota tepelné kapacity a tepelné vodivosti. Z hlediska praktického použití by látky měly být stabilní během teplotního cyklického zatížení bez výskytu nežádoucích efektů jako je např. podchlazení¹.

Vzhledem k náchylnosti taveniny dusičnanu hořečnatého hexahydrátu k podchlazení, kdy teplota krystalizace látky je až o 30 °C nižší než teplota tání, byla látka testována se třemi nukleačními činidly, a to kaolinitem, uhličitánem vápenatý a oxidem hořečnatým². Směs látky a nukleačního činidla byla testována během 50 teplotních cyklů. Měření bylo provedeno na DSC Pyris 1 (Perkin-Elmer, USA). V rámci měření byla stanovena teplota krystalizace a teplota tání a sledováno, zda-li působením nukleačního činidla dochází k potlačení podchlazení látky. Dále byly z teplotních cyklů vyhodnoceny entalpie tání a entalpie krystalizace pro odhadnutí zda během teplotního namáhání nedochází k degradaci materiálu.

Tato práce vznikla za podpory projektu MŠMT ČR MSM0021627501.

LITERATURA

1. Mehling H., Cabeza L. F.: *Heat and Cold Storage with PCM*. Springer, 2008.
2. Lane G. A.: *Sol. Energ. Mat. Sol.*, C 27, 135 (1992).

11P-08

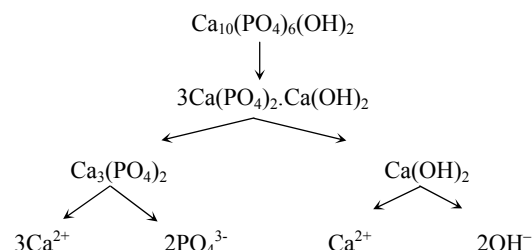
TERMOCHEMICKÁ STUDIE HYDROXYAPATITU

ANNA KOHUTOVÁ, LADISLAV SVOBODA
a VERONIKA PODZEMNÁ*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice
anna.kohutova@student.upce.cz*

Fosforečnany vápenaté jsou již řadu let předmětem výzkumů z hlediska svého zastoupení v živých organismech. Velmi úspěšnou oblastí je příprava a vývoj různých kompozitů, v nichž jsou tyto sloučeniny přítomny společně s titánem, keramikou či sklem, a které nacházejí uplatnění ve stomatologii, neurochirurgii a ortopedii^{1,2}. Bioaktivní vrstva kompozitu reaguje s tělní tekutinou, kde na povrchu implantátu dochází k tvorbě hydroxyapatitu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), díky němuž dochází k přizpůsobení cizího implantátu okolním prostředím a vzniku pevných vazeb s živou kostní tkání. Dalším příkladem výskytu vápenatých fosforečnanů v organismu je tvorba tzv. urolitiáz při onemocnění močového systému, což jsou pevné konkrementy, které vznikají během složitých a zatím ne zcela prostudovaných procesů.

Struktura, vlastnosti a způsoby syntéz většiny fosforečnanů jsou dobře známy, ale doposud bylo vypracováno relativně málo termodynamických studií věnovaných těmto sloučeninám a jejich entalpická data jsou vzácná. V příspěvku je prezentován způsob určení experimentální entalpie vzniku hydroxyapatitu.

Entalpie vzniku hydroxyapatitu ΔH_f byla určena pro teploty 25, 37 a 45 °C pomocí reakčního zdvojeného isoperibolického kalorimetru. K určení ΔH_f bylo navrženo následující schéma aditivních rovnic:



Výsledná entalpie byla stanovena pomocí rozpouštěcích reakcí jednotlivých složek ve vhodném rozpouštědle bez vzájemného ovlivnění a reakcí pro zohlednění vazby $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v hydroxyapatitu. Tepelné efekty dějů byly vyhodnoceny z časových závislostí teploty. Uvolněné teplo bylo přímo úměrné rozpuštěnému podílu dané komponenty.

Tato práce byla finančně podpořena z prostředků výzkumného záměru č. MSM 0021627501.

LITERATURA

1. Ito A., Onuma K., v knize: *Crystal Growth Technology*, kap. 16, s. 525. William Andrew Publishing, England 2003.
2. Chen Z. F., Darvell B. W., Leung V. W. H.: *Arch. Oral Biol.* 49, 359 (2004).

