

# Einsatz von Phasenwechselmaterialien im Hochtemperaturbereich

**Dommel Daniela\***, Sandra Arroyave, Andreas Krieger, Lars Komogowski,  
**Clemens Schmetterer, Patrick J. Masset**

Fraunhofer UMSICHT, An der Maxhütte 1, D-92237 Sulzbach-Rosenberg, 09661/908-475.,  
[daniela.dommel@umsicht.fraunhofer.de](mailto:daniela.dommel@umsicht.fraunhofer.de), <http://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/>

**Kurzfassung:** Der weltweit stetig steigende Energiebedarf erfordert einen zunehmenden Ausbau der regenerativen Energien um die Sicherung einer stabilen Energieversorgung zu gewährleisten. Da regenerative Energien meteorologischen Faktoren unterliegen, müssen verschiedene Lösungskonzepte zum Ausgleich von Energieerzeugung und –verbrauch angewendet werden. Energiespeicher ermöglichen es, Energie flexibel zum Ausgleich von zeitlichen (meteorologisch abhängigen) Lastspitzen und Lastschwankungen zu speichern. Hierbei können bei sonnen- oder windreichen Zeiten Lastspitzen abgenommen, gespeichert und bedarfsgerecht ins Netz eingespeist werden. Neben den derzeit verfügbaren Technologien wie z. B. Pumpspeicherkraftwerke, Kondensatoren oder Batterien, kann Überschussstrom in Form von Wärme in Hochtemperaturspeichern gesichert werden. Der Einsatz von Phasenwechselmaterialien (PCM) in Wärmespeichern bietet die Möglichkeit Wärme zu speichern. Hierbei ist die Dauer der Speicherung von Phasenwechselmaterial abhängig und kann bis zu mehrere Wochen betragen. PCM besitzen heutzutage ein breites Anwendungsfeld, vom Einsatz in Baustoffen über Latentwärmespeicher bis zur Verwendung als Funktionsmaterial in Kleidung. Während des Phasenwechsels wird Energie in Form von Schmelzwärme gespeichert. Als Phasenwechsel werden Schmelzpunkte von Reinstoffen oder z.B. eutektische Mischungen verwendet. Beim Aufheizen wird Energie vom PCM praktisch isotherm aufgenommen und als Latentwärme (Schmelzwärme) gespeichert. Beim Abkühlen findet der umgekehrte Vorgang statt – hier wird Energie ebenso praktisch isotherm zur Nutzung freigesetzt. Wärmespeicher können eine breite Anwendung in Gebieten der Fertigung mit einem hohen Wärmebedarf finden. Hierzu zählen unter anderem die Branchen der chemischen Industrie, Metallverarbeitung, Herstellung von Glas oder Zementindustrie. In diesem Beitrag werden aktuelle Entwicklungen im Bereich der Wärmespeichermaterialien gezeigt, deren Anforderungen erläutert und die materialwissenschaftlichen Fragestellungen sowie deren Lösungen diskutiert. PCM und deren Verkapselung müssen verschiedenen Parametern standhalten und bedarfsgerechte Eigenschaften erfüllen. Das PCM muss neben einer hohen Korrosion- und Langzeitstabilität, einen geringen Unterkühlungseffekt, eine geringe Volumenänderung und eine hohe Energie bzw. Leistungsdichte besitzen. Hierzu ist eine geeignete Verkapselung zu wählen, welche das PCM stabilisiert und mechanischen, chemischen und thermischen Bedingungen standhält. Um diese Bedingungen zu erfüllen werden PCM zahlreichen Tests unterzogen, wie dem DSC-Verfahren (Differential Scanning Calorimetry), der DTA-Analyse (Differential Thermal Analysis) oder der T-History-Methode. Die Verkapselung wird neben Druckfestigkeits- und dynamischen Belastungstests auch Korrosionstests unterworfen. Anhand der Untersuchung kann eine Aussage über die Einsatzfähigkeit eines PCM und dessen Verkapselung in verschiedenen Anwendungsfeldern getroffen werden. Anhand spezifischer Untersuchungen von PCM in einem dafür konzipierten Messstand, besteht die Möglichkeit die Wärmeübertragung des PCM auf die Umgebung zu modellieren und somit nachzustellen. Hierbei werden die Wärmeübertragungsraten von Nitraten und Hydroxyden in einer metallischen Verkapselung näher betrachtet. Dies ermöglicht für eine spätere Verwendung, die Wärmeaufnahme bzw. Wärmeabgabe durch das PCM auf die Umgebung nachzubilden.

**Keywords:** Phasenwechselmaterialien, PCM, Latentwärme, Wärmespeicher, PCM-Tool

# 1 Einsatz von Phasenwechselmaterialien in Energiespeichern

## 1.1 Hintergründe

Das Erreichen von Klimaschutzziele, wie die Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Austauschs und die Begrenzung der Erderwärmung, bedingen auch Änderungen in der Energiebereitstellung. Dies wird durch die Umstellung auf erneuerbare Energieträger ermöglicht, durch effizientere Nutzung von Energie und Ausnutzung von Einsparungspotentialen [1,2].

