

Latentwärmespeicherung: „Neue Materialien und Materialkonzepte“

1. Einleitung

Latentwärmespeicherung mittels Phasenwechselmaterialien (engl. PCM) ist ein seit einigen Jahrzehnten untersuchtes Forschungsgebiet. Trotz der unübersehbaren Vorteile dieses Speicherverfahrens steckt die industrielle Umsetzung größtenteils noch in den Kinderschuhen. Sieht man von Kältespeichern ab, so gibt es weltweit nur etwa ein bis zwei Dutzend Unternehmen, die sich mit der Produktion von PCM-Produkten beschäftigen.

Harald Mehling
ZAE Bayern, Abteilung
„Energieumwandlung
und -speicherung“
Garching
Harald_Mehling@
ph.tum.de

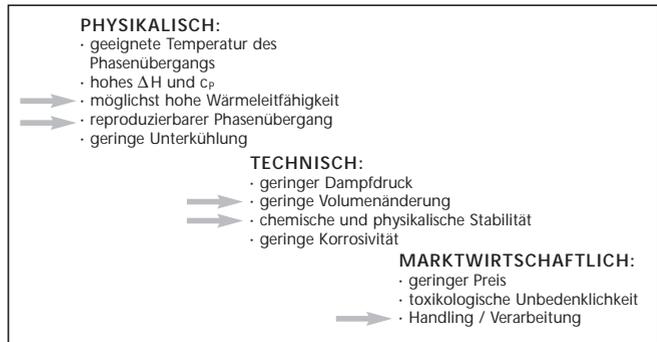
Einer der wesentlichen Gründe hierfür dürfte in den F&E-Strategien der Forschungsinstitute und der Firmen liegen. Bisher wurden vor allem Speziallösungen für einzelne Problemstellungen, d.h. Nischenmärkte, entwickelt, wodurch es möglich war, PCM-spezifische, technische Probleme im Gesamtsystem zu lösen. Dieser Ansatz in der Produktentwicklung hat allerdings einen gravierenden Nachteil: die Entwicklung kann nicht auf ein anderes Produkt übertragen werden. Gelingt es, die technischen Probleme der PCM unabhängig von den anderweitigen Eigenschaften eines angestrebten Produktes zu lösen, so kann das PCM als Zwischenprodukt vertrieben werden und somit, mit geringerem Aufwand an F&E, in weiteren Produkten eingesetzt werden. Dieser Ansatz in der Produktentwicklung ist somit zunächst mit einem signifikanten Mehraufwand bei der Entwicklung der PCM verbunden; dieser Mehraufwand zahlt sich dann allerdings langfristig aus. Seit etwa 10 Jahren werden diese Aspekte verstärkt berücksichtigt und resultieren mittlerweile in einer Reihe von PCM-Zwischenprodukten, die für die Weiterverarbeitung erhältlich sind.

Diese Entwicklung und die zur Zeit erhältlichen Produkte werden im vorliegenden Text beschrieben.

3. Anforderungen an PCM

Abb. 1 listet die wesentlichen Anforderungen an ein PCM auf. Bezüglich der physikalischen Anforderungen gilt prinzipiell natürlich der geeignete Schmelzpunkt als erstes Kriterium.

Abbildung 1
Physikalische, technische
und marktwirtschaftliche
Anforderungen an
ein PCM



Des weiteren wird eine hohe Schmelzenthalpie ΔH und Wärmekapazität c_p generell gefordert. Hier gibt es auch schon für viele Anwendungen geeignete Materialien. Diese haben meist auch gute technische Eigenschaften bezüglich Dampfdruck; beim Korrosionsverhalten existieren meist gangbare Lösungswege. Wesentliche Schwachpunkte der PCM sind ihre

- geringe Wärmeleitfähigkeit
- die teils fehlende Reproduzierbarkeit des Phasenübergangs
- die Volumenänderung beim Phasenübergang
- die Langzeitstabilität sowie
- die Handhabbarkeit in der Verarbeitung

4. Lange bekannte PCM

Nahezu alle PCM-Produkte basieren auf drei PCM-Klassen.