11P-09

STUDIUM NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE As_2Se_3 POMOCÍ TERMOMECHANICKÉ ANALÝZYZUZANA ZMRHALOVÁ*, JIŘÍ MÁLEK a PAVLA HONCOVÁ*Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
z.zmrhal@centrum.cz*

Sklovitý selenid arsenitý patří mezi velmi významné zástupce binárních chalkogenidových skel. Chalkogenidová skla mají velký technický význam, zejména v IČ optice a optoelektronice. Pro charakterizaci a možné použití amorfních chalkogenidů má zásadní význam i znalost jejich termických vlastností, případně kinetiky krystalizace těchto látek. Běžně používanou metodou ke studiu krystalizačního procesu je diferenciální termická analýza (DTA) nebo diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Další metodou, kterou lze využít pro získání kinetické informací je termomechanická analýza (TMA)¹. Tato metoda se ukázala být vhodnou zejména v případech velmi pomalých krystalizačních dějů, kdy změna tepelného toku za časovou jednotku je menší nebo srovnatelná s limitní citlivostí DTA či DSC přístrojů.

Studium krystalizace pomocí TMA je založeno na viskozitním chování sklotvorných podchlazených tavenin. Během neizotermního měření se sleduje změna výšky vzorku v závislosti na teplotě. S rostoucí teplotou klesá viskozita materiálu, a tím dochází k roztékání vzorku spojeného s poklesem jeho výšky. Vlivem tvorby a růstu krystalů dojde k zastavení roztékání vzorku a tím i zastavení poklesu jeho výšky.

Měření krystalizace As_2Se_3 pomocí TMA bylo provedeno za neizotermních podmínek pro vzorky o původní výšce 1 a 2 mm. Z teplotní závislosti výšky vzorku byla pro různé rychlosti ohřevu určena teplota počátku T_{in} a teplota konce T_{fin} viskózního toku. Ze stanovených teplot T_{fin} byla pomocí Kissingerovy metody určena aktivační energie krystalizačního procesu $E_A = 171 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro vzorek o výšce 1 mm resp. $E_A = 170 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro vzorek o výšce 2 mm. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotou aktivační energie $E_G = 154 \text{ kJ mol}^{-1}$ získanou přímým sledováním růstu krystalů pomocí mikroskopických metod publikovanou Hendersonem a Astem².

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 104/08/1021.

LITERATURA

1. Málek J., Zmrhalová Z., Barták J., Honcová P.: *Thermochim. Acta*, odesláno.
2. Henderson D. W., Ast D. G.: *J. Non-Cryst. Solids* 64, 43 (1984).

11P-10

EFFECT OF DEACIDIFICATION PROCESSES ON THE LIFETIME OF HISTORICAL NEWSPAPER USING THERMOANALYTICAL METHODS

ANDRÁS PELLER, KATARÍNA VIZÁROVÁ, and PETER ŠIMON*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
andras.peller@stuba.sk*

Paper information carriers represent a very important part of cultural heritage. Hence, development of the methods for paper stabilization is of vital importance. Paper ageing is a very complex process predetermined not only by the paper structure but also by other factors, among them by the acidity of paper. This is the reason why the deacidification methods play leading role in the paper stabilization and in the providing of sufficient alkaline reserve¹.

In this work, the influence of deacidification processes „Papersave“ and „Neschen“ and the degradation dose, on the historical newspaper is studied by assessing the oxidation induction times of the paper. The kinetic analysis of the reactions exhibiting the induction period² enables to assess the lifetime of organic materials. An advantage of the method is that it is not necessary to know the mechanism of oxidation processes, only the oxidation onset temperatures should be determined from the thermoanalytical DTA records³.

The measurements were carried out using the simultaneous thermoanalyzer (DTA/TG) Shimadzu DTG-60. The purge gas, forming the reaction atmosphere, was air. Oxidation onset temperatures were measured for the heating rates of 1, 3, 5, 7, 10, 15 K min⁻¹. The dependence of oxidation onset temperature on the heating rate was treated by using an isoconversional method based on non-Arrhenian temperature function. The kinetic parameters describing the kinetics of the processes occurring during the induction period have been obtained for each sample. Finally, making use of the kinetic parameters obtained, the oxidation induction time was assessed for the temperature of 23 °C.