Um den Einfluss meteorologischer Faktoren, regionaler Begrenzungen und Last- und Verbrauchsspitzen bei regenerativer Energiebereitstellung (Wind, Solar) auszugleichen sowie die Nutzung von Abwärme zeitlich entkoppelt von ihrer Entstehung zu ermöglichen, ist die Speicherung von Energie notwendig [3]. In Abhängigkeit der Energieform werden z. B. Pumpspeicherkraftwerken, (Super-)Kondensatoren oder Batterien und Hochtemperaturspeicher unterschieden.

Zur Nutzung der Abwärme aus industriellen Prozessen bieten sich Wärmespeicher mit hohen Speicherkapazitäten an, insbesondere unter Ausnutzung der latenten Wärme, die bei einem Phasenwechsel in einem Material, dem Phasenwechselmaterial (PCM), auftritt. Dieser Effekt erlaubt gegenüber der Speicherung über die spezifische Wärme alleine eine deutliche Erhöhung der Speicherdichte und die verlustarme Speicherung über einen definierten Zeitraum [4].

Viele Industriesektoren besitzen einen hohen Bedarf an Prozesswärme und somit Potential für den Einsatz eines Wärmespeichers (vgl. Abbildung-1). Zudem werden am Markt unterschiedliche Konzepte bereitgestellt, welche die effiziente Nutzung der Abwärme über einen Wärmespeicher ermöglichen. Hierzu zählen unter anderem Dampf-, ORC-, Kalina- und Stirling-Prozesse im Bereich der Strombereitstellung sowie Adsorptions- und Absorptionsanlagen im Bereich der Kältebereitstellung.

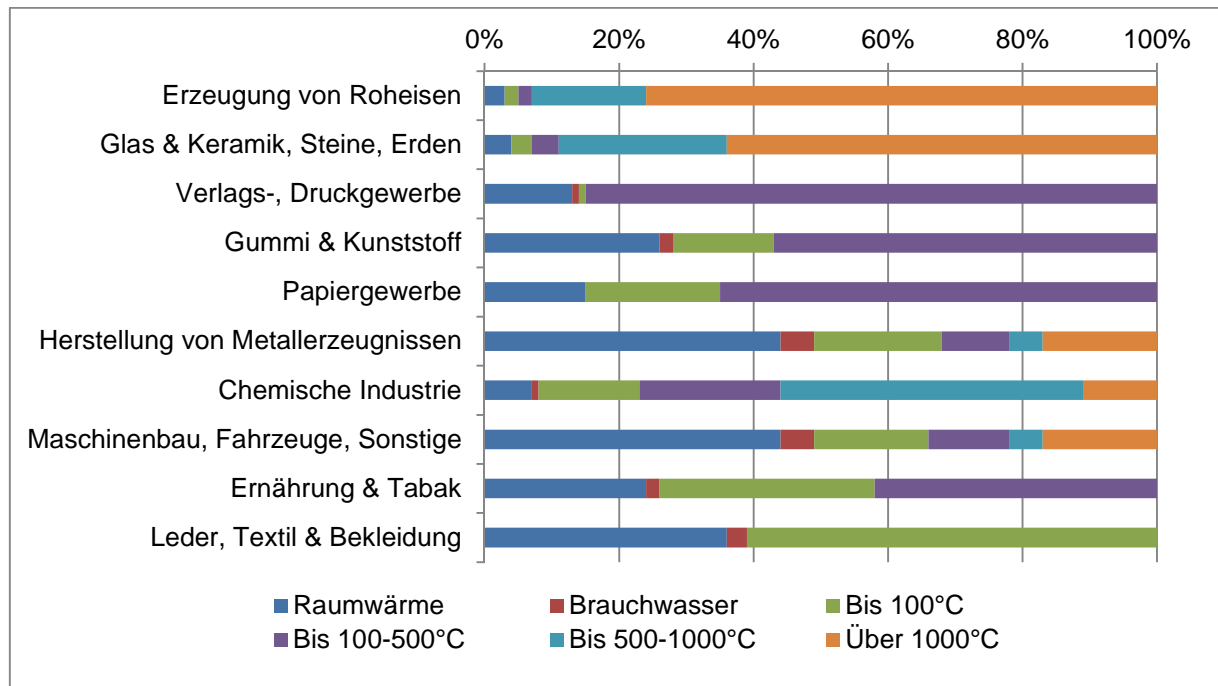


Abbildung-1: Übersicht des industriellen Wärmebedarfs in Deutschland [5]

Abwärme aus industriellen Prozessen tritt ebenso wie deren Bedarf in einem weiten Temperaturbereich auf. Für Einsatz und Auslegung eines Latentwärmespeichers (LWS) ist ein hohes wechselndes Ab-/Wärmenutzungspotential Voraussetzung. Dies tritt beispielsweise in der chemischen Industrie, in Gießereien, in der Metallverarbeitung sowie in der Glas- oder Zementindustrie auf.

Da der Arbeitspunkt von PCM über die Phasenwechseltemperatur definiert ist, besteht alleine schon aus diesem Grund kein universell einsetzbares Material. In der Literatur wurden Materialien aus verschiedenen Stoffklassen wie z. B. anorganische Salze, Zuckeralkohole, und Metalllegierungen gelistet. Die Materialien weisen verschiedene Eigenschaften u. a. Speicherkapazität (Phasenwechselenthalpie) und Phasenwechseltemperatur (Arbeitspunkt) auf. Anwendungen von PCM sind unter anderem der Einsatz in Baustoffen, LWS sowie die Verwendung als Funktionsmaterial zum Hitze- und Kälteschutz (z.B. Funktionsbekleidung) [6,7].