- Eutektische Salz-Wasser-Lösungen für $T < 0\text{ °C}$
- Paraffine für $0\text{ °C} < T < 150\text{ °C}$
- Salzhydrate für $0\text{ °C} < T < 130\text{ °C}$

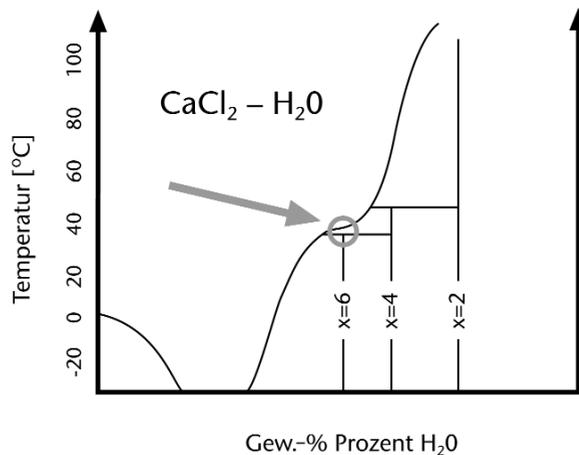
Die erste Gruppe, eutektische Salzlösungen, ist lange bekannt und wird in großem Umfang eingesetzt; allerdings nicht zur Wärme-, sondern zur Kältespeicherung. Die zweite Gruppe, Paraffine, hat nur wenige technische Probleme. Da Paraffine auf einem einzigen Stoff basieren, separieren sie nicht und sind zyklenstabil. Da Paraffine chemisch gesehen reaktions-träge Stoffe sind, sind sie generell nicht toxisch und zeigen keine Korrosion an Metallen. Allerdings besitzt sie meist nur Schmelzenthalpien von 200 kJ/kg bei Dichten von 0,7 bis 0,9 kg/L. Ihre volumenspezifische Schmelzenthalpie liegt somit unter 200 kJ/l. Deshalb wird für die Wärmespeicherung im Temperaturbereich von 0 °C bis etwa 130 °C meist die dritte Gruppe, Salzhydrate, bevorzugt. Auch sie haben Schmelzenthalpien von etwa 200kJ/kg, allerdings verglichen mit den Paraffinen wesentlich höhere Dichten von 1,4 bis 1,6 kg/l. Die bekanntesten Salzhydrate, vor allem wegen ihres niedrigen Preises, sind:

- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 27 °C
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 32 °C
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 °C
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 48 °C
- $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 58 °C

All diese Salzhydrate besitzen allerdings einen gravierenden Nachteil: sie schmelzen nicht kongruent, d.h. es bilden sich beim Aufschmelzen mehrere Phasen, die sich aufgrund ihrer

unterschiedlichen Dichte räumlich trennen. Soll das Material wieder verfestigt werden, gelingt dies in der Regel nur unvollständig. Ein gutes Beispiel ist $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Schmelzpunkt von 27°C . Wie Abb. 2 zeigt, geht das Hexahydrat bei der Erwärmung nicht direkt in die flüssige Phase des $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über, sondern bildet zunächst $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und eine flüssige Phase mit mehr Wasser (Pfeil). Das $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ setzt sich aufgrund seiner höheren Dichte als Bodensatz ab. Damit sich die flüssige Phase beim Abkühlen wieder komplett in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ umwandelt, muss zunächst dieser Bodensatz aufgelöst werden. Dieser Vorgang benötigt allerdings Zeit und auch höhere Temperaturen, da der Schmelzpunkt von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ höher ist als der von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Abbildung 2
Phasendiagramm
eines nicht kongruent
schmelzenden PCMs am
Beispiel des $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(nach Lane et al.)



Es gibt im wesentlichen drei bekannte Verfahren, um das Bilden eines Bodensatzes zu umgehen:

- Mikroverkapselung des Salzhydrats
- Umrühren des Salzhydrats sowie
- Zugabe von zusätzlichem Wasser

Das heißt, es gibt technische Möglichkeiten, das Problem der Separation beim Zyklieren zu umgehen. Die meisten bis heute durchgeführten Entwicklungen von Speichern beruhen auf diesem Ansatz. Ein Beispiel ist der Speicher, der in Zusammenarbeit der DLR mit der Alfred Schneider GmbH entwickelt wurde (Abb. 3).

