
Strukturierte Salz/Polymer-Komposite für die thermochemische Wärmespeicherung

Dissertation

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat)
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie
Universität Hamburg

von
PAUL ADAM KALLENBERGER

Hamburg 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis März 2018 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter	Prof. Dr. Michael Fröba
2. Gutachter	Prof. Dr. Simone Mascotto
Datum der Disputation	22.06.2018
Datum der Druckfreigabe	22.06.2018

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den

Paul Adam Kallenberger

Ich danke

PROF. DR. MICHAEL FRÖBA für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, die gute Unterstützung im Verlauf der Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen.

Bei JPROF. DR. SIMONE MASCOTTO möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das Interesse an meiner Arbeit bedanken.

PROF. DR. MICHAEL STEIGER und PROF. DR. DR. H.C. MULT. WITTKO FRANCKE danke ich für die Bereitschaft als Prüfer an meiner Disputation mitzuwirken. PROF. DR. MICHAEL STEIGER möchte ich auch für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung im ThessaPor Projekt danken.

DR. FELIX BRIELER und DR. FRANK HOFFMANN gilt besonderer Dank für die stetige fachliche Unterstützung im Verlauf der Arbeit, konstruktive Kritik, Verbesserungsvorschläge und Ermutigungen. Außerdem danke ich euch für die unterhaltsame Zeit abseits der Forschung.

Ich möchte mich bei einer Vielzahl von Personen bedanken, die an der Analytik meiner Proben beteiligt waren. ISABELLE, UTA, SANDRA und CLAUDIA danke ich für die umfangreichen Messungen an meinen Proben. Bei UTA möchte ich mich außerdem für die vielen guten Ideen und die gute Zusammenarbeit im Bereich der thermischen Analyse bedanken. DR. KONRAD POSERN möchte ich für zahlreiche kalorimetrische Untersuchungen und RENATE WALTER für unzählige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen danken. Bei DR. KIRSTEN LINNOW möchte ich mich für die Durchführung und die Hilfe bei der Interpretation der Wassersorptionen bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis Fröba möchte ich für die gemeinsame Zeit danken. Sowohl die hervorragende Unterstützung während der Arbeit als auch die Freizeit hat mir viel Freude bereitet. Ganz besonders möchte ich meinen aktuellen Bürokolleginnen und Kollegen ELLI, NORMAN und JAN, sowie den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen INGA, SVEN und BORIS für die schöne Zeit danken. Außerdem gilt mein Dank TIMO, JAN und SEBASTIAN für die gute Atmosphäre und Unterstützung im Labor.

Meinen Praktikantinnen und Praktikanten JIL RÜTER und ROMAN KUSTERER danke ich für die Hilfe im Labor.

Ohne die Unterstützung auch außerhalb der Universität wäre diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen. Meiner WG und meinen Freunden möchte ich für die Ablenkung vom Arbeitsalltag und die hervorragende Zeit vor und in Hamburg danken. Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich dafür, dass sie mich begleitet und an mich geglaubt haben und WENDY dafür, dass sie da ist.

Inhaltsverzeichnis

Formelsymbole und Abkürzungen	VIII
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Wärmespeicherung	3
2.1.1 Sensible Wärmespeicherung	4
2.1.2 Latente Wärmespeicherung	4
2.1.3 Adsorptive Wärmespeicherung	5
2.1.4 Thermochemische Wärmespeicherung	6
2.2 Salzhydrate	9
2.2.1 Magnesiumsulfat	12
2.2.2 Magnesiumchlorid	17
2.2.3 Calciumchlorid	21
2.2.4 Strontiumchlorid	25
2.3 Kompositmaterialien	29
2.3.1 Poröse Trägerstrukturen	34
2.3.1.1 Silicate	35
2.3.1.2 Zeolithe	37
2.3.2 Bottom-Up-Ansätze	39
2.3.2.1 Hydroxybenzole	40
2.3.2.2 Alginate	43
3 Analytische Methoden	47
3.1 Thermische Analyse	47
3.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	49
3.1.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)	49
3.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	50
3.2 Kalorimetrie	52
3.2.1 Differenzkalorimetrie	54
3.3 Physisorption	58
4 Motivation und Zielsetzung	65

5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Vorläufersalze	67
5.1.1	Hydromagnesit	69
5.1.2	Calciumcarbonat	74
5.2	Hydroxybenzolbasierte Systeme	76
5.2.1	Phenolbasierte Polymere als Trägerstruktur	78
5.2.1.1	Phenolbasierte Resole	78
5.2.1.2	Phenolbasierte Komposite (P-C-Phe-MgSO ₄)	81
5.2.2	Resorcinbasierte Polymere als Trägerstruktur	91
5.2.2.1	Resorcinbasierte Novolake	91
5.2.2.2	Resorcinbasierte Komposite (P-C-Res-MgSO ₄)	93
5.3	Alginatbasierte Systeme	102
5.3.1	Kompositsynthese durch Salzfällung	107
5.3.1.1	Calciumchlorid (C-CaCl ₂)	109
5.3.1.2	Strontiumchlorid (C-SrCl ₂)	128
5.3.2	Kompositsynthese durch Vorläufersalztransformation	142
5.3.2.1	Magnesiumsulfat (P-C-MgSO ₄)	147
5.3.2.2	Magnesiumchlorid (P-C-MgCl ₂)	164
5.3.2.3	Calciumchlorid (P-C-CaCl ₂)	181
6	Zusammenfassung und Ausblick	187
7	Summary and Prospects	191
8	Experimenteller Teil	195
9	Literatur	202
10	Anhang	211

