

Schlussbericht zum Vorhaben

Identifizierung von eutektischen Salzhydratmischungen und deren thermophysikalische Charakterisierung

im Rahmen des Eurostars Projekts
E! 1853 EuteQ
„Eutektische Salzhydratmischungen mit hoher Energiedichte für Wärmepumpen-
Pufferspeicher zur Steigerung der Heizautarkie“

Christoph Rathgeber, Henri Schmit, Stefan Hiebler

Bayerisches Zentrum für
Angewandte Energieforschung e.V.,
Walther-Meißner-Straße 6,
85748 Garching



ZAE BAYERN

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung, Technologie und Raumfahrt gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin / beim Autor.

Förderkennzeichen: 01QE2252C

Projektlaufzeit: 01.10.2022 - 31.03.2025

Inhalt

Abkürzungen	3
1 Zusammenfassung.....	4
2 Einführung.....	6
2.1 Thema.....	6
2.2 Motivation und Ziel des Vorhabens	6
2.3 Aufgabenstellung und Gliederung des Vorhabens	7
2.4 Referenzen	8
3 Projektorganisation.....	9
3.1 Projektkoordination	9
3.2 Weitere Projektpartner.....	9
4 Erzielte Ergebnisse.....	10
4.1 PCM-Kandidaten	10
4.2 Untersuchte Salz-Wasser-Systeme zur Entwicklung von PCM.....	14
4.2.1 Berechnete Phasendiagramme	14
4.3 PCM-Favoriten.....	14
4.3.1 Calciumnitrat Tetrahydrat.....	14
4.3.2 Mischung aus Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser.....	15
4.3.3 Mischung aus Natriumacetat, Natriumnitrat und Wasser	16
4.3.4 Mischung aus Magnesiumnitrat, Magnesiumbromid und Wasser.....	19
4.4 Fazit.....	20
4.5 Referenzen	20
5 Zahlenmäßiger Nachweis	21
6 Notwendigkeit öffentlicher Förderung	21
7 Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	21
8 Relevante Erkenntnisse von dritter Seite	22
9 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	22

Abkürzungen

BET-Modell	Adsorptions-Modell nach Brunauer, Emmett und Teller
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
PCM	Phase Change Material
PV	Photovoltaik

1 Zusammenfassung

Latentwärmespeicher mit Phasenwechselmaterialien (PCM) erreichen durch Schmelz- und Kristallisationsübergänge hohe Energiespeicherdichten in schmalen Temperaturbereichen. Im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C sind Salzhydrate oft kostengünstiger und bieten gleichzeitig höhere Energiedichten als vergleichbare organische PCM. Da die meisten Salzhydrate bereits bekannt sind, werden vermehrt Mischungen aus Salzhydraten und Salzen untersucht.

Zur Identifikation geeigneter Zusammensetzungen dienen dabei Vorhersagemodelle für die Berechnung von fest-flüssig-Phasendiagrammen. Im vorliegenden Vorhaben wurde vom ZAE Bayern das modifizierte BET-Modell eingesetzt. Abbildung 1-1 zeigt exemplarisch das berechnete Phasendiagramm der Mischung Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser.

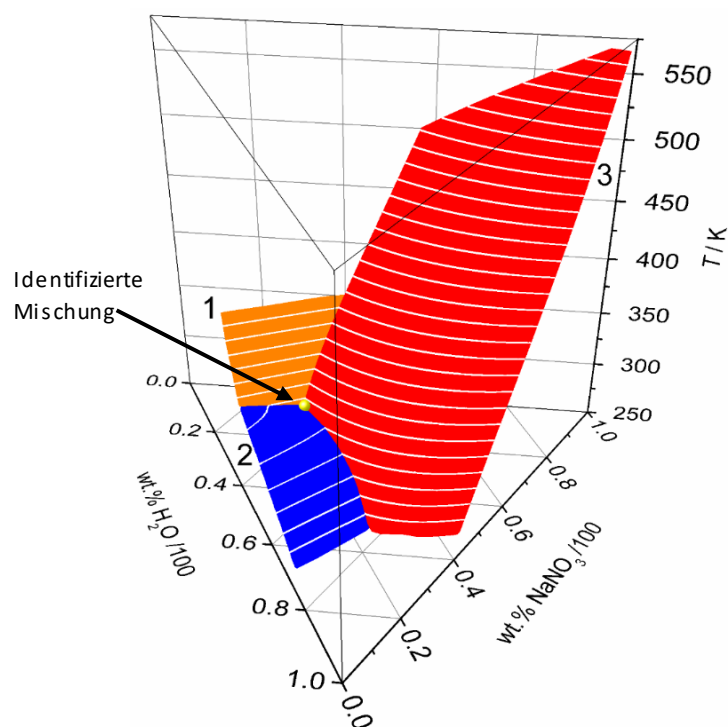


Abbildung 1-1: Berechnetes Phasendiagramm der Mischung Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser zur Entwicklung von PCM auf Salzhydratbasis; im Vorhaben identifizierte und experimentell untersuchte Mischungszusammensetzung (gelbe Kugel).

Derartige ternäre Phasendiagramme stellen die Abhängigkeit der Löslichkeit (Schmelztemperatur) der Mischung bestehend aus zwei Salzen und Wasser von der Zusammensetzung der Mischung dar. Die farbigen Flächen werden als Liquidusflächen bezeichnet, oberhalb derer nur die flüssige Phase existiert. Auf den Liquidusflächen stehen eine oder mehrere feste Phasen mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht. Als PCM sind diejenigen Punkte bzw. Zusammensetzungen interessant, bei denen sich die Zusammensetzung der Komponenten beim Phasenübergang fest-flüssig nicht verändert. Idealerweise geht die Mischung bei Absenkung der Temperatur von der flüssigen Phase direkt in die feste Phase über, wodurch sich der Phasenübergang in einem relativ schmalen Temperaturbereich vollzieht.

Das dargestellte System enthält die Salze Natriumnitrat (rot) und Natriumacetat (orange) sowie das Salzhydrat Natriumacetat Trihydrat (blau). In diesem System wurde eine interessante Mischungszusammensetzung identifiziert und experimentell charakterisiert (mit einer gelben Kugel



markiert). Die Vorgehensweise zur Berechnung und Charakterisierung wird daher im vorliegenden Schlussbericht anhand dieses Systems erläutert.

Die experimentelle Charakterisierung umfasst Messungen per dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zur Untersuchung der Schmelztemperatur sowie -enthalpie der Mischung. Bei Mischungen, die über eine zur Anwendung passende Schmelztemperatur und eine ausreichend hohe Schmelzenthalpie verfügen, wurde die flüssige Dichte gemessen. Anhand dieser kann eine volumenbezogene Schmelzenthalpie (maximale Speicherkapazität) ermittelt werden.

In Zusammenarbeit mit der Hochschule Luzern wurden favorisierte PCM-Kandidaten thermischen Zyklenstabilitätstests unterzogen. Bei Bedarf wurde hierzu Keimbilder zur Verbesserung der Kristallisation eingesetzt und getestet. Die Durchführung thermischer Zyklenstabilitätstests unter anwendungsorientierten Bedingungen ermöglicht die Bewertung der Langzeitstabilität von PCM auf der Basis von Salzhydratmischungen. Die Ergebnisse der thermischen Zyklenstabilitätstests der in Abbildung 1-1 gezeigten Mischung sind in Abbildung 1-2 dargestellt.