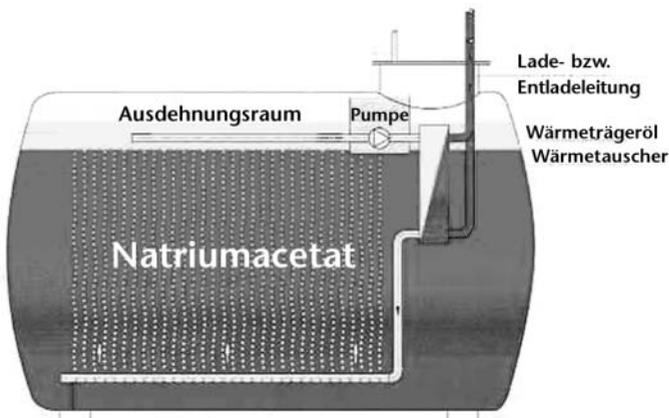
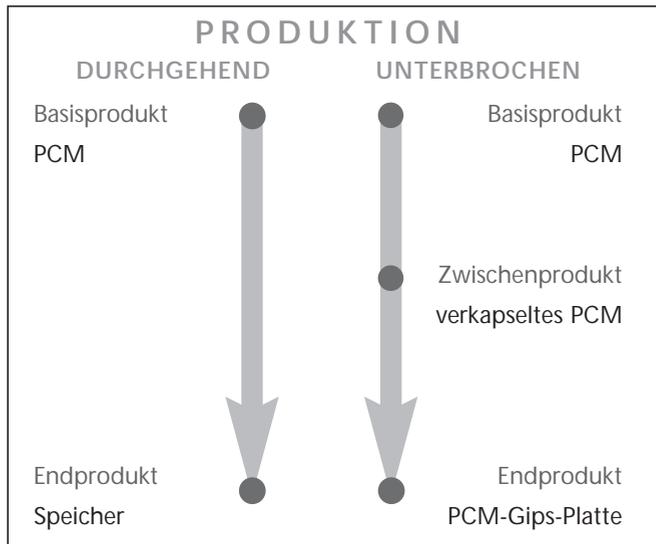


Abbildung 3
Latentwärmespeicher
auf Basis von Natrium-
acetat trihydrat. Durch
Zusatz von Wasser und
durch Umwälzen des
PCM wird Separation
verhindert

Um das Separieren zu verhindern, wird dem PCM etwas Wasser hinzugefügt. Durch das Versprühen des Wärmeträgeröls und seinen direkten Kontakt zum Speichermedium werden des weiteren vergleichsweise hohe Leistungen erzielt. Dieses Verfahren, PCM-spezifische Probleme (hier Separation und geringe Wärmeleitfähigkeit) im Gesamtsystem zu lösen, hat allerdings einen gravierenden Nachteil: es kommt zu keiner Marktverbreiterung. Im Falle des DLR / Schneider-Speichers kann, wie gesagt, das PCM nur durch das zusätzliche Wasser und das Umpumpen verwendet werden. Passive Systeme ohne Pumpe oder kleinere Systeme, bei denen eine Pumpe aus Platzgründen nicht verwendet werden kann, können dieses PCM nicht nutzen.

Gelingt es jedoch, die Probleme des PCM zu lösen, so kann dieses als Zwischenprodukt vertrieben werden und somit, mit geringerem Aufwand an F&E, in den unterschiedlichsten Produkten eingesetzt werden (Abb. 4 rechts). Dieses Vorgehen ist also zunächst mit einem signifikanten Mehraufwand verbunden, der sich dann allerdings langfristig auszahlt. Analoges gilt natürlich auch für die Herstellung und Vermarktung von Zwischenprodukten wie etwa mikroverkapseltem PCM.

Abbildung 4
 Vermarktungsstrategien.
 Links: durchgehender Entwicklungsstrang; es genügt, wenn das PCM im Endprodukt funktioniert.
 Rechts: unterbrochener Entwicklungsstrang; das PCM muß unabhängig vom Endprodukt funktionsfähig sein; der Entwicklungsaufwand für das PCM steigt, seine Marktfähigkeit allerdings auch



Seit etwa 10 Jahren werden diese Aspekte verstärkt bei der Entwicklung von PCM-Produkten und PCM-Zwischenprodukten berücksichtigt.