The results of the paper lifetime assessment lead to some interesting conclusions: (i) both methods, „Papersave“ and „Neschen“, decrease the lifetime of unaged pristine newspaper, (ii) the stability of aged paper treated by the both methods increases where the method „Papersave“ appeared more efficient⁴.

This study was financially supported by the Slovak Scientific Grant Agency, grant No. VEGA 1/0660/09.

LITERATURA

1. Kirschnerová S.: *Ph.D. Thesis*, Slovak University of Technology, Bratislava 2009.
2. Šimon P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 84, 263 (2006).
3. Šimon P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, 709 (2007).
4. Peller A.: *Diploma thesis*. Slovak University of Technology, Bratislava 2009.

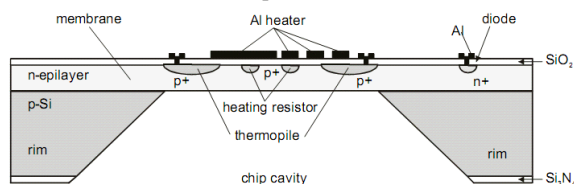
11P-11

POROVNÁNÍ CITLIVOSTI RŮZNÝCH ČIPŮ TYPU NCM-9924

VERONIKA PODZEMNÁ* a LADISLAV SVOBODA

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Katedra anorganické technologie, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice
veronika.podzemna@student.upce.cz

V práci jsou diskutovány základní aspekty měření na vsádkovém typu IC-kalorimetru s čipem NCM-9924. V posledních letech došlo ke značnému pokroku v oblasti kalorimetrických měření. Rozvoj mikrosystémových technologií a integrovaných obvodů (IC) umožnil vznik nové řady kalorimetrických zařízení obecně nazývaných jako mikrokolorimetry, jejichž základním rysem je miniaturizovaná konstrukce. IC-kalorimetry jsou navrženy na bázi mikro-čipu s integrovanými termočlánky a ohřivači, jeho uspořádání je znázorněno na obrázku 1. Podle typu mikro-čipu a konstrukce kalorimetru se liší i jejich aplikační možnosti, které lze využít jak při měření směšovací a zředovací entalpií, tak při studiu různých typů chemických reakcí, např. srážecích či enzymatických. V příspěvku je věnována pozornost hlavní měřicí jednotce IC-kalorimetru – čipu NCM-9924. Tento typ mikro-čipu se používá převážně pro měření malých množství kapalných vzorků^{1,2}. Hlavním parametrem vypořádajícím o kvalitě čipu je jeho citlivost³. Jedinečnost každého čipu je jedním z mnoha aspektů ovlivňujících měření. Každý čip je označen šarží a číslem exempláře⁴.

Obr. 1. Čip NCM-9924⁵

Příspěvek je zaměřen na porovnání citlivosti různých exemplářů čipů stejné šarže. Porovnání se provádělo pomocí elektrické kalibrace suchých čipů a čipů se zatížením membrány 8 µl vody. Bylo zřejmé, že suché čipy vykazují největší citlivost, zatížení membrány daným množstvím vody její citlivost snižuje. Rozdíly v citlivosti jednotlivých exemplářů dokazují, že každý čip je jedinečný a je tedy nutné vždy zjišťovat jeho aktuální citlivost.

Tato práce byla finančně podpořena z prostředků výzkumného záměru č. MSM 0021627501.

LITERATURA

1. Winter W., Höhne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 403, 43 (2003).
2. Lerchner J., Wolf G., Auguet C., Torra V.: *Thermochim. Acta* 382, 65 (2002).
3. Podzemná V., Kourková L., Svoboda L., Honcová P., Kohutová A.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 15, 137 (2009).
4. Van Herwaarden A. W.: *Nano-calorimetry* [on-line];

poslední aktualizace 1.3.2010 [cit. 17.3.2010]; dostupný z www.xensor.nl/pdf/files/sheets/nanoliq.pdf.

5. Xensor Integration, *Nano calorimeters for liquid* [on-line]; poslední aktualizace 8.3.2010 [cit. 17.3.2010]; dostupný z <http://www.xensor.nl/pdf/files/sheets/nanoliq.pdf>

11P-12

VYUŽITÍ DTA PRO SYNTÉZU $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_{1,95}$

LUCIE STRNADLOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MICHAL VONDŘÁŠEK

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice
lucie.strnadlova@upce.cz

Keramické pigmenty jsou ve své podstatě tuhými roztoky. Základem těchto pigmentů je hostitelská mřížka výchozí sloučeniny, do které jsou v průběhu syntézy včleňovány ionty chromoforu, tj. barvicí komponenty, jejichž zabudovávání je úzce spojeno s tvorbou různých defektů v krystalické mřížce¹.