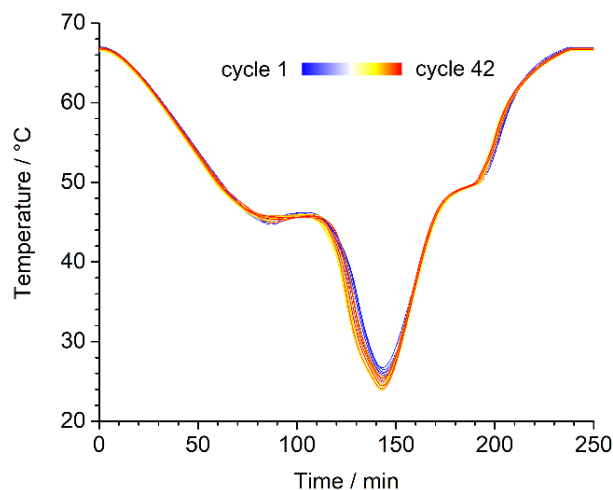


Abbildung 1-2: Messdaten der thermischen Zyklenstabilitätstests der vorhergesagten Salzhydratmischung im System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser.

Die untersuchte Mischung aus Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser zeigt ein über 42 thermische Zyklen stabiles Phasenwechselverhalten: Verlauf und Temperaturen der Schmelz- und Kristallisationsübergänge zeigen keine auffällige Änderung während der Zyklisierung.

Das im Vorhaben EuteQ angewandte Verfahren zur Entwicklung von salzhydratbasierten PCM auf Basis einer theoretischen Vorhersage und experimentellen Charakterisierung hat sich als erfolgreich erwiesen. Insbesondere das im System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser identifizierte PCM legte das Fundament zur Entwicklung eines kommerziellen Speichermaterials durch den Projektpartner Cowa Thermal Solutions AG.

2 Einführung

2.1 Thema

Zur Wärmespeicherung mittels latenter Wärme werden Phasenwechselmaterialien (PCM) eingesetzt. Durch die Speicherung von Wärme in einem Phasenübergang lassen sich hohe Speicherkapazitäten bei kleinen Temperaturänderungen realisieren. Für die Effizienz eines Latentwärmespeichers ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Phasenwechseltemperatur zum Temperaturbereich der Anwendung passt.

Bei der Entwicklung von PCM sind unterschiedliche Materialklassen untersucht worden. Ein schematischer Überblick dieser Klassen aufgeteilt nach Schmelzenthalpie (maximale Speicherkapazität) und Schmelztemperatur findet sich in Abbildung 2-1.

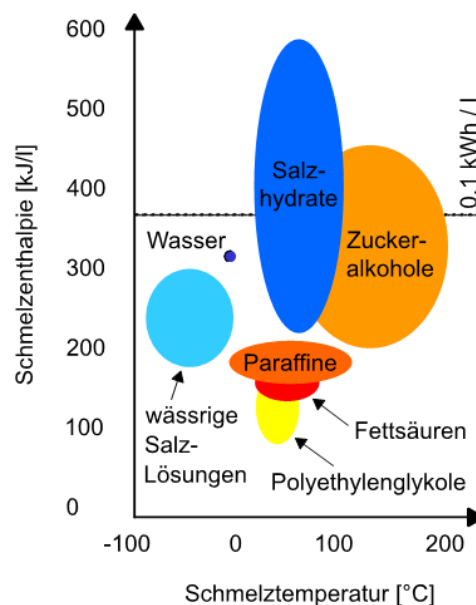


Abbildung 2-1: Schmelztemperaturen und -enthalpien typischer PCM-Materialklassen im Bereich von -100 bis 200 °C.

Salzhhydrate besitzen eine relativ hohe Speicherkapazität bei oftmals niedrigen Materialkosten. In Anwendungen sind Korrosivität und die mögliche Phasenseparation der Salzhhydrate zu berücksichtigen. Salzhhydrate sind bislang nur in Einzelfällen kommerzialisiert.

2.2 Motivation und Ziel des Vorhabens

Das Vorhaben EuteQ zielte auf die Entwicklung eines neuartigen thermischen Energiespeichers auf Basis von makroverkapselten PCM für photovoltaisch betriebene Heizsysteme. Die Herausforderung PV-betriebener Wärmepumpensysteme besteht in der zeitlichen Diskrepanz zwischen Energieangebot und -nachfrage: PV-Strom ist mittags (im Überfluss) verfügbar, aber die Nachfrage ist außerhalb der Spitzenzeiten hoch. Um den Autarkiegrad solcher Systeme zu verbessern, können thermische Energiespeicher eine Schlüsselrolle spielen.

Die makroverkapselten PCM sollen als Schüttung herkömmlichen Wasserspeichertanks hinzugefügt werden, die ein Standardbestandteil von Heizungsanlagen sind. Die PCM-Kapseln sollen damit deren Speicherkapazität signifikant erhöhen. Als PCM wurden Mischungen aus Salzen und Wasser gewählt, mit hohen Anforderungen bzgl. Energiedichte, Nachhaltigkeit und Kosteneffizienz.



Aus früheren Arbeiten [1][2] ist bekannt, dass PCM auf der Basis von Salzhydratmischungen hohe Energiedichten zu günstigen Materialkosten ermöglichen können. Allerdings müssen ihre genauen Zusammensetzungen ermittelt und bekannte Herausforderungen im Zusammenhang, wie Phasentrennung und Unterkühlung, untersucht und ggf. gelöst werden.

Ziel des Teilprojekts des ZAE Bayern war es, Salzhydratmischungen mit hoher Energiedichte für die Temperaturbereiche zwischen 35 und 45 °C (für das Heizsystem) sowie 60 bis 70 °C (für das Trinkwarmwasser) zu identifizieren bzw. zu entwickeln. Zu diesem Zweck sollten Phasendiagramme von Salzhydratmischungen mit Hilfe des modifizierten BET-Modells berechnet werden. PCM-relevante Mischungen in diesen Phasendiagrammen sind sogenannte eutektische und peritektische Zusammensetzungen. Eine ausführliche Erläuterung dieser Mischungstypen findet sich in [2].

Das modifizierte BET-Modell benötigt nur zwei Modellparameter und hat sich als geeignet erwiesen, Phasendiagramme von Salzhydratmischungen über einen weiten Zusammensetzungs- und Temperaturbereich vorherzusagen. [2][3] Die Modellparameter lassen sich aus der Wasseraktivität konzentrierter Salzlösungen bestimmen, die wiederum aus Wasserdampfdruckdaten berechnet werden kann. Diese Daten sind in Materialdatenbanken für viele gängige Salze oder wässrige Lösungen dieser Salze verfügbar. Die ZAE Bayern hat unter anderem Zugriff auf die Dortmunder Datenbank.

Anhand der berechneten Phasendiagramme sollen interessante Mischungen identifiziert und deren theoretische Zusammensetzungen und Schmelztemperaturen bestimmt werden. Um die Vorhersagen zu verifizieren und die Eignung als PCM zu beurteilen, wurden Messungen der vorhergesagten Zusammensetzungen mittels DSC zur Bestimmung der Enthalpie-Temperatur-Kurven beim Schmelzen und der Kristallisation durchgeführt. Weitere experimentelle Untersuchungen waren je nach Material geplant (Dichtemessung, Tests der thermischen Zyklusstabilität).

2.3 Aufgabenstellung und Gliederung des Vorhabens

Eine Übersicht über die Arbeitspakete (Work Packages, WP) des Vorhabens EuteQ ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

WP 1	• Model based identification of eutectic salt hydrate mixtures
WP 2	• Characterization of thermophysical properties of identified mixtures
WP 3	• Assessment of identified mixtures and identification of nucleating agents
WP 4	• Experimental investigation and verification of cycling stability
WP 5	• Optimization of encapsulation shape and material
WP 6	• Capsule prototyping and testing
WP 7	• Development of control system to maximize the PV self-consumption
WP 8	• Implementation of control algorithm
WP 9	• Production and testing of storage prototype
WP 10	• Installation and evaluation of pilot system
WP 11	• Project Management, Strategy and Documentation

Abbildung 2-2: Arbeitspakete (Work Packages, WP) des Vorhabens EuteQ; Arbeitspakete mit Beteiligung des ZAE Bayern orange markiert.