5. Neue PCM-Materialien

Auf dem Gebiet der PCM-Materialien gibt es zwei wesentliche Neuerungen, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Eutektische Mischungen von Salzhydraten: Merck KGaA

Im Bereich der technischen Chemikalien der Merck KGaA wurde vor mehr als 10 Jahren eine Gruppe gegründet, die sich auf die Entwicklung von Salzhydraten als PCM spezialisiert hat. Wesentliche Entwicklungsziele waren

- hohe Zyklenstabilität der PCM
- keine Phasentrennung
- höhere Anzahl an Schmelztemperaturen durch Verwendung von Mehrkomponentensystemen sowie zu deren Entwicklung notwendige
- Berechnung der Phasendiagramme

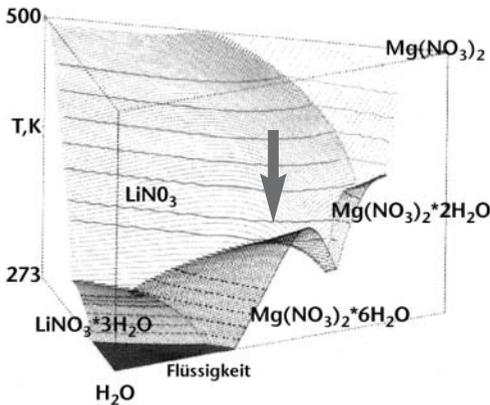


Abbildung 5
Phasendiagramm
des Systems $\text{LiNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$.
Der Pfeil markiert die
Zusammensetzung
des neuen PCM mit
Schmelzpunkt $72\text{ }^\circ\text{C}$

Abb. 5 zeigt ein Phasendiagramm eines solchen Mehrkomponentensystems. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist ein seit langem bekanntes PCM-Material mit Schmelzpunkt bei $89\text{ }^\circ\text{C}$ und kongruent schmelzend (Lane). Zur Entwicklung eines Latentwärmespeichers für Kraftfahrzeuge wurde jedoch ein Schmelzpunkt bei etwa $70\text{ }^\circ\text{C}$ gewünscht. Dies gelang durch Zusetzen von LiNO_3 ; der Schmelzpunkt wurde auf $72\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt (Pfeil).

Das so erhaltene PCM zeigt geringe Unterkühlung und eine hohe Zyklenstabilität. Selbst nach 10.000 getesteten Zyklen zeigte das Material keine Veränderungen in seinen Eigenschaften.

Mittlerweile hat die Merck KGaA ihre Aktivitäten auch auf andere Temperaturbereiche ausgedehnt. *Tab. 1* zeigt den aktuellen Stand der Entwicklungsarbeiten.

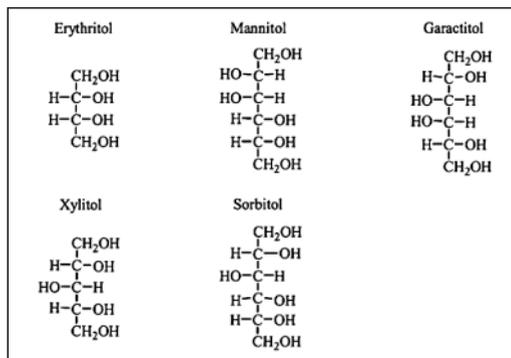
Tabelle 1
PCM der Merck KGaA

Schmelzpunkt [°C]	Schmelzenthalpie [kJ/kg]	Stand
72	168	Produkt
27	221	in Entwicklung
55	168	in Entwicklung
67	157	in Entwicklung