Studovaný pigment je založen na včleňování iontů zirkonia a bismutu do hostitelské mřížky CeO_2 , která je fluoritového typu. Zabudovávání Zr^{4+} iontů do mřížky způsobuje vnitřní napětí, což má vliv na valenční pás O_{2p} . Koexistence Bi^{3+} iontů v mřížce $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ navíc zvyšuje absorpci v oblasti viditelného světla vytvořením hybridního orbitalu Bi_{6s} a O_{2p} . Mechanismus zabarvení pigmentů na bázi polovodivého CeO_2 spočívá v posunu pásu od O_{2p} ke Ce_{4f} . Tvorba tuhého roztoku může modifikovat vzdálenost mezi valenčním pásem O_{2p} a vodivostním pásem Ce_{4f} , a právě míra vzdálenosti mezi těmito dvěma pásy určuje výsledné zabarvení pigmentu².

Pigment byl připraven klasickou keramickou metodou, tj. reakcí v tuhé fázi a kalcinován při různých teplotách: 1050, 1100, 1150, 1200 °C.

Pro stanovení optimálního teplotního rozsahu pro syntézu daného pigmentu byla homogenní výchozí směs podrobena termické analýze. Pro měření byl použit přístroj STA 449/C/6/F Jupiter (Netzsch, SRN), který umožňuje simultánní měření TG a DTA a lze ho používat pro měření v teplotním rozsahu od pokojové teploty až do 1650 °C. Studovaný vzorek byl proměřen v teplotním intervalu 20–1400 °C. Rychlost ohřevu byla 10 °C min⁻¹ a vlastní měření probíhalo ve vzduchové atmosféře. Jako standard byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cit.³).

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR č. 104/08/0289 a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

LITERATURA

1. Šulcová P., Trojan M.: *Dyes Pigments* 37, 65 (1998).
2. Masui T., Furukawa S., Imanaka N.: *Chem. Lett.* 35, 1032 (2006).
3. Šulcová P., Trojan M.: *J. Therm. Anal. Cal.* 91, 805 (2008).

11P-13

CRYSTALLIZATION KINETICS OF $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ GLASSES**ROMAN SVOBODA** and **JIRÍ MÁLEK**

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
 roman.svoboda@upce.cz

Selenium based chalcogenide glasses have gained much importance in the last few decades due to their numerous potential applications. From the technological perspective, pure glassy Se has considerable shortcomings (short lifetime, low sensitivity and thermal instability) and certain additives are commonly used to overcome these limitations. It has been pointed out that Te-Se alloys exhibit some advantages in comparison with pure amorphous Se, i.e. greater hardness, higher conductivity and photosensitivity, higher crystallization temperature and lower ageing effects^{1–3}.

Objective of this work was to describe and compare the crystallization kinetics of chosen compositions ($x = 0.1, 0.2$ and 0.3) in the $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ glassy system. The crystallization kinetics of the prepared glasses was studied by differential scanning calorimetry technique under non-isothermal conditions for heating rates $0.5\text{--}30\text{ K min}^{-1}$. In order to study the influence of particle size on the crystallization process, several powder fractions were prepared for each studied glass. Full kinetic analysis (i.e. determination of the activation energy of the crystallization process, suggestion of an appropriate kinetic model, and determination of the pre-exponential kinetic factor) was done for all measured samples. The experimental data were interpreted in terms of the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) nucleation-growth model^{4–6}.

This work has been supported by the Czech Science Foundation under grant No: 104/08/1021.

REFERENCES

1. Bureau B., Danto S., Ma H. L., Boussard-Plédel C., Zhang X. H., Lucas J.: *Solid State Sci.* 10, 427 (2008).
2. Shukla R. K., Swarup S., Kumar A., Nigam A. N.: *Phys. Stat. Sol.* 115, K105 (1989).
3. Yang H., Wang W., Min S.: *J. Non-Cryst. Sol.* 80, 503 (1986).
4. Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 7, 1103 (1939).
5. Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 8, 212 (1940).
6. Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 9, 177 (1941).