Das ZAE Bayern leitete die Arbeitspakete 1 und 2. Die Hochschule Luzern hat viele experimentelle Untersuchungen für diese Arbeitspakete durchgeführt.

Im Arbeitspaket 1 wurden fest-flüssig Phasendiagramme von Mischungen aus Salzhydraten und Salzen zur Entwicklung von PCM für die Temperaturbereiche 35 bis 45 °C und 60 bis 70 °C untersucht. Ziel war es, PCM mit Schmelztemperaturen in diesen Temperaturbereichen durch die Berechnung der Phasendiagramme vorherzusagen. Die Arbeiten des ZAE Bayern in Arbeitspaket 1 umfassten:

- Identifizierung PCM-relevanter Mischungen innerhalb der berechneten Phasendiagramme.
- Bestimmung der Zusammensetzungen und Schmelztemperaturen dieser Mischungen.
- Erstellung einer Liste von PCM-Kandidaten, die experimentell überprüft werden sollen.
- Messungen der vorhergesagten Zusammensetzungen mittels DSC zur Bestimmung der Enthalpie-Temperatur-Kurven beim Schmelzen und Kristallisation zu bestimmen und ihre Eignung als PCM vorläufig zu beurteilen.

In Arbeitspaket 2 „Genaue Bestimmung der latenten Schmelzwärme und der Schmelztemperatur von vielversprechenden PCM durch umfangreiche DSC-Messungen“ hat sich das ZAE Bayern auf die Messung der Flüssigkeitsdichte von vielversprechenden Mischungen zur Berechnung ihrer volumenbezogenen Energiedichte konzentriert.

2.4 Referenzen

- [1] Hiebler, S., Linn, J., Pfeffer, W., Rathgeber, C., Remy, M., Schmit, H., Badenhop, T., Maurer, L., Stillger, C., & Wegner, A. (2017). *Entwicklung eines Latentwärmespeichers und eines PCM-Slurry auf Salzhydratbasis mit Phasenwechseltemperatur 15 °C (PC-Cools_S): Schlussbericht: Förderkennzeichen: 03ESP138D, Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2013 - 31.05.2017: Förderkennzeichen: 03ESP138E, Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2013 - 30.11.2016.* Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. <https://doi.org/10.2314/KXP:1694125025>
- [2] Hiebler, S., Hoock, P., Rathgeber, C., & Schmit, H. (2020). *Vorhersagemethoden und Charakterisierung von Stoffmischungen zur Entwicklung effizienter Phasenwechselmaterialien in relevanten Temperaturbereichen - ProperPCM: Schlussbericht: Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2015-31.05.2020.* [Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. Bereich Energiespeicherung]. <https://doi.org/10.2314/KXP:1866630458>
- [3] Rathgeber, C. (2022). *Mischungen aus Salzhydraten und Salzen als Phasenwechselmaterialien: thermodynamische Modellierung und experimentelle Untersuchung von fest-flüssig Phasendiagrammen* (Doctoral dissertation, Dissertation, Berlin, Technische Universität Berlin, 2022). <https://depositon.tu-berlin.de/bitstreams/bfbaab88-4144-478a-a529-0ea2cd50ae39/download>

3 Projektorganisation

3.1 Projektkoordination

Cowa Thermal Solutions AG

Adresse: Technopark Luzern Platz 4, CH-6039 Root
Ansprechpartner: Dr. Philipp Roos
Aufgabenbereiche: Projektkoordination, Entwicklung PCM-Kapseln und PCM-Speicher,
Begleitung der Pilotinstallation des PCM-Speichers

3.2 Weitere Projektpartner

Hochschule Luzern (HSLU)

Adresse: Technikumstraße 21, 6048 Horw Schweiz
Ansprechpartnerin: Dr. Anabel Palacios Trujillo
Aufgabenbereiche: Charakterisierung der PCM, Entwicklung Regelstrategie zur Optimierung des
PV-Strom-Eigenverbrauchs

varmeco GmbH & Co. KG

Adresse: Johann-Georg-Weinhart-Straße 1, D-87600 Kaufbeuren
Ansprechpartner: Dr. Andreas Wimmer
Aufgabenbereiche: Entwicklung Regelstrategie zur Optimierung des PV-Strom-Eigenverbrauchs,
Systemeinbindung, Test und Monitoring der Pilotinstallation des PCM-
Speichers

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern)

Adresse: Walther-Meißner-Straße 6, D-85748 Garching
Ansprechpartner: Dr. Christoph Rathgeber, christoph.rathgeber@zae-bayern.de
Aufgabenbereiche: Entwicklung und Charakterisierung von PCM

4 Erzielte Ergebnisse

Das ZAE Bayern leitete die Arbeitspakete 1 und 2 des Vorhabens EuteQ (vgl. Abbildung 2-2). Die Arbeiten in den beiden Arbeitspaketen waren eng miteinander verknüpft. Daher werden die wissenschaftlichen Ergebnisse im Folgenden gesammelt dargestellt.

4.1 PCM-Kandidaten

Zu Beginn des Vorhabens EuteQ wurde auf Basis einer eingehenden Recherche (u. a. wissenschaftliche Literatur, Schlussberichte abgeschlossener Vorhaben, Patente, Materialdatenbanken) zwei Listen mit PCM-Kandidaten erstellt. Eine Liste für den Temperaturbereich 35 bis 45 °C sowie eine für den Bereich 60 bis 70 °C. Diese beiden Bereiche wurden in der Antragsphase im Projektkonsortium als Zieltemperaturen für die Entwicklung der verkapselten PCM identifiziert.

Die folgenden Tabellen, Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2, zeigen diese Listen, jeweils sortiert nach aufsteigender Schmelztemperatur. Aus Gründen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit wurden für diese Listen auch organische Materialien inklusive Mischungen berücksichtigt. Bei den Mischungen, die dem Vorhaben properPCM [1] zugeordnet sind, handelt es sich um Vorhersagen aufgrund berechneter Phasendiagramme.

Im Verlauf des Vorhabens wurden diese Tabelle im Projektkonsortium diskutiert, vor allem mit der Hochschule Luzern zwecks PCM-Entwicklung und mit Cowa Thermal Solutions AG hinsichtlich der Anwendbarkeit und Vermarktung in verkapselter Form. Die Anforderungen bzgl. Preis, Nachhaltigkeit, Gefahrenpotential bei Verkapselung sowie späterer Anwendung in einem Speicher wurden fortlaufend diskutiert und präzisiert. Viele der gelisteten Materialien schieden im Zuge dessen aus praktischen Gründen aus.

Tabelle 4-1: Übersicht PCM-Kandidaten mit Schmelztemperaturen T_m im Bereich von ca. 35 bis 45 °C; Typen: Salzhydrat (SH), Salzhydratmischung (SHM), Organischer Reinstoff (OR), Mischung Organischer Reinstoffe (ORM); Schmelzenthalpie Δh_m ; Zusammensetzung: Differenz zu 100 % entspricht dem Wassergehalt der Mischung; „-“ bedeutet, dass die Information nicht in der entsprechenden Referenz enthalten ist.