Zuckeralkohole: Mitsubishi Chemical

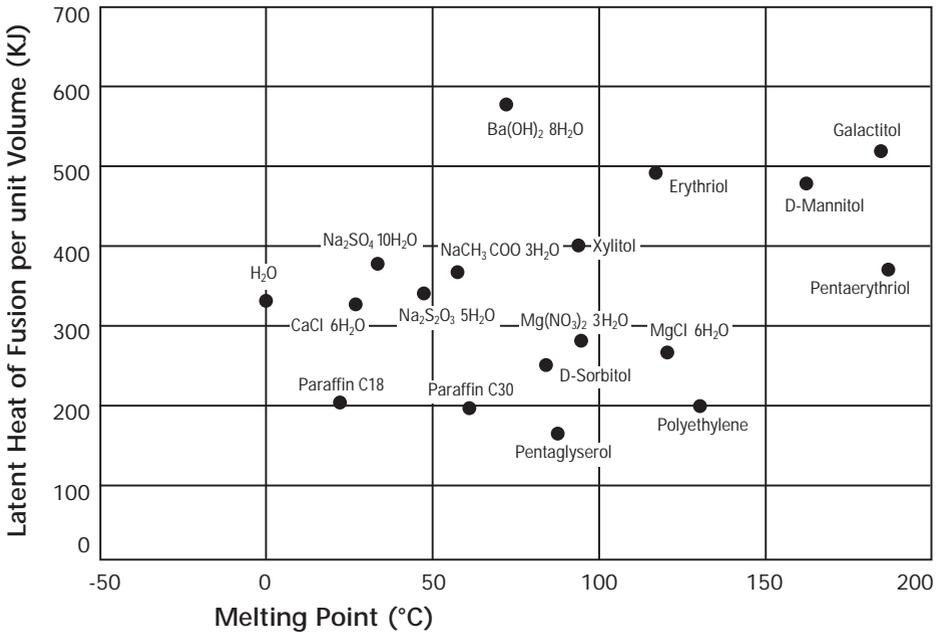
Eine weitere, wichtige Neuerung im Bereich der PCM-Materialien sind die sogenannten Zuckeralkohole (Kakiuchi et al. 1998). Diese werden zur Zeit von Mitsubishi Chemical entwickelt. *Abb. 6* zeigt die chem. Formeln einiger Zuckeralkohole.

Abbildung 6
Chemische Formeln
einiger Zuckeralkohole
(Kakiuchi et al. 1998)



Da die Zuckeralkohole Einkomponentensysteme sind, zeigen auch sie keine Separation. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften ist auch Korrosion mit Metallen nicht zu befürchten. Wie *Abb. 7* zeigt, haben sie außerordentlich hohe Energiedichten. Ihre Schmelzpunkte machen sie für Temperaturen, die für Warmwasserspeicher zu hoch sind, äußerst interessant.

*Abbildung 7
Energiedichten und Schmelzpunkte einiger Zuckeralkohole im Vergleich mit bereits bekannten PCM
(Kakiuchi et al. 1998)*



6. Neue PCM-Verbundmaterialien

Eine weitere, strategisch wichtige Entwicklungstendenz sind die mehr und mehr verfügbaren PCM-Verbundmaterialien. Sie bringen die in *Abb. 4* dargestellten Vorteile eines Zwischenproduktes voll zur Geltung.

Zielsetzung

Die Zielsetzung eines PCM-Zwischenprodukts lässt sich einfach beschreiben: man möchte Speichermodule, die wie ein Ziegelstein zu handhaben sind, jedoch mit wesentlich besserer Wärmespeicherfähigkeit. Das Zwischenprodukt soll also den folgenden Anforderungen genügen:

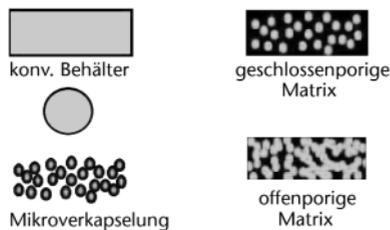
- chemische und physikalische Stabilität
- Zyklenstabilität
- bessere Handhabung
- keine äußere Volumenänderung
- erhöhter Wärmetransport

Kurzum, ein „rundum Sorglospaket“, das schon alle technischen Probleme in sich gelöst hat und somit sehr leicht weiter zu verarbeiten ist.