Um die Bandbreite an PCM und deren Eigenschaften übersichtlich zu erfassen, wurde ein Bewertungssystem entwickelt, das an eine umfangreiche Datenbank gekoppelt ist. Dieses System ermöglicht es, für eine bestimmte Speicherauslegung bzw. Wärmenutzung auf der Basis eines Kriterienkatalogs eine Vorauswahl von geeigneten PCM durchzuführen. Im vorliegenden Beitrag wird dieses Bewertungssystem erläutert, seine Implementierung in ein PCM-Tool gezeigt sowie seine Funktionsweise anhand der Auswahl eines PCM für einen Wärmespeicher im Temperaturbereich um 300 °C mit hoher Temperaturkonstanz demonstriert.

## 1.2 Funktionsweise und Charakteristika von Phasenwechselmaterialien

PCM speichern Energie sowohl als spezifische Wärme als auch als latente Wärme, welche einen Phasenwechsel in einem Material begleitet; wie z. B. die Schmelzwärme während des Schmelzvorganges (Phasenwechsel fest – flüssig). Diese Phasenwechsel erfolgen bei Reinstoffen, Verbindungen mit einem definierten Schmelzpunkt und eutektischen Mischungen isotherm, was bei der Anwendung als PCM eine praktisch isotherme Wärmeaufnahme und –abgabe erlaubt [6-10].

Wesentliche Merkmale eines PCM sind im Hinblick auf den Einsatz in LWS die Phasenwechseltemperatur, spezifische Phasenwechselenthalpie (J/kg bzw. J/m<sup>3</sup>) und das Vermögen zur quasi-isothermen Wärmeaufnahme bzw. -abgabe.

PCM lassen sich in unterschiedliche Materialklassen einordnen. Die wichtigsten PCM-Klassen sind neben Salzen, Paraffinen, Fettsäuren, Zuckeralkoholen, Salzhydraten und Metallen, auch eutektische Mischungen. Der Einsatz von organischen Phasenwechselmaterialien begrenzt sich auf eine Temperatur von 200 °C. In diesem Temperaturbereich erfolgt ein fokussierter Einsatz auf der Basis von Paraffinen und Salzhydraten. Gerade zu eutektischen Mischungen liegen in der Literatur noch unzureichende Daten vor. Durch die Erzeugung eines Verbundwerkstoffes bzw. -materials lassen sich die Materialeigenschaften eines PCM deutlich verbessern [4].

Zum Erhalt der strukturellen Stabilität (beispielsweise beim Schmelzen), zum Schutz des PCM vor möglichen korrosiven Medien in der Umgebungsatmosphäre und zur Verbesserung der Wärmeübertragung, muss eine Verkapselung des Materials erfolgen.

Das eingesetzte PCM und dessen Verkapselung müssen verschiedenen Parametern standhalten und bedarfsgerechte Eigenschaften erfüllen. Gemäß dem RAL-Gütezeichen 896 der Gütegemeinschaft PCM [4] muss das Material für den Einsatz als PCM neben einer hohen Korrosions- und Langzeitstabilität einen geringen Unterkühlungseffekt/Hystereseffekt, eine geringe Volumenänderung beim Phasenwechsel und eine hohe Energie- bzw. Leistungsdichte besitzen.

Hierzu ist eine geeignete Verkapselung zu wählen, welche das PCM stabilisiert und chemischen, mechanischen und thermischen Bedingungen standhält. Zudem ist eine gute Wärmeleitfähigkeit notwendig.

## 2 Umsetzung in das PCM-Tool

Im Rahmen einer intensiven Literaturrecherche wurden bereits verwendete und potentiell einsetzbare PCM ermittelt. Die aufgebaute Datenbank umfasst PCM in einem Temperaturbereich von 120 °C bis 850 °C. Dieses Tool verschafft einen Überblick über die in der Literatur untersuchten PCM basierend auf unterschiedlichen Parametern.

Zu Beginn wurde eine Unterteilung der Materialien in die jeweiligen Klassen auf Basis der grundlegenden Literaturrecherche durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass für diesen Temperaturbereich die häufigsten Materialien anorganische Salze, Kohlenwasserstoffe, Zucker, Zuckeralkohole, eutektische Mischungen von anorganischen Salzen, Hydroxid-Mischungen und Metalllegierungen sind.

Innerhalb jeder dieser Klassen wurde separat nach geeigneten PCM gesucht, welche anhand ihrer thermophysikalischen Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Schmelzwärme, spezifische Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit sowie bezüglich ihrer technischen Eigenschaften wie der prozentualen Volumenänderung zwischen festem und flüssigen Zustand, Phasentrennung und der Unterkühlung während der Phasenänderung quantifiziert wurden. Darüber hinaus erfolgte ebenfalls eine Überprüfung der Kompatibilität mit anderen Materialien und Anwendungen, in Bezug auf eine geeignete Verkapselung für das PCM und dessen gegenwärtiger Verwendung in verschiedenen Einsatzgebieten.