$T_m / ^\circ\text{C}$	Chemische Formel des PCM-Kandidaten	Typ	$\Delta h_m / \text{J g}^{-1}$	Zusammensetzung / Gew.-%	Referenz
35,3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	10,56 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 58,5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[1]
35,8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnBr}_2$	SHM	-	50,63 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 30,1 ZnBr_2	[1]
36	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	11,6 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 55,56 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[1]
36,3	$\text{LiNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	2,29 LiNO_3 76,78 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
36,3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	SHM	-	4,8 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 74,67 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
36,3	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	OR	246	-	[2]
36,4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SH	147	-	[3]
36,4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2$	SHM	-	74,16 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 14,02 ZnCl_2	[1]
36,5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	SH	279	-	[4]
37	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SH	186	-	[4]
37,1	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	60,53 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 16,44 NH_4NO_3	[1]
37,1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	11,15 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 62,67 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[1]
37,3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	18,64 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 55,66 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
37,3	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	ORM	171	75,5 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 24,5 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	[5]
37,6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	16,68 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 51,55 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
37,7	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	SHM	-	67,94 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4,56 NaNO_3	[1]
37,9	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	13,41 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 73,4 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
38	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2$	SHM	-	70,44 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 16,16 ZnCl_2	[1]
38	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$	OR	205	-	[6]
38,5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	SHM	137	66 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5,02 NaNO_3	[1]
38,6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	11,3 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 60,53 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[1]
39	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	OR	205	-	[7]
39,8	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	ORM	174	51 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 49 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	[5]

$T_m / ^\circ\text{C}$	Chemische Formel des PCM-Kandidaten	Typ	$\Delta h_m / \text{J g}^{-1}$	Zusammensetzung / Gew.-%	Referenz
40	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$	OR	259	-	[6]
40	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{Br}$	OR	201	-	[6]
40,1	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	28,17 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 46,1 CaBr_2	[1]
40,1	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	OR	219	-	[2]
41	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}$	OR	218	-	[6]
41,4	$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SH	-	-	[8]
42	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	SHM	-	73,89 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4,09 NaNO_3	[1]
42	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	OR	117	-	[6]
42,3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	SHM	-	8,69 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 66,14 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
42,6	$\text{LiNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	3,7 LiNO_3 69,76 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
42,7	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SH	142	-	[4]
43	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	12,75 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 70,71 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
43,4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	SHM	-	71,87 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4,45 NaNO_3	[1]
43,5	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	OR	169	-	[3]
43,6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnBr}_2$	SHM	-	76,12 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 11,83 ZnBr_2	[1]
43,8	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	OR	250	-	[2]
44	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	ORM	182	64 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 36 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	[5]
45	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	OR	230	-	[7]
45,5	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	OR	302	-	[9]
45,5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SH	144	-	[4], [8]

Tabelle 4-2: Übersicht PCM-Kandidaten mit Schmelztemperaturen T_m im Bereich von ca. 60 bis 70 °C; Typen: Salzhydrat (SH), Salzhydratmischung (SHM), Organischer Reinstoff (OR), Mischung Organischer Reinstoffe (ORM); Schmelzenthalpie Δh_m ; Zusammensetzung: Differenz zu 100 % entspricht dem Wassergehalt der Mischung; „-“ bedeutet, dass die Information nicht in der entsprechenden Referenz enthalten ist.

$T_m / ^\circ\text{C}$	Chemische Formel des PCM-Kandidaten	Typ	$\Delta h_m / \text{J g}^{-1}$	Zusammensetzung / Gew.-%	Referenz
59,3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	4,67 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 78,53 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	[1]

$T_m / ^\circ\text{C}$	Chemische Formel des PCM-Kandidaten	Typ	$\Delta h_m / \text{J g}^{-1}$	Zusammensetzung / Gew.-%	Referenz
59,7	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	2,78 CaCl_2 79,41 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	[1]
60,6	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	OR	189	-	[7]
61	PEG 6000	OR	250	-	Eigene Messungen
61,1	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	OR	253	-	[7]
62	PEG 8000	OR	248	-	Eigene Messungen
62,4	$\text{LiNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	3,2 LiNO_3 88,39 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
62,5	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SH	138	-	[10]
62,9	$\text{CH}_3\text{COOMg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SH	167	-	[11]
63,4	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	OR	240	-	[7]
64	PEG 10000	OR	262	-	Eigene Messungen
64	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	OR	163	-	[12]
64,3	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	SH	272	-	[4]
65,4	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	OR	251	-	[7]
65,7	$\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	9,91 LiClO_4 67,93 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	[1]
67	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	ORM	123	67,1 C_{10}H_8 32,9 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	[13]
67,3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	SHM	-	3,64 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 87,99 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	[1]
68	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	OR	242	-	[7]
69	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	SH	242	-	[10]
69	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	OR	199	-	[12]
69,5	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	OR	266	-	[7]
69,9	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	5,37 CaCl_2 71,37 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	[1]
70	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SHM	-	7,71 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 70,91 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	[1]
70	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2$	OR	285	-	Eigene Messungen

Zusätzlich zur Recherche bekannter Materialien und Materialmischungen wurden weitere Kandidaten anhand zu berechnender Phasen diagramme von Mischungen aus Salzhydraten und Salzen generiert. Eine Auswahl der vielversprechenden berechneten Systeme wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2 Untersuchte Salz-Wasser-Systeme zur Entwicklung von PCM

4.2.1 Berechnete Phasendiagramme

Die Phasendiagramme der Salzhydratmischungen wurden entweder mit dem modifizierten BET-Modell berechnet oder anhand wissenschaftlicher Literatur bzw. Materialdatenbanken aus vergangenen Forschungsprojekten identifiziert. Für die Berechnung mit dem modifizierten BET-Modell verfügt das ZAE Bayern über eine Software aus einem abgeschlossenen Forschungsvorhaben [1].

Die Schmelztemperaturen von Mischungen von Salzen und Salzhydraten sind im Vergleich zu den Schmelztemperaturen der Ausgangsstoffe in der Regel niedriger. Daher wurden für den unteren Temperaturbereich (35 bis 45 °C) PCM mit Schmelztemperaturen über 45 °C als Ausgangsstoffe für Mischungen ausgewählt.

4.3 PCM-Favoriten

Vier aussichtsreiche PCM auf Basis von Salzhydraten und deren Mischungen wurden in EuteQ eingehender untersucht und werden in diesem Abschnitt genauer vorgestellt. Es handelt sich dabei um ein Salzhydrat und drei ternäre Mischungen bestehend aus zwei Salzen und Wasser:

1. Calciumnitrat Tetrahydrat
2. Calciumchlorid + Magnesiumchlorid + Wasser
3. Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser
4. Magnesiumbromid + Magnesiumnitrat + Wasser

4.3.1 Calciumnitrat Tetrahydrat

Calciumnitrat Tetrahydrat wurde bereits im Rahmen des Screenings zu Projektbeginn als PCM-Kandidat identifiziert. Es weist mit 42,7 °C eine zum Temperaturbereich 35–45 °C passende Schmelztemperatur auf. Guion et al. [4] geben eine Schmelzenthalpie von 142 J/g an. Aus früheren experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass Calciumnitrat Tetrahydrat stark unterkühlt. Aus diesem Grund wurden der Hochschule Luzern BaCO₃ als Keimbildner für Calciumnitrat Tetrahydrat zur Durchführung thermischer Zyklentests empfohlen. Sechs Heiz-Kühl-Zyklen dieser Tests zeigt Abbildung 4-1.