11P-14

PHENOMENOLOGICAL DESCRIPTION OF STRUCTURAL RELAXATION FOR NON-CRYSTALLINE MATERIALS

ROMAN SVOBODA, **PAVLA HONCOVÁ**, and **JIRÍ MÁLEK**

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
 roman.svoboda@upce.cz

The introduced work deals with structural relaxation of non-crystalline materials. The materials investigated within the framework of this research were the amorphous selenium, Ge_2Se_9 , As_2Se_9 , and polyvinyl acetate. These materials were chosen due to their similar polymeric nature and also for being typical representatives of the respective groups of materials. Two types of relaxation – volume and enthalpy – were studied by using mercury dilatometry and differential scanning calorimetry. The relaxation of the studied materials was described on the basis of the Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)^{1–3} and Adam-Gibbs-Scherer (AGS)^{4–6} models.

The main objective of this work was to describe and compare the volume and enthalpy relaxation of glassy Se, Ge_2Se_9 , As_2Se_9 and PVAc. It was found that in case of all these materials the apparent activation energy of the relaxation process Δh^* was similar for both, volume and enthalpy relaxation. Moreover, the value of Δh^* was found to be close to the activation energy of viscous flow E_η determined in the glass transition area. Approximate relations between the volumetric and enthalpic as well as between the TNM and AGS model parameters were determined and hold for all the studied materials.

Second objective of this research was to review and compare the results of non-fitting methods of the TNM parameters estimation with the results obtained from curve-fitting. Four non-fitting methods were tested – the inflectional analysis, the peak-shift method and the estimation of Δh^* from classic and intrinsic cycles. A good agreement between the estimates and curve-fitting results was obtained for all studied materials; the only exception was the Δh^* evaluation from classic cycles which provided an inconsistently high value compared to that from curve-fitting.

This work has been supported by the Czech Science Foundation under grant No: 106/10/P035.

REFERENCES

1. Tool A. Q.: *J. Am. Ceram. Soc.* 29, 240 (1946).
2. Narayanaswamy O. S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 491 (1971).
3. Moynihan C. T., Easteal A. J., DeBolt M. A., Tucker J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 12 (1976).
4. Adam G., Gibbs J. H.: *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965).
5. Scherer G. W.: *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 374 (1986).
6. Hodge I. M.: *Macromolecules* 19, 936 (1986).

11P-15

SYNTEZA A STUDIUM SLOUČENINY PrFeO_3 VERONIKA BLOVSKÁ, PETRA ŠULCOVÁ* a JANA LUXOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
 petra.sulcova@upce.cz

Výzkum pracoviště je zaměřen na přípravu pigmentů, které nacházejí své uplatnění nejen při vybarvování různých povrchů. Mezi takové sloučeniny se řadí perovskity s obecným vzorcem ABO_3 , které představují zajímavou skupinu sloučenin především z hlediska řady substitučních možností.

Pozornost byla věnována syntéze pigmentu PrFeO_3 , kdy byl studován především vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti uvedeného sloučeniny, kdy pigment byl syntetizován klasickým suchým způsobem z výchozích oxidů (Pr_2O_3 a Fe_2O_3), které byly smíchány v odpovídajícím poměru. Připravené reakční směsi byly kalcinovány v peci při teplotách 1000, 1100 a 1200 °C, kdy doba výdrže byla 2 hodiny.

Vzorky byly aplikovány do organického pojiva a u těchto aplikací byly hodnoceny koloristické vlastnosti, dále u práškových pigmentů byla měřena velikost jejich částic a bylo ověřováno také fázové složení připravených sloučenin.

Bylo prokázáno, že u pigmentů dochází s rostoucí teplotou výpalu ke zvyšování příspěvku žlutého i červeného odstínu v konečné barvě pigmentů, která je čokoládově hnědá. Stejný trend je patrný také u sytosti, která je nejvyšší při teplotě výpalu 1200 °C. S rostoucí teplotou kalcinace došlo k postupnému zvyšování střední velikosti částic, která se pohybuje v intervalu cca 3 až 4,5 μm .

Výsledky rentgenové difrakční analýzy potvrdily, že připravené pigmenty jsou při obou teplotách výpalu (1000 a 1100 °C) třífázové, kdy vedle PrFeO_3 byly vždy přítomné ještě zbytky výchozích oxidů Pr_2O_3 a Fe_2O_3 , přičemž při vyšší teplotě výpalu byl obsah těchto volných oxidů nižší.