Nach Einpflegen der Datensätze in die Datenbank wurden die Daten erneut mit anderen Literaturquellen, wie z. B. dem CRC Handbook [11] kontrolliert um weitere Informationen über das physikalisch-chemische Verhalten sowie über den Siedepunkt, Zersetzungstemperatur, Dichte und Sublimation zu erhalten. Anhand von Sicherheitsdatenblättern, sowie der Datenbank Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (GESTIS, <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/index.jsp>), konnten die Gefahrenhinweise der jeweiligen Materialien ermittelt werden. Ebenso wurden die Preise der Materialien bei bekannten Anbietern in der Datenbank berücksichtigt. Es konnten innerhalb dieser Analyse die günstigsten Angebote in Bezug auf Qualität und Mindestanforderung an Reinheit ermittelt werden. Der Fokus soll auf kommerzielle Materialien, welche eine hohe Angebotsmenge und einen niedrigen Preis besitzen, gelegt werden.

Die Materialien wurden mit Hilfe der Bewertungsmethode der Nutzwertanalyse auf Grundlage der physikalischen, chemischen, technischen, wirtschaftlichen und gefahrstofflichen Eigenschaften für die Anwendung als LWS untersucht. Hierzu werden die genannten Eigenschaften als Leitkriterien bezeichnet und in konkretere Unterkriterien unterteilt. Die nachfolgende Bewertung findet in insgesamt drei Ebenen statt. Die erste Ebene bildet ein paarweiser Vergleich der Leitkriterien untereinander, welcher in einer prozentualen Teilgewichtung mündet. Für die zweite Ebene werden die festgelegten, konkreteren Unterkriterien in Ausschluss- und Bewertungskriterien unterschieden, wobei bei Auftreten eines Ausschlusskriteriums ein Material komplett für die Anwendung als LWS ausgeschlossen wird. Der Vergleich findet hier wiederum paarweise statt und ergibt für jedes Bewertungskriterium eine Teilgewichtung. Diese Teilgewichtung der Bewertungskriterien wird mit der vorher ermittelten Teilgewichtung der Leitkriterien multipliziert und ergibt schließlich die für die Nutzwertanalyse notwendige Gesamtgewichtung jedes einzelnen Kriteriums.

Für die Bewertung der Eigenschaften der Materialien werden nun die in der Datenbank ermittelten Stoffwerte mit Hilfe der Gesamtgewichtungen bewertet. Hierfür muss zwischen qualitativen und quantitativen Stoffeigenschaften unterschieden werden.

Die quantitativen Stoffeigenschaften werden dabei in zehn gleichgroße Intervalle eingeteilt, wobei der jeweils höchste in der Datenbank auftretende Wert die Bewertung 10 erhält und somit die gesamte Kriteriengewichtung erhält.

Die qualitativen Stoffeigenschaften hingegen können lediglich als zutreffend oder nicht zutreffend bewertet werden und erhalten demnach entweder keine oder alle Prozentpunkte der Kriteriengewichtung. Die Summe aller gewichteten Stoffeigenschaften ergibt folglich eine Gesamtbewertungszahl in Prozentpunkten, wobei 100 % die höchstmögliche Bewertung ergibt [12, 13].

Durch das Auflisten der Materialien, sortiert nach deren Gesamtpunktzahl, entsteht eine Rangfolge der Materialien. Anhand der Rangfolge können Materialien, in Abhängigkeit des Temperaturbereiches, für den Einsatz in Latentwärmespeichern ermittelt werden. Anschließend erfolgte eine Gruppierung der Materialien in folgende vier Temperaturbereiche:

- Temperaturbereich I: 120 bis 250 °C
- Temperaturbereich II: 250 bis 450 °C
- Temperaturbereich III: 450 bis 650 °C
- Temperaturbereich IV: 650 bis 850 °C

Von einer vollständigen Darstellung des Kriterienkataloges sowie dem Bewertungssystem innerhalb dem PCM-Tool wird innerhalb dieser Publikation auf Grund der großen Datenmenge, verzichtet. Im Folgenden sind die durch die Datenbank ermittelten Materialien als Kennzahlen ersichtlich.

**Tabelle-1: Übersicht der Kennzahlen von betrachteten Materialien in der Datenbank**

Gesamtbestand der Materialien	345
Nicht Metalle	311
Vom PCM-Tool ausgewählt	108

Im Folgenden werden für jeden Temperaturbereich die Materialien mit den höchsten Prozentpunkten für jeweils einen Temperaturbereich näher erläutert. Die Prozentpunkte wurden mittels PCM-Tool, wie im vorangegangenen Absatz beschrieben, ermittelt.

Polywax 2000 weist von allen Temperaturbereichen die höchste Punktzahl, mit 64 Punkten, aus. Es besitzt nicht nur den geringsten Preis innerhalb der gelisteten Materialien, sondern zeichnet sich auch durch seine technischen Eigenschaften und der hohen Phasenwechselenthalpie von 221 J/g bei einem Schmelzpunkt von 120 °C aus. Es kann der Gruppe des Temperaturbereiches I zugeordnet werden.

Kaliumnitrat kann mit seiner Schmelztemperatur von 335 °C dem Temperaturbereich II zugeordnet werden. Trotz seiner geringen Phasenwechselenthalpie von 94 J/g wurde es mit einer hohen Punktzahl von 59 Punkten bewertet. Dies liegt nicht nur an seinen vorteilhaften technischen Eigenschaften und dem unbedenklichen Umgang sondern auch an den geringen Bereitstellungskosten und der großen Verfügbarkeit am Markt.