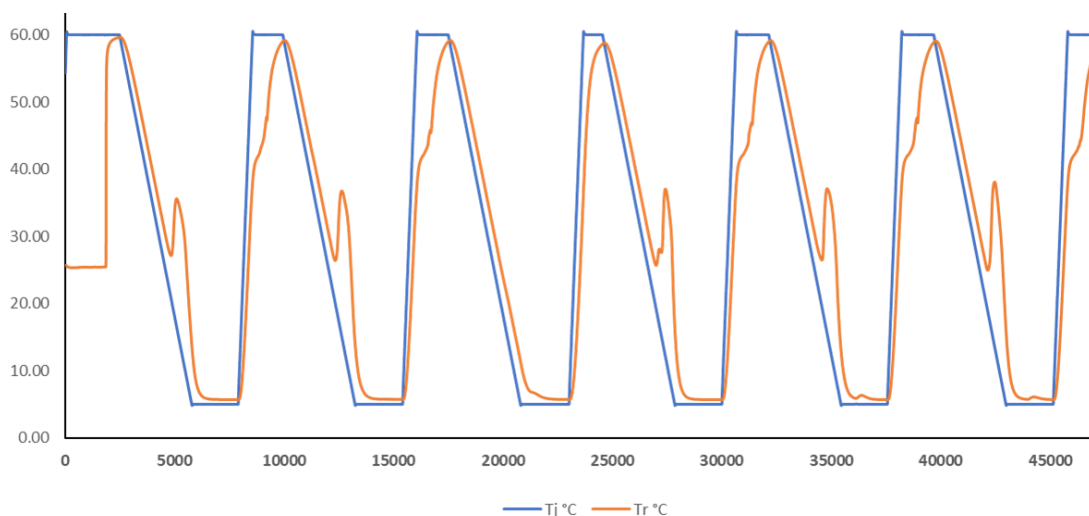


Abbildung 4-1: Thermische Zyklentests an Calciumnitrat Tetrahydrat mit Keimbildner BaCO₃ (Quelle: Hochschule Luzern).

Die Unterkühlung der Calciumnitrat Tetrahydrat-Proben (Probengröße ca. 10 ml) konnte durch die Zugabe des Keimbildner BaCO_3 reduziert werden. Weitere Arbeiten, um das Phasenwechselverhalten von Calciumnitrat Tetrahydrat für den Einsatz in verkapselten PCM zu verbessern, können die genaue Einstellung der minimal erforderlichen Menge an Keimbildner, die Auswahl eines geeigneten Verdickungsmittels zur Stabilisierung des Keimbildners sowie ausgedehnte Zyklenstabilitätstests unter Anwendungsbedingungen (Temperaturgrenzen, Zyklenzahl, etc.) umfassen.

4.3.2 Mischung aus Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser

Im System Calciumchlorid + Magnesiumchlorid + Wasser findet sich in einem von Lane [14] veröffentlichten Phasendiagramm eine peritektische Mischung (Abbildung 4-2). Gemäß den Angaben von Lane und früheren experimentellen Arbeiten am ZAE Bayern weist dieses Peritektikum einen Schmelzübergang bei ca. 42°C auf.

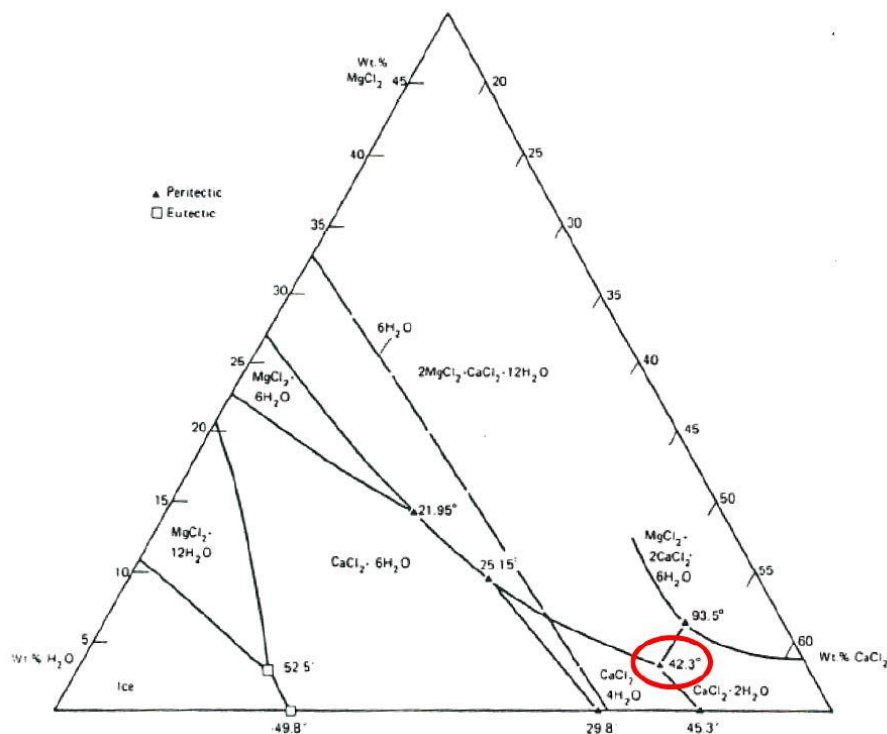


Abbildung 4-2: Phasendiagramms des Systems Calciumchlorid + Magnesiumchlorid + Wasser in der polythermen Projektion auf die Konzentrationsebene. (Quelle: [14]). Lage der peritektischen Mischung rot markiert.

Dem Phasendiagramm kann die Information entnommen werden, dass das Peritektikum aus den Salzhydraten Calciumchlorid Dihydrat, Calciumchlorid Tetrahydrat und einem Doppelsalzhydrat bestehend aus Calciumchlorid und Magnesiumchlorid ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) gebildet wird.

In EuteQ wurde eine Mischung entsprechend der Zusammensetzung des Peritektikums hergestellt und mittels DSC untersucht. Es wurden umfangreiche DSC-Messungen dieser peritektischen Zusammensetzung durchgeführt, wobei auch potenzielle Keimbildner hinzugefügt wurden, von denen bekannt ist, dass sie die Keimbildung von Calciumchlorid Hexahydrat fördern. Das peritektische Schmelzen konnte jedoch nicht zuverlässig erreicht werden. Es wird vermutet, dass insbesondere die Kristallisation des Doppelsalzhydrats in DSC-Messungen ausbleibt.

Trotz der vorteilhaften Eigenschaften der Salze Calciumchlorid und Magnesiumchlorid mit Blick auf eine kommerzielle Nutzung wurde daher entschieden, das System Calciumchlorid + Magnesiumchlorid + Wasser im Rahmen des Projekts nicht weiter zu untersuchen.

4.3.3 Mischung aus Natriumacetat, Natriumnitrat und Wasser

Natriumacetat Trihydrat hat eine hohe Schmelzenthalpie von etwa 260 J/g bei einer Schmelztemperatur von 58 °C [15]. Um die Schmelztemperatur von Natriumacetat Trihydrat in den Bereich von 35 bis 45 °C zu senken, wurden Phasendiagramme mit Natriumacetat und anderen Salzhydraten oder Salzen berechnet und nach eutektischen oder peritektischen Mischungen ausgewertet. Da das modifizierte BET-Modell auf Systeme mit gemeinsamen Ionen (d. h. Salze bzw. Salzhydrate, die entweder über die gleichen Kationen oder die gleichen Anionen verfügen) beschränkt ist, wurden zunächst Mischungen von Natriumacetat mit Natriumsalzen berechnet.

Als aussichtsreich erwies sich das System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser, dessen berechnetes Phasendiagramm in Abbildung 4-3 gezeigt ist.