Abb. 8 zeigt unterschiedliche Ansätze der Verkapselung von PCM, mit denen geeignete Zwischenprodukte hergestellt werden können. Der erste, jemals realisierte und auch einfachste Ansatz ist die Makroverkapselung. Schon 1948 wurde dieser Ansatz zum ersten Mal verwendet, als Dr. Maria Telkes das erste mit PCM geheizte Solarhaus, das sogenannte „Dover house“ konstruierte und baute (Lane et al.). Es enthielt 21 Tonnen Glaubersalz, verteilt auf 5-Gallonen-Kanistern (je 19 Liter), die normalerweise für Insektizide verwendet werden.

Abbildung 8

Ansätze zur Verkapselung vom PCM, um geeignete Zwischenprodukte zu erhalten



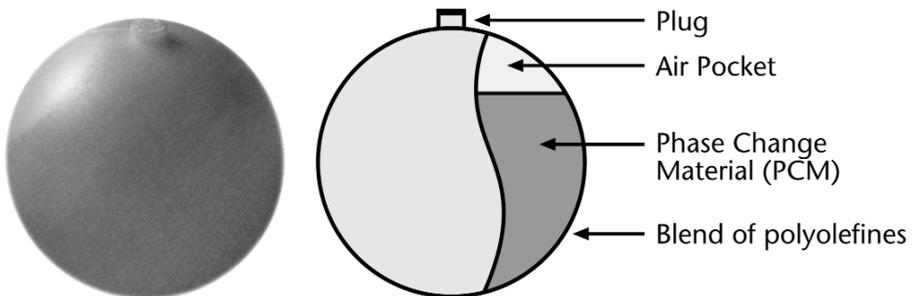
Ähnlich, jedoch in wesentlich kleineren Dimensionen, ist die sogenannte Mikroverkapselung. Sie ist ein physikalischer oder chemischer Prozess, bei dem kleine, flüssige oder feste Teilchen von 1 bis 100 nm Durchmesser mit einer festen Hülle umgeben werden (E. Jahns). Weitere Ansätze zur Verkapselung ist das Einbringen des PCM in eine Matrixstruktur mit offenen oder auch geschlossenen Poren.

Im Folgenden sollen nun einige wichtige Beispiele von Zwischenprodukten beschrieben werden.

Makroverkapselte PCM für Kältespeicher: Cristopia / Mitsubishi Chemical

Eines der besten Beispiele für eine Makroverkapselung stellen die mit PCM gefüllten Kunststoffkugeln der Firma Cristopia / Frankreich dar.

Abbildung 9
Aussehen und Aufbau
der mit PCM gefüllten
Kunststoffkugeln der
Firma Cristopia
(Cristopia website)

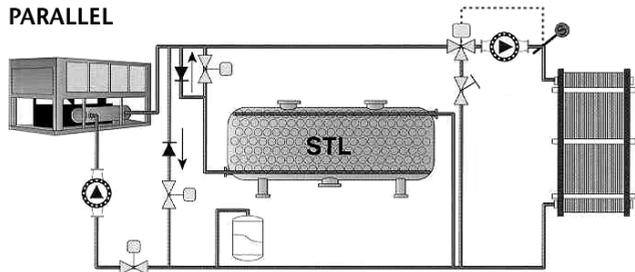


Diese Kugeln (Abb. 9) mit etwa 8 cm Durchmesser stellen separate PCM-Speichermodule dar, die leicht industriell herzustellen und weiter zu verarbeiten sind.

Zur Weiterverarbeitung werden die Kugeln als Schüttung in einen für die vorliegende Anwendung dimensionierten Stahltank eingebracht (Abb. 10). Das Wärmeträgerfluid

wird dann durch den Stahltank gepumpt und nimmt über die Oberfläche der Kugeln den Wärmeaustausch mit dem PCM vor.

Abbildung 10
Stahltank mit Schüttung
aus PCM-Kugeln in
einem Kältekreislauf
(Cristopia website)



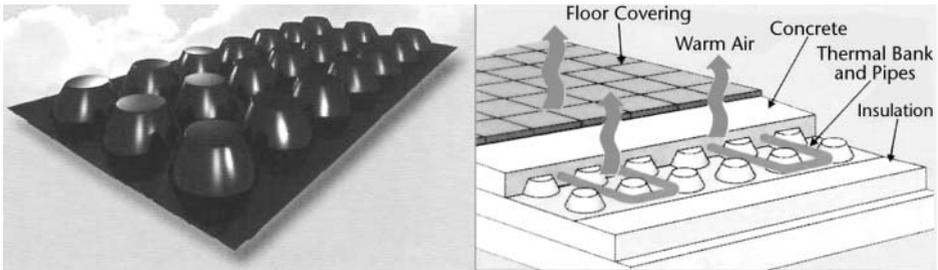
Bisher wurden von diesem System weltweit mehr als 300 Speicher mit Speichervolumen von 1,5 m³ bis 2000 m³ realisiert. Vor allem der modulare Aufbau sowie die einfache Handhabung sind die Vorteile dieses Systems.