Die eutektische Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde auf Grund der höheren Bereitstellungskosten und der Einstufung als Gefahrenstoff, trotz ihrer guten Schmelzenthalpie von 369 J/g, im Vergleich zu den anderen Materialien aus dem Temperaturbereich III mit einer schlechteren Punktzahl von 54 bewertet. Die Mischung besitzt eine Schmelztemperatur von 496 °C.

Natriumchlorid, welches dem Temperaturbereich IV zugeordnet wird, besitzt eine Phasenwechselenthalpie von 485 J/g. Auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie der nicht vorhandenen gefahrstoffähnlichen Merkmale erreicht es eine Punktzahl von 55. Der Einsatz bei einer Schmelztemperatur von 801 °C ist somit unbedenklich.

### 3 Potentialermittlung eines PCM – anhand von Untersuchungen

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, bedarf es zur Überprüfung der Eignung als PCM eine umfassende Bewertung von thermophysikalischen und technischen Eigenschaften. Um fehlende Daten zu ermitteln, erfolgt eine experimentelle Untersuchung auf Basis der RAL-Gütezeichen 896 der Gütegemeinschaft PCM.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kombiniertes Wärmespeicherkonzept, durch die Nutzung eines Wärmespeichers und eines chemischen Speichers, verwirklicht. Anhand dieses Konzeptes soll im Rahmen dieses Beitrages die Durchführung der PCM-Auswahl, mittels Datenbank und experimenteller Untersuchungen, näher gebracht werden. Das Ziel dieses Konzeptes ist es, eine kontrollierte Steuerung der erforderlichen Temperaturbedingungen/-atmosphäre zu gewährleisten, um die Zersetzung der Trägerflüssigkeit zu verhindern. Eine mit PCM gefüllte Kugel soll hierbei in einem Temperaturbereich von ca. 300 °C als Wärmespeicher arbeiten, um eine kontrollierte Wärmeabgabe/-aufnahme zu ermöglichen.

Kugelformen erlauben es Spannungen aus Druckdifferenzen zwischen Innenraum und Umgebung gleichmäßig innerhalb der Behälterwand zu verteilen, dies ermöglicht den Einsatz von geringen Wanddicken. Ebenso sind eine Schüttung und der Transport innerhalb eines Systems einfacher zu gestalten.

Unter Einsatz des PCM-Tools kann mit Hilfe der folgenden Beschreibung, in Abbildung-2, ein PCM innerhalb eines ausgesuchten Temperaturbereiches ermittelt werden, im vorliegenden Beispiel für den Temperaturbereich um 300 °C.

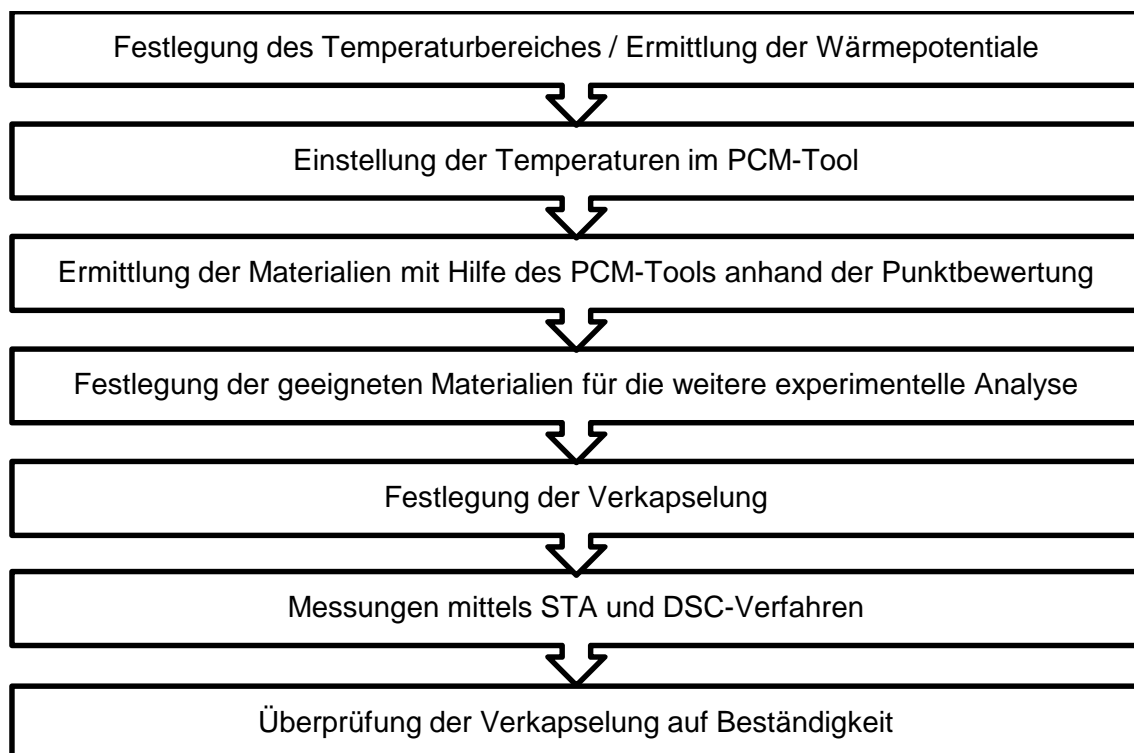


Abbildung-2: Vorgehensweise zur Auswahl eines PCM

Der Arbeitspunkt des zu wählenden PCM – hier ca. 300 °C - ergibt sich aus der Wärme bzw. dem Abwärmepotential im betrachteten Prozess. Auf dieser Basis wird im PCM-Tool eine Vorauswahl der Materialien getroffen, welche in der anschließenden experimentellen Analyse weiter untersucht werden.