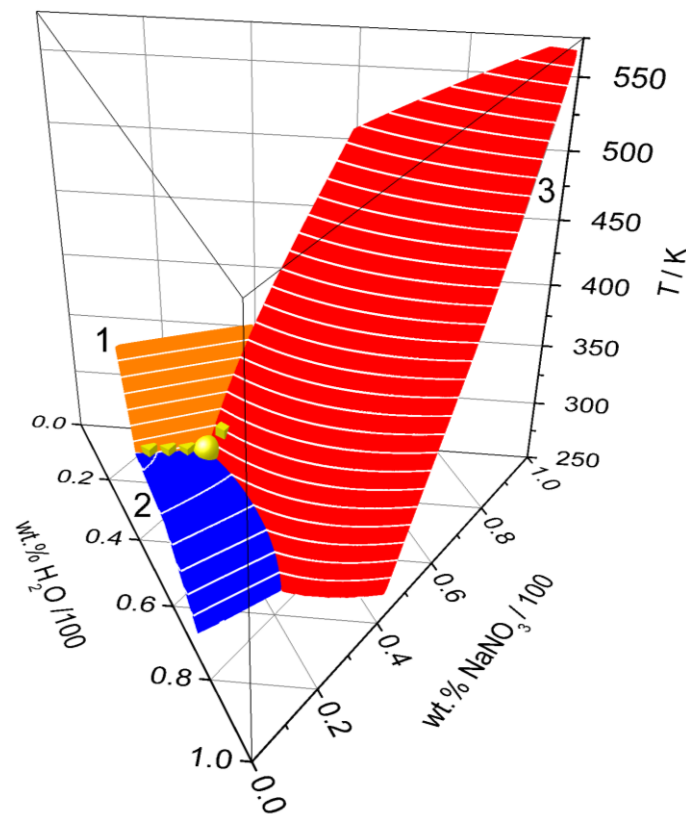


Abbildung 4-3: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser; im Vorhaben identifizierte und experimentell untersuchte Mischungszusammensetzung (gelbe Kugel); Zusammensetzungen weiterer DSC-Messungen (gelbe Würfel).

Das dargestellte System enthält die Salze Natriumnitrat (rot) und Natriumacetat (orange) sowie das Salzhydrat Natriumacetat Trihydrat (blau). In diesem System wurde eine interessante peritektische Mischungszusammensetzung identifiziert und experimentell charakterisiert (mit einer gelben Kugel markiert). Die berechnete Zusammensetzung beträgt 46,75 Gew.-% Natriumacetat + 16,75 Gew.-% Natriumnitrat + 36,5 Gew.-% Wasser. Die peritektische Temperatur wird mit 52 °C vorhergesagt.

Zusätzlich zur peritektischen Zusammensetzung wurden weitere DSC-Messungen entlang der Phasengrenzlinie zwischen den Liquidusflächen von Natriumacetat und Natriumacetat Trihydrat durchgeführt (gelbe Würfel in Abbildung 4-3). Die Ergebnisse der DSC-Messungen zeigt Abbildung 4-4.

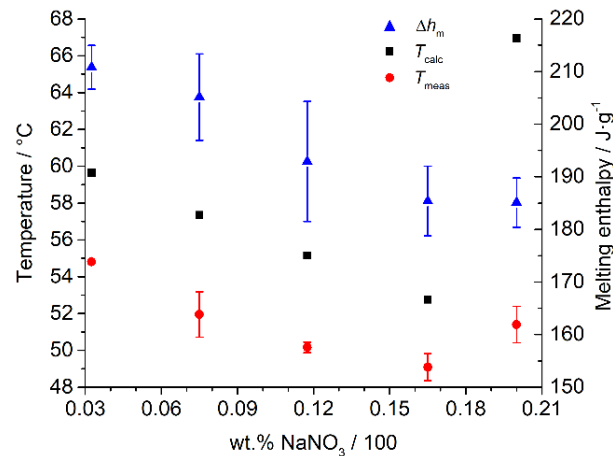


Abbildung 4-4: Gemessene (T_{meas} , rote Kreise) und berechnete (T_{calc} , schwarze Quadrate) Schmelztemperaturen und gemessene Schmelzenthalpien (Δh_m , blaue Dreiecke).

Von den gemessenen Proben weist die Probe mit 16,5 Gew.-% NaNO₃ die Zusammensetzung auf, die dem berechneten Peritektikum am nächsten kommt. Die gemessene Onsettemperatur des Schmelzpeaks beträgt $T_{\text{meas}} = (49,1 \pm 0,7)$ °C, und die Schmelzenthalpie beträgt $\Delta h_m = (185 \pm 7)$ J·g⁻¹. Die angegebenen Temperatur- und Enthalpieunsicherheiten entsprechen den Standardabweichungen von drei Messungen.

Die vorhergesagte peritektische Zusammensetzung wurde damit anhand DSC-Messungen validiert. Die Flüssigkeitsdichte des Peritektikums wurde im Temperaturbereich von 60 bis 85 °C gemessen (Tabelle 4-3). Die Flüssigkeitsdichte wird benötigt, um die massenspezifische Schmelzenthalpie in einen volumetrischen Wert umzurechnen, der zur Abschätzung der Energiedichte des in Makrokapseln eingesetzten PCM erforderlich ist.

Tabelle 4-3: Gemessene flüssige Dichte ρ des Peritektikums im System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser.

T / °C	ρ / kg·l ⁻¹
60	1,3628
65	1,3587
70	1,3546
75	1,3505
80	1,3464
85	1,3422

Bei 60 °C beträgt die Dichte 1,36 kg/l, womit das Peritektikum eine relativ hohe volumetrische Schmelzenthalpie von 250 kJ/l aufweist.

Natriumacetat Trihydrat ist dafür bekannt, dass es signifikant unterkühlt, d. h. die Kristallisation von Natriumacetat Trihydrat bei Abkühlung der Schmelze beginnt bei einer niedrigeren Temperatur als der Schmelztemperatur. Um die Unterkühlung von PCM zu verringern, können Keimbildner zugesetzt werden. Ein Screeningtest der Hochschule Luzern für Keimbildner ergab, dass die Zugabe von 3 Gewichtsprozent Dinatriumhydrogenphosphat (Na₂HPO₄) die Unterkühlung der peritektischen

Mischung auf 6 K reduziert. Ein repräsentativer Kühl-Heiz-Zyklus dieses Screeningtests ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

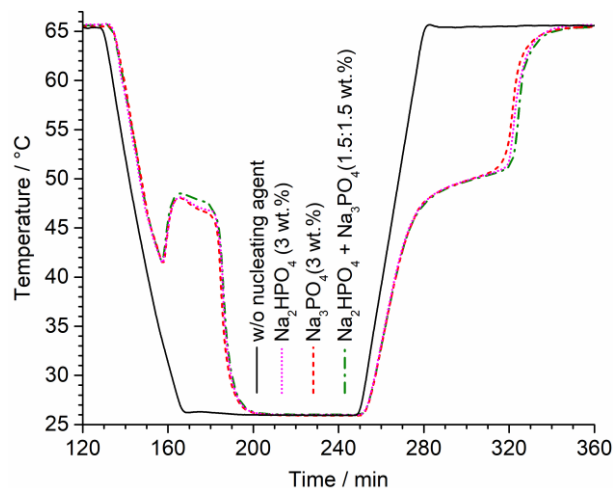


Abbildung 4-5: Thermische Zyklentests des Peritektikums im System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser mit Keimbildnern Na₃PO₄, Na₂HPO₄ (3 Gew.-%) und einer Kombination aus 1,5 Gew.-% Na₃PO₄ und 1,5 Gew.-% Na₂HPO₄ im Vergleich zu einer Referenzprobe ohne Keimbildner.