PCM-Matten mit 27 °C Phasenübergang: TEAP / Luwa BV

Immer noch Makroverkapselung, jedoch schon etwas kleiner, benutzen die PCM-Produkte in Mattenform der Firma TEAP/ Australien (*Abb. 11*). Auch hier sind die wesentlichen Charakteristika

- Makroverkapselung von CaCl₂·6H₂O
- Fließbandproduktion der Matten
- modularer Aufbau
- leichte Verarbeitung

Die momentanen Anwendungen liegen vor allem in Fußbodenheizungen. *Abb. 11* zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Systems. Aufgrund der einfachen Handha-



bung und Bearbeitung der Matten, z.B. durch Schneiden, sind jedoch viele andere Einsatzmöglichkeiten denkbar. Die Entwicklung neuer Produkte auf Basis der PCM-Matten ist somit mit relativ geringem Aufwand verbunden.

*Abbildung 11
Matten mit PCM der
Firma TEAP (links).
Rechts, schematischer
Aufbau einer Fußboden-
heizung bei Verwendung
der PCM-Matten der
Firma TEAP
(TEAP website)*

Auslaufsichere Verbundwerkstoffe: Rubitherm Produkte

Einen sehr großen Schritt in Richtung Zwischenprodukte hat die Firma Rubitherm GmbH / Hamburg in den letzten Jahren vollzogen. Aufbauend auf die schon seit Jahren existierenden PCM auf Paraffinbasis wurden neue Zwischenprodukte entwickelt. All diese Zwischenprodukte basieren auf einem gemeinsamen Ansatz (Abb. 12). Ein offenporiges Matrixmaterial (Granulate, Faserplatten, etc.) wird zunächst mit Paraffin infiltriert.

Durch Zugabe einer speziellen Substanz wird anschließend ein Netzwerk innerhalb des Paraffins aufgebaut, welches dessen Fließfähigkeit unterdrückt, d.h. das Paraffin bindet. Vorteile des Systems sind

- keine „flüssige“ Phase
- reduzierte Volumenänderung
- einfache Handhabung

Abbildung 12
 Prinzipieller Ansatz der
 Firma Rubitherm GmbH
 zur Herstellung von
 PCM-Zwischenprodukten
 auf Paraffinbasis
 (Rubitherm GmbH
 website)

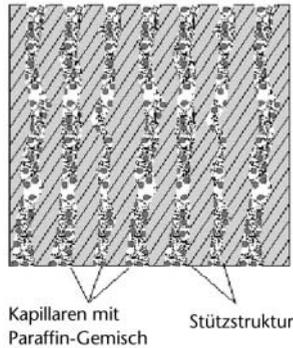
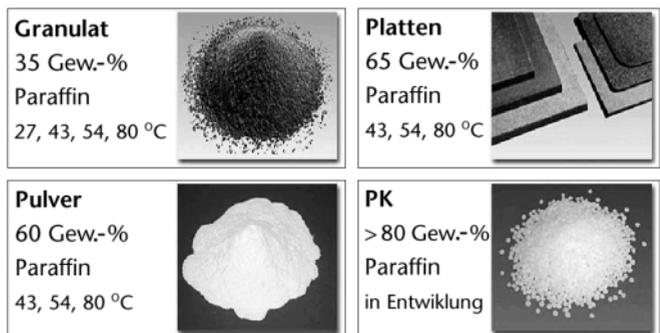


Abb. 13 zeigt die bisher entwickelten Zwischenprodukte. Als Matrixmaterial wurden hierbei ein Granulat aus Ton-erde, Platten aus Holzfaser sowie Pulver auf Silikatbasis verwendet. Diese werden mittlerweile in vielfältigen Anwendungen eingesetzt, so z.B. das Granulat als Schüttgut in Fußbodenheizungen, die Platten aus Holzfaser in Pizza-Warmhalteplatten und das Silikatpulver aufgrund seiner hohen Fließfähigkeit in Komfort-Therapieprodukten.