Parallel erfolgt die Festlegung und entsprechende Untersuchung der geeigneten Verkapselungswerkstoffe.

Nach Ermittlung der geeigneten Materialien auf Basis des PCM-Tools werden die ausgewählten PCM mittels thermischer Analyse (DSC, Differential Scanning Calorimetry, oder STA (simultane thermische Analyse) im Hinblick auf Phasenwechseltemperatur und Phasenwechselenthalpie charakterisiert.

In der vorliegenden Arbeit kamen eine DSC 204 F1 Phoenix im Temperaturbereich von -180 °C bis 700 °C und eine STA 409 PC Luxx® (beide Geräte: Netzsch Gerätebau, Selb, Deutschland) ausgerüstet mit einem DSC-Meßkopf im Temperaturbereich von 200 °C bis 1400 °C zum Einsatz. Die Temperaturkalibrierung beider Geräte erfolgte mittels der bekannten Schmelztemperaturen von Standardmaterialien. Zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen und der Phasenwechselenthalpie – im vorliegenden Fall immer die Schmelzenthalpie  $\Delta_{\text{fus}}H$  – wurde jeweils eine Serie bestehend aus Basislinie (leerer Tiegel), Standard mit bekannter  $\Delta_{\text{fus}}H$  und die Probe gemessen. Die Ermittlung von  $\Delta_{\text{fus}}H$  der Probe erfolgte durch Integration über den Peak des Schmelzeffekts (Bestimmung der Fläche) und durch Vergleich mit dem Standard. Details zur thermischen Analyse finden sich beispielsweise in [14-16].

Bei STA-Messungen wurde gleichzeitig die Probenmasse aufgezeichnet (Thermogravimetrie), um Aussagen über die Hochtemperaturstabilität des untersuchten PCM treffen zu können.

Die Verkapselung wird neben thermischen Belastungs-, Druckfestigkeits- und dynamischen Belastungstests auch Korrosionstests unterzogen. Die durchgeführten Untersuchungen ermöglichen es eine Aussage über die Einsatzfähigkeit eines PCM und dessen Verkapselung in verschiedenen Anwendungsfeldern zu treffen.

Um anfallende Korrosionsprodukte wie z. B.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nachzuweisen wurde ein XRD (Röntgendiffraktometer) eingesetzt. Mit Hilfe eines Keyence-Mikroskop sowie des Messgerätes REM (Rasterelektronenmikroskop) konnte die Oberfläche betrachtet und eine Reduzierung von dieser ermittelt werden.

Für die Materialien  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NaOH}$  wurden Korrosionstests durchgeführt. Hierbei wurden die mit Edelstahl 1.4034 (X46Cr13) verkapselten Materialien bei einer Temperatur von 350 °C mit einer Testdauer von 400 h in einem Hochtemperaturofen ausgelagert und anschließend mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop untersucht.

### **Anwendungsbezogenes Konzept**

Auf Basis des Temperaturbereiches erfolgte eine Materialauswahl. Um eine Verwendung zu gewährleisten, wurde anschließend die Durchführung einer experimentellen Untersuchung zur Bewertung der Materialien vorgenommen.

Die Bewertung mit Hilfe des Datenbanktools ergab für den Temperaturbereich von ca. 300 °C folgende Materialien für die Verwendung als PCM:

- Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ )
- Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ )
- Eutektikum aus  $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (mit mol%: 86,3/8,4/5,3)

Um eine gute Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten, eignen sich metallische Verkapselungen aus Edelstahl mit einem höheren Mo- und Cr-Anteil zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit; insbesondere wurde in dieser Arbeit der Stahl 1.4034 verwendet, der sich als Verkapselungsmaterial für Nitrate eignet.

Bereits über die Bewertung mittels PCM-Tool wurde NaOH trotz vielversprechender thermischer Eigenschaften, auf Grund seiner korrosiven Eigenschaften ausgeschlossen. Korrosionstests der Kombination von Edelstahl mit NaOH bestätigten dieses Ergebnis durch das Auftreten von Fe-oxiden und -hydroxiden (XRD-Messung) sowie einen signifikanten Abtrag am Verkapselungsmaterial von 180  $\mu\text{m}$  / 7.2% des Gesamtmaterials (REM-Messung).