Ohne Keimbildner (durchgezogene schwarze Linie) kristallisiert die peritektische Mischung zwischen bei Absenkung der Temperatur von 65 auf 25 °C nicht. Folglich bleibt die Probe flüssig und beim Erhitzen findet kein Schmelzübergang statt. Die Zugabe von Na₃PO₄ und Na₂HPO₄ reduziert die Unterkühlung des PCM erheblich, wobei für Na₃PO₄ eine durchschnittliche Unterkühlung von 8 K (gestrichelte rote Linie) und Na₂HPO₄ eine von 6 K (gepunktete magenta Linie) beobachtet wurden. Die Kombination von Na₃PO₄ und Na₂HPO₄ (gestrichelt-gepunktete olivfarbene Linie) reduziert die gemessene Unterkühlung nicht weiter.

Um die Wirksamkeit des Keimbildners unter wiederholten Schmelz- und Kristallisationsprozessen zu untersuchen, wurde eine Probe des Peritektikums mit 3 Gew.-% Na₂HPO₄ als Keimbildner mit einem Volumen von ca. 45 ml 42 thermischen Zyklen zwischen 20 und 70 °C unterzogen. Der Wechsel von Heizen zu Kühlen und umgekehrt erfolgte nach definierten Zeiträumen. Die gemessenen Temperatur-Zeit-Kurven aufeinanderfolgender thermischer Zyklen, die jeweils einen Kristallisations- und einen anschließenden Schmelzprozess umfassen, sind in Abbildung 4-6 übereinander dargestellt.

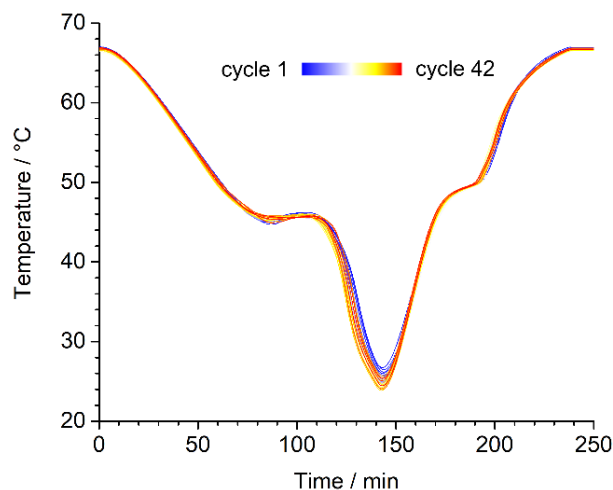


Abbildung 4-6: Erweiterter Temperaturwechselversuch des Peritektikums mit Na₂HPO₄ als Keimbildner.

Nach 42 Temperaturzyklen zeigt die Nukleationstemperatur einen leichten Anstieg und die am Ende des Abkühlungsprozesses erreichte Mindesttemperatur einen leichten Rückgang. Die Form des Schmelzplateaus bleibt unberührt. Insgesamt ist beim Vergleich der ersten Zyklen mit den späteren Zyklen keine relevante, signifikante Veränderung der Temperaturzykluscurven zu erkennen. Daher kann geschlossen werden, dass der Keimbildner Na_2HPO_4 nach 42 thermischen Zyklen in diesem Versuchsaufbau und innerhalb des angewandten Temperaturbereichs weiterhin wirksam ist.

Bei Salzhydraten kann der beobachtete Unterkühlungsgrad durch die untersuchte Probengröße beeinflusst werden. Daher sollte die Wirksamkeit dieser Keimbildner zur Verringerung der Unterkühlung des Peritektikums in einem anwendungsrelevanten Maßstab getestet werden, sobald die Randbedingungen einer möglichen Anwendung definiert sind.

Die Schmelztemperatur des Peritektikums von $49\text{ }^\circ\text{C}$ liegt zwar etwas oberhalb des ursprünglich anvisierten Bereichs. Dennoch eignet sich das Peritektikum für Warmwasserspeichersysteme. Außerdem legte diese Mischung das Fundament zur Entwicklung eines kommerziellen Speichermaterials durch den Projektpartner Cowa Thermal Solutions AG.

4.3.4 Mischung aus Magnesiumnitrat, Magnesiumbromid und Wasser

Für den Temperaturbereich von 60 bis $70\text{ }^\circ\text{C}$ wurden nur wenige geeignete Systeme bzw. Ausgangsstoffe identifiziert. Ein möglicherweise geeignetes Salzhydrat, das oberhalb dieses Temperaturbereichs schmilzt, ist Magnesiumnitrat Hexahydrat ($89\text{ }^\circ\text{C}$ Schmelztemperatur). Bei der Betrachtung von Systemen mit gemeinsamen Ionen sind im Fall von Magnesiumnitrat Hexahydrat Phasendiagramme mit Magnesiumsalzen (z. B. Magnesiumbromid, Magnesiumchlorid oder Magnesiumacetat) oder Nitratsalzen von Interesse. Als potenzielles PCM für den Bereich von 60 bis $70\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Phasendiagramm Magnesiumbromid + Magnesiumnitrat + Wasser berechnet (Abbildung 4-7).

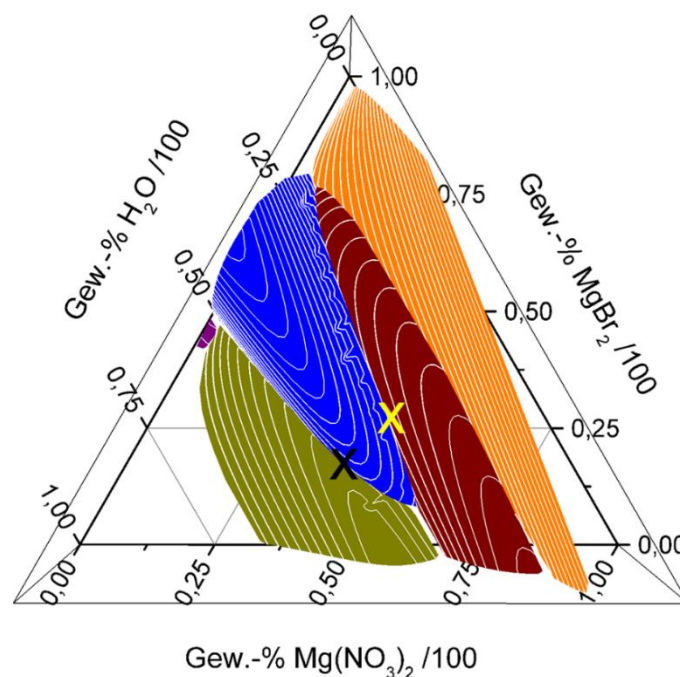


Abbildung 4-7: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Magnesiumbromid + Magnesiumnitrat + Wasser.

Das Phasendiagramm dieses Systems lässt sich nur teilweise berechnen, da sich Magnesiumbromid Hexahydrat bei etwa $165\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Diese Zersetzung wird in der Berechnung nicht berücksichtigt.

Folglich ist die Gültigkeit des berechneten Phasendiagramms sorgfältig zu prüfen. Das dargestellte System enthält das Salz Magnesiumnitrat (orange Liquidusfläche), die Salzhydrate Magnesiumnitrat Dihydrat (braun), Magnesiumnitrat Hexahydrat (oliv), Magnesiumbromid Hexahydrat (blau) und Magnesiumbromid Decahydrat (violett).