Verwendete Formelsymbole

T^B	Beladungstemperatur
T^B	Inversionstemperatur
T	Temperatur
H	Enthalpie
S	Entropie
G	Gibbs Energie
C	Konstante
k_{ads}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
V_{ad}	Adsorbiertes Gasvolumen
V_{Mono}	Volumen einer Monolage
E_{des}	Desorptionswärme
E_{V}	Verdampfungswärme
k	Boltzmann-Konstante
R	Allgemeine Gaskonstante
M	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

AHS	Adsorptive Wärmespeicherung (<i>adsorptive heat storage</i>)
BET	Methode zur Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (<i>critical micelle concentration</i>)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermogravimetrie (<i>differential thermal analysis</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EISA	<i>evaporation-induced self-assembly</i>
FDU	Fudan Universität (<i>fudan university</i>)
Gew.-%	Gewichtsprozent - Prozentualer Anteil an der Gesamtmasse
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>International union of pure and applied chemistry</i>

KSKG	Makroporöses Silikagel Granulat
KSM	Feinporiges Silikagel Granulat
LHS	Latente Wärmespeicherung (<i>latent heat storage</i>)
M	Molare Masse
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (<i>metal-organic framework</i>)
PCM	Phasenwechselmaterial (<i>phase changing material</i>)
PEG	Polyethylenglycol
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktogramm (<i>powder X-ray diffraction pattern</i>)
QSDFT	<i>quenched solid density functional theory</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r.h.	Relative Feuchtigkeit (<i>relative humidity</i>)
SBA	<i>santa barbara amorphous</i>
SDA	Strukturdirigierendes Agens (<i>structure directing agent</i>)
SHS	Sensible Wärmespeicherung <i>sensible heat storage</i>
TA	Thermische Analyse (<i>thermal analysis</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse (<i>thermal gravimetric analysis</i>)
TG-MS	Kopplung von Thermogravimetrie und Massenspektrometrie
THS	Thermochemische Wärmespeicherung (<i>thermochemical heat storage</i>)
T_m	Schmelzpunkt (<i>melting point</i>)
Vol.-%	Volumenprozent - Prozentualer Anteil an dem Gesamtvolumen
XRD	Röntgendiffraktogramm (<i>X-ray diffraction pattern</i>)

1 Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch steigt kontinuierlich und wird aufgrund zunehmender Bevölkerungszahlen auf absehbare Zeit weiter wachsen. Ein Großteil der genutzten Energie wird durch fossile Energieträger wie Kohle, Gas und Öl bereitgestellt. Diese Ressourcen sind begrenzt verfügbar und ihre Nutzung geht mit der Freisetzung von Gasen einher, die erheblichen Einfluss auf das Klima haben. Seit Jahrzehnten wird Kohlenstoff durch Verbrennung als gasförmiges CO_2 in die Atmosphäre eingetragen und verändert aufgrund der enormen Mengen ihre Zusammensetzung. Die Auswirkungen dieser exzessiven Nutzung fossiler Energiequellen werden zunehmend sichtbar und Bestrebungen zur Nutzung regenerativer Quellen nehmen stetig zu. Außerdem werden Anstrengungen unternommen Energie effizienter zu nutzen und Prozesse zu optimieren, um den Energieverbrauch zu reduzieren.

Eine große Herausforderung bei der Nutzung nachhaltiger Energiequellen wie Windkraft, Wasserkraft und solarer Energie ist die effiziente Speicherung und Überbrückung von Versorgungslücken. Solare Energie kann vornehmlich in Phasen starker Sonneneinstrahlung und Windenergie nur bei geeigneten Wetterverhältnissen genutzt werden. Die daraus resultierende Diskrepanz zwischen Energiebereitstellung und Bedarf steht einem flächendeckenden Einsatz im Wege und verhindert bisher die vollständige Umstellung auf erneuerbare Energieträger. Neue Möglichkeiten der elektrischen Speicherung von Energie in Form von Batterien in Klein- und Großverbrauchern sowie in Kraftwerken ermöglichen die Überbrückung von sonnen- bzw. windarmen Perioden und erleichtern eine konstante Versorgung mit elektrischer Energie.

Neben der Speicherung von elektrischer Energie rückt in den letzten Jahren die Speicherung von thermischer Energie in den Fokus. Hierbei können zwei unterschiedliche Anwendung abgegrenzt werden, die zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Brennstoffe beitragen können. Einerseits kann Wärme solarthermisch bereitgestellt und bei geeigneter Speicherung der Wärme zeitunabhängig genutzt werden, andererseits kann bisher ungenutzte Abwärme gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt eingesetzt werden. Ein größerer Teil des Energiebedarf kann so durch regenerative Quellen gedeckt und die Ausbeutung primärer Energiequellen reduziert werden.

Ein erheblicher Teil (etwa 70