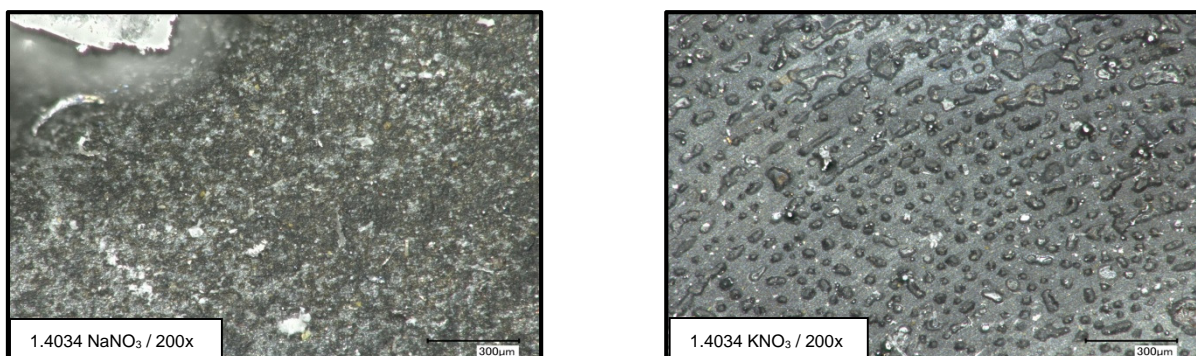
Zur Bestimmung der Eignung von  $\text{KNO}_3$ , die bereits grundsätzlich über das PCM-Tool gezeigt werden konnte, wurde das Material zunächst mittels thermischer Analyse charakterisiert.

Zu Beginn der Messung erfolgte eine Kalibrierung mit Indium, Zinn, Bismut und Zink. In einem Aluminium-Tiegel wurden ca. 5-10 mg des Materials unter einer dynamischen Stickstoffatmosphäre (20 ml/min) bei einer Heizrate von 1 K/min und einer für das Material ausgewählten Temperaturkurve in einer DSC 204 F1 Phoenix gemessen. Hierbei wurden die Messungen in Anlehnung des RAL-Verfahren, welches sich anhand von Vergleichsmessungen herauskristallisiert hat [17,18], durchgeführt.

In vier aufeinanderfolgenden Messungen wurde für  $\text{KNO}_3$  eine durchschnittliche Schmelzenergie von 98 J/g, bei dem Phasenwechsel bestimmt. Die Erstarrungsenergie beträgt durchschnittlich 97,7 J/g und weicht nur geringfügig von der Schmelzenergie ab. Die Erstarrungsenergie ist die Energie, die für eine weitere Verwendung zur Verfügung steht. Die Schmelzenergie ist die Energie, welche für den Schmelzvorgang aufgewendet werden muss. Kaliumnitrat besitzt nur einen geringen Hystereseeffekt von 0,1%, welcher somit vernachlässigt werden kann. Der Hystereseeffekt zeichnet sich durch den Unterschied zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt aus. Durch den Unterkühlungseffekt (Hysterese) werden geringe Abweichungen in der Enthalpie erzeugt.

Während der STA-Messungen konnte ein geringfügiger Massenverlust von unter 1% ermittelt werden, welcher die chemische Stabilität des Stoffes nicht beeinflussen sollte, da das Material in einer späteren Anwendung innerhalb einer Verkapselung vorliegt

Anschließend wurde die Edelstahlverkapselung 1.4034 mit den Materialien  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  unter Einsatz eines Keyence-Mikroskops näher untersucht.



**Abbildung-3: NaNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> bei 200x Vergrößerung nach durchgeführtem Korrosionstest**



Bei den Materialien  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  in Kombination mit dem Edelstahl 1.4043 wurde kein korrosiver Angriff der Verkapselung beobachtet (siehe Abbildung-3). Somit kann zusammenfassend ausgesagt werden, dass:

- $\text{KNO}_3$  aufgrund seiner Einsatztemperatur und seiner Schmelzenthalpie für den geplanten Einsatz geeignet ist
- für Nitrate der Einsatz von Edelstählen als Verkapselungsmaterial möglich ist
- Das gewählte System von  $\text{KNO}_3$  als PCM mit Verkapselung aus Edelstahl 1.4043 die Anforderungen für den Einsatz erfüllt

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Das PCM-Tool in Verbindung mit der zugrundeliegenden Datenbank ermöglicht durch seine große Auswahl an geeigneten Materialien eine objektive Entscheidungsfindung und schnelle Materialvorauswahl, die dazu beiträgt, die darauf folgenden Experimente zu planen und auf einige wenige Kandidaten zu beschränken.

In der vorliegenden Arbeit konnten durch den Einsatz des PCM-Tools für den Temperaturbereich von 300 °C mehrere potentielle Materialien bestimmt werden, aus denen mit Hilfe von Standardexperimenten  $\text{KNO}_3$  als geeignetstes Material ermittelt wurde. Das Material  $\text{KNO}_3$  zeichnet sich durch seine Eigenschaften für die Verwendung als PCM für diesen Temperaturbereich aus. Es besitzt einen geringen Unterkühlungseffekt und lässt sich in einer Edelstahlverkapselung ohne korrosive Auswirkungen einsetzen. Die Edelstahlverkapselungen sind thermisch stabil und besitzen einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Somit ist der Einsatz von Kaliumnitrat in einer Edelstahlverkapselung im Wärmespeicherkonzept machbar.

Zusammenfassend ist die Kombination des PCM-Tools mit gezielten Experimenten – wie in Abbildung-2 dargestellt – eine schnelle und spezifische Auswahl eines Materials für einen bestimmten Anwendungsfall erlaubt.