Auf der Grundlage des berechneten Phasendiagramms könnten interessante Mischungszusammensetzungen zwischen Magnesiumbromid Hexahydrat und Magnesiumnitrat Dihydrat (gelbes X, vorhergesagtes quasibinäres Eutektikum bei ca. 80 bis 85 °C) sowie zwischen den Magnesiumbromid Hexahydrat und Magnesiumnitrat Hexahydrat (schwarzes X, vorhergesagtes quasibinäres Eutektikum bei ca. 60 °C) bestehen. Insbesondere das vorhergesagte quasibinäres Eutektikum zwischen den beiden Hexahydraten könnte von der Temperatur zu dem anvisierten Bereich 60 bis 70 °C passen.

Da Magnesiumbromid den Anforderungskatalog der Cowa Thermal Solutions AG mit Blick auf eine kommerzielle Verwertung nicht ausreichend erfüllte, wurde von einer weitergehenden experimentellen Untersuchung möglicher Mischungen im System Magnesiumbromid + Magnesiumnitrat + Wasser abgesehen.

4.4 Fazit

Aus der Literatur und früheren Forschungsprojekten war zu Beginn des Vorhabens EuteQ eine Auswahl an Materialien vorhanden, die für die beiden Temperaturbereiche 35 bis 45 °C sowie 60 bis 70 °C als PCM bzw. für die Entwicklung von PCM auf der Basis von Mischungen in Frage kommen. Im Verlauf des Vorhabens wurde diese Auswahl im Projektkonsortium diskutiert, vor allem mit der Hochschule Luzern zwecks PCM-Entwicklung und mit Cowa Thermal Solutions AG hinsichtlich der Kommerzialisierung. Die Anforderungen bzgl. Preis, Nachhaltigkeit, Gefahrenpotential bei Verkapselung sowie späterer Anwendung in einem Speicher wurden fortlaufend diskutiert und präzisiert. Viele der potentiell geeigneten Materialien schieden im Zuge dessen aus. Vier aussichtsreiche PCM auf Basis von Salzhydraten und deren Mischungen wurden eingehender untersucht.

Insbesondere das im System Natriumacetat + Natriumnitrat + Wasser identifizierte PCM verdeutlichte die Wirksamkeit des im Vorhaben EuteQ angewandte Verfahren zur Entwicklung von salzhydratbasierten PCM auf Basis einer theoretischen Vorhersage und experimentellen Charakterisierung und legte das Fundament zur Entwicklung eines kommerziellen Speichermaterials durch den Projektpartner Cowa Thermal Solutions AG.

4.5 Referenzen

- [1] Hiebler, S., Hoock, P., Rathgeber, C., & Schmit, H. (2020). *Vorhersagemethoden und Charakterisierung von Stoffmischungen zur Entwicklung effizienter Phasenwechselmaterialien in relevanten Temperaturbereichen - ProperPCM: Schlussbericht: Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2015-31.05.2020*. [Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. Bereich Energiespeicherung]. <https://doi.org/10.2314/KXP:1866630458>
- [2] H. Kraack, E.B. Sirota and M. Deutsch. Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes. *Journal of Chemical Physics*, 112(15):6873-6885, 2000.
- [3] A. Abhat. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30(4):313-332, 1983.
- [4] J. Guion, J.D. Sauzade and M. Laügt. Critical examination and experimental determination of melting enthalpies and entropies of salt hydrates. *Thermochimica Acta*, 67:167-179, 1983.
- [5] M. Kenisarin and K. Mahkamov. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11: 1913-1965, 2007.
- [6] C.L. Yaws. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. William Andrew, 2008

- [7] S.D. Sharma, H. Kitano and K. Sagara. Phase change materials for low temperature solar thermal applications. Research Reports of the Faculty of Engineering, Mie University, 29:31-64, 2004.
- [8] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza and H. Mehling. Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and application. Applied Thermal Engineering, 23:251-283, 2003
- [9] C. Rathgeber, H. Schmit, P. Hennemann and S. Hiebler. Investigation of pinacone hexahydrate as phase change material for thermal energy storage around 45 °C. Applied Energy 136:7-13, 2014.
- [10] H. Kanwischer and R. Tamme. Development of media for dynamic latent heat storage for the low-temperature range. Part I: Thermal analysis of selected salt hydrate systems. NASA Technical Memorandum, NASA TM-77778, 1985.
- [11] K.K. Meisingset and F. Gronvold. Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K. III. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The Journal of Chemical Thermodynamics, 16:523-536, 1984.
- [12] H.G. Hirschberg. Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemia, Technik und Wirtschaftlichkeit. Springer, 1999.
- [13] G.A. Lane. Low temperature heat storage with phase change materials. The International Journal of Ambient Energy, 1(3):155-168, 1980.
- [14] Lane, G. A., & Lane, G. A. (Eds.). (1983). Solar heat storage: latent heat materials (Vol. 1). Boca Raton, FL, USA: CRC press.
- [15] Schmit, H., Rathgeber, C., Hock, P., & Hiebler, S. (2020). Critical review on measured phase transition enthalpies of salt hydrates in the context of solid-liquid phase change materials. Thermochimica Acta, 683, 178477.
- [16] Rathgeber, C. (2022). Mischungen aus Salzhydraten und Salzen als Phasenwechselmaterialien: Thermodynamische Modellierung und experimentelle Untersuchung von fest-flüssig Phasendiagrammen, Doctoral Thesis, TU Berlin, doi.org/10.14279/depositonce-16629.

5 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgte separat durch die Übersendung des Verwendungsnachweises an den Fördergeber. Der Zeit- und Kostenplan des ursprünglich beantragten und bewilligten Projekts wurde unter Berücksichtigung der sechsmonatigen kostenneutralen Verlängerung im Wesentlichen eingehalten. Abweichungen waren temporär und wurden innerhalb des Projekts aufgeholt.

6 Notwendigkeit öffentlicher Förderung

Bei dem Vorhaben handelte es sich um die Entwicklung grundlegender Methoden zur Materialentwicklung von PCM zur Latentwärmespeicherung. Dies ist ein aufwendiges Verfahren, welches viel Erfahrung und das Knowhow eines Forschungsinstitutes erfordern. Die damit verbundenen Kosten und das Risiko können nicht von einem Start-Up wie der Cowa Thermal Solutions AG getragen werden. Daher waren die Arbeiten nicht ohne eine öffentliche Förderung realisierbar.

7 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es erfolgt keine direkte wirtschaftliche Verwertung durch das ZAE Bayern, da die im Projekt erzielten Ergebnisse grundlegende Methoden zur Entwicklung von PCM auf der Basis von Salz-Wasser-Mischungen darstellen. Die direkte wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse des Teilvorhabens des ZAE Bayern erfolgte durch die Cowa Thermal Solutions AG. Ein separater Verwertungsplan listet die

sonstigen Verwertungsmöglichkeiten des ZAE Bayern auf und wurde dem Fördergeber separat übermittelt.

8 Relevante Erkenntnisse von dritter Seite

Erkenntnisse von dritter Seite, die die erzielten Ergebnisse beeinflussen, liegen dem ZAE Bayern nicht vor.

9 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

Über die Vorhersage und experimentelle Charakterisierung eines peritektischen Gemischs aus Natriumacetat, Natriumnitrat und Wasser wurde ein Vortrag bei der *Enerstock 2024*-Konferenz in Lyon, Frankreich, gehalten:

- Rathgeber, C., Schmit, H., Hiebler, S., Ilbas, M., Palacios, A., & O'Neill, P. (2024) Prediction and experimental characterization of a peritectic mixture of sodium acetate trihydrate and sodium nitrate to be used as phase change material. In *Proceedings of the 16th IEA ES TCP International Conference on Energy Storage (ENERSTOCK 2024)*, Lyon, France, 5–7 June 2024.

Eine auf diesem Vortrag aufbauende Veröffentlichung ist in Vorbereitung.