Abbildung 13
 Zwischenprodukte
 der Rubitherm GmbH
 auf Paraffinbasis



Das letzte, in Abb. 13 gezeigte Zwischenprodukt, das sogenannte PK, besitzt kein Matrixmaterial und kann somit extrudiert werden.

100-fach erhöhte Wärmeleitfähigkeit: SGL CARBON GmbH / ZAE Bayern

Eine Entwicklung in Richtung Verbesserung des Wärmetransports ist ein Verbundmaterial zwischen PCM und einer Graphitmatrix (Abb. 14). Dieses vor wenigen Jahren am ZAE Bayern entwickelte Material wird mittlerweile bei der SGL CARBON GmbH im Technikummaßstab produziert. Es besteht aus einer offenenporigen Graphitmatrix mit etwa 90 Vol.-% Poren. Volumenanteile von bis zu 85 % des PCM sind, je nach PCM, realisierbar. Hieraus ergibt sich eine Speicherdichte, die nur etwa 10-15 % unter der des reinen PCM liegt. Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundmaterials liegt bei etwa 25 W/(mK), nahezu unabhängig vom verwendeten PCM, und somit bis zu einem Faktor 100 über der des reinen PCM. Hohe Wärme- und Kälteleistungen sowie hohe Zyklenzahlen wie sie zur Rentabilität eines PCM-Speichers in vielen Fällen notwendig sind, werden hierdurch möglich. Da die Graphitmatrix schon Zwischenprodukt bei der Herstellung von Graphitfolien ist, kann die Zeit zur Umsetzung in ein Produkt verkürzt werden.

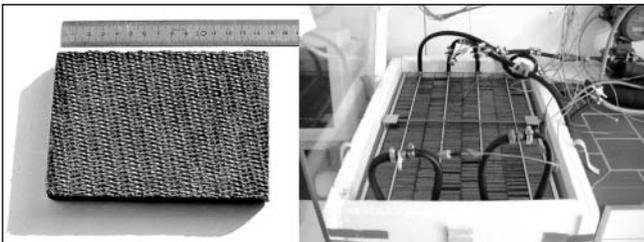


Abb. 14 (rechts) zeigt den ersten Laborspeicher, der auf Basis des neuen Verbundmaterials gebaut und getestet wurde. Bei einem Volumen von 56 l und einer Wärmeübertragerfläche von 0,7 m² zeigte er Heizleistungen von etwa 10 kW bei 40 °C Temperaturdifferenz.

Abbildung 14
Neues PCM-Graphit-
Verbundmaterial (links).
Erster Laborspeicher aus
dem mit den Firmen
SGL CARBON GmbH
und Merck KGaA durch-
geführten und von der
BFS geförderten Verbund-
projekt ISOTEG (rechts)

Quellenverzeichnis

Cristopia website

<http://www.cristopia.com/english/products/indproducts.html>

Merck KGaA website

<http://www.merck-ti.de/>

Rubitherm GmbH website

<http://www.rubitherm.de/>

TEAP website

<http://www.teappcm.com/>

Kakiuchi et al., „A Study of Erythritol as Phase Change Material“, 2nd Workshop des Annex10
12 - 13 November 1998, Sofia, Bulgaria,
Final Proceedings

<http://www.ket.kth.se/avdelningar/ts/annex10/WS2.htm>

E. Jahns, „Microencapsulated Phase change material“,
4th Workshop des Annex10, 28 - 29 Oktober 1999,
Benediktbeuern, Deutschland, Final Proceedings

<http://www.ket.kth.se/avdelningar/ts/annex10/WS4.htm>

Alfred Schneider GmbH website

<http://www.alfredschneider.de/>

Lane et al., „Solar heat storage: Latent heat material
Vol. 1: Background and scientific principles“,
CRC Press 1983