## Quellen

- [1] Bojanowski, A. (2015): Kampf gegen Erderwärmung: Die Welt einigt sich auf historischen Klimavertrag. Online verfügbar: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/unobeschliesst-welt-klimavertrag-historisches-abkommen-a-1067513.html>, abgerufen am 22.01.2016
- [2] Bundesregierung Deutschland (2015): *Energiesicherheit international stärken*. Online verfügbar: <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2015/05/2015-05-12-g7-energieministertreffen.html>, abgerufen am 18.09.2015
- [3] Kalus, J. (2013): Bachelorthesis - Untersuchung der Fließeigenschaften von Paraffin/Wasser-Dispersionen und Erstellung eines rheologischen Modells, Hochschule Dortmund.
- [4] RAL Gütezeichen (2013): Phase Change Material. Online verfügbar unter: [http://www.pcm-ral.de/uploads/media/RAL\\_GZ\\_896\\_Phase\\_Change\\_Material\\_\\_Edition\\_November\\_2013\\_.pdf](http://www.pcm-ral.de/uploads/media/RAL_GZ_896_Phase_Change_Material__Edition_November_2013_.pdf), zuletzt abgerufen am 08.09.2015.
- [5] Pehnt, M.; Bödeker, J.; Arens, M.; Jochem, E.; Idrissova, F. (2010): Die Nutzung industrieller Abwärme – technisch-wirtschaftliche Potenziale und energiepolitische Umsetzung. Bericht im Rahmen des Vorhabens „Wissenschaftliche Begleitforschung

zu übergreifenden technischen, ökologischen, ökonomischen und strategischen Aspekten des nationalen Teils der Klimaschutzinitiative“. Heidelberg: Institut für Energie- und Umweltforschung (ifeu).

- [6] BINE (2015): Latentwärmespeicher. Online verfügbar unter [http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Themen-Infos/IV\\_2002/themen0402internetx.pdf](http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Themen-Infos/IV_2002/themen0402internetx.pdf), zuletzt geprüft am 27.01.2015
- [7] H.-M. Henning (2007): Präsentation - Phasenwechselmaterialien in Baumaterialien und Leitungssystemen, Fraunhofer Institut ISE 2007
- [8] Oriwol, D. (2008): Natriumacetat als Latentwärmespeicher. Online verfügbar unter: [http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Daniel\\_Oriwol.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Daniel_Oriwol.pdf), zuletzt abgerufen am 06.07.2015
- [9] Abdel Hakim, M. A. H. (2011): Dissertation - Experimental and Numerical Analysis of a PCM-Supported Humidification-Dehumidification Solar Desalination System, TU München 2011.
- [10] Lemke, J.; Lemke, N.; Köhler, J. (2011): Einsatz von Phasenwechselmaterialien in Sekundärkreisläufen von Pkw-Klimaanlagen, DKV-Tagung, Aachen 2011.
- [11] Haynes, William M. (2011): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition. 92th ed.: CRC Press.
- [12] Pahl, Gerhard; Beitz, Wolfgang; Feldhusen, Jörg; Grote, Karl-Heinrich (2007): Konstruktionslehre: Grundlagen erfolgreicher Produktentwicklung Methoden und Anwendung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg (Grundlagen erfolgreicher Produktentwicklung Methoden und Anwendung).
- [13] Jung, Hans (2007): Controlling. 2., überarb. und aktualisierte Aufl. In *München [ua]: Verlag Oldenbourg*.
- [14] NETZSCH-Gerätebau GmbH (2014): Simultaneous Thermal Analyzer. STA 449 F5 Jupiter Method, Technique and Applications, zuletzt abgerufen am 19.1.2016.
- [15] NETZSCH-Gerätebau GmbH (2014): Simultaneous Thermal Analyzer. STA 449 F5 Jupiter Method, Technique and Applications, zuletzt abgerufen am 19.01.2016.
- [16] Perkin, E. (2010): A Beginner's Guide to Thermogravimetric Analysis, zuletzt abgerufen am 19.01.2016.
- [17] Gschwander, S.; Haussmann, T.; Hagelstein, G.; Sole, A.; Cabeza, L. F.; Diarce, G. et al. (Eds.) (2015): Standardization of PCM Characterization via DSC. Online verfügbar unter: [http://www.pcm-ral.de/fileadmin/pcm/redaktuer/ISE/Greenstock-Paper\\_DSC\\_T4229\\_gschwander\\_SN18.pdf](http://www.pcm-ral.de/fileadmin/pcm/redaktuer/ISE/Greenstock-Paper_DSC_T4229_gschwander_SN18.pdf), zuletzt abgerufen am 28.01.2016.
- [18] Gschwander, S.; Haussmann, T.; Hagelstein, G.; Sole, A.; Diarce, G.; Hohenauer, W. et al. (2015): Standard to determine the heat storage capacity of PCM using hf-DSC with constant heating/cooling rate (dynamic mode): IEA Solar Heating and Cooling Program. Online verfügbar unter: <http://task42.iea-shc.org/data/sites/1/publications/Task4224-Standard-to-determine-the-heat-storage-capacity-of-PCM-vers150326.pdf>, zuletzt abgerufen am 28.01.2016.