K ověření teploty výpalu pro syntézu uvedeného typu sloučeniny byly také využity metody termické analýzy, konkrétně simultánní měření TG-DTA. Ze záznamu měření reakční směsi pro syntézu pigmentu PrFeO_3 vyplynulo, že se na DTA křivce objevuje řada endotermních efektů, které souvisí se změnami ve výchozím oxidu praseodymu Pr_2O_3 , který je ve skutečnosti směsným oxidem $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$. Exotermní efekt s maximem při 995 °C pak odpovídá vzniku sloučeniny PrFeO_3 , což potvrdila také rentgenová difrakční analýza. Poslední endotermní efekt na DTA křivce reakční směsi pro syntézu sloučeniny PrFeO_3 již souvisí s částečnou redukcí iontů trojmocného železa.

Z výsledků je tedy zřejmé, že teplota výpalu 1200 °C je maximálně použitelná, neboť následné změny oxidačního stavu železa budou způsobovat výrazné změny v barevném odstínu této sloučeniny, což je nežádoucí z koloristického hlediska.

Tato práce je podporována projektem GA ČR (č. 104/08/0289) a IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

11P-16

CHARAKTERIZÁCIA CELULÓZY A NIEKTORÝCH JEJ DERIVÁTOV TERMICKOU ANALÝZOU A FT-IR

JOZEF TURJAN^a, MILAN DRÁBIK^b a PETER CAPEK^a

^a Chemický ústav, Centrum pre Glykomiku, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, ^b Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava
 chemtur@savba.sk

Rastlinné polysacharidy tvoria jednu z najrozšírenejších organických látok na našej planéte. Predstavujú heterogénnu skupinu prírodných makromolekúl rozdielneho zloženia z hľadiska monosacharidového zastúpenia, typu a konfigurácie väzieb, molekulovej hmotnosti a z toho vyplývajúcich aj rozdielných fyzikálno-chemických vlastností. Z polysacharidov má nezastupiteľné miesto celulóza, ako výstúžny komponent rastlinných bunkových stien a je aj najrozšírenejším prírodným karbohydrátovým polymérom. Celulóza ako surovina zohráva rozhodujúcu úlohu v mnohých technických priemyselných odvetviach (textilná a papierenská) a má preto obrovský význam v spoločenskej praxi. Keďže celulóza je kvôli svojej lineárnej štruktúre a usporiadaniu polymérnych reťazcov nerozpustná vo všetkých rozpúšťadlách, nedá sa bez derivatizácie charakterizovať dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. S pomedzi jej derivátov najmä karboxymetyl derivát (CMC) má spolu so škrobom široké uplatnenie v potravinárstve^{1,2}. Je zatiaľ jedným z polysacharidov využívaným v detergentoch. Jeho identifikácia v nich je však neľahký problém. Preto vhodnými technikami na identifikáciu CMC v detergentoch môže byť infračervená spektrometria (FT-IR) ako nedeštruktívna metóda a termická analýza (TA), ktorá je však založená na postupnom rozklade polymérnych ako i monomérnych jednotiek a je charakteristická pre daný derivát polysacharidu.

Účelom tejto práce je získanie informácií o profile termických dekompozícií celulózy aj jej carboxymetylovaného derivátu (CMC) popr. iných derivátov akým sú sulfátovaný (SC), metylhydroxymetylovaný (MHEC) derivát a hybridné sulfátované deriváty S-CMC a S-MHEC za účelom ich možnej identifikácie v rôznych priemyselných kompozitoch. Termogravimetrické štúdiá celulózy a jej rôznych derivátov ukázali charakteristické degradačné profily individuálnych derivátov líšiacich sa v termickej stabilite. Tieto profily a ich rozdiely budú diskutované s dôrazom na vplyv substitúcie na termickú stabilitu derivátov celulózy. Ďalej bude diskutovaný efekt funkčných skupín na rozdielnosti ich FT-IR spektrier.

Práca bola financovaná agentúrami VEGA, grant č. 2/0155/08, 2/0055/08 a APVV, grant č. 0030-08.

LITERATÚRA

1. Britto D., Assis O. B. G.: Thermochim. Acta 494, 115 (2009).
2. Capek P., Drábik M., Turjan J.: J. Therm. Anal. Cal. 99, 667 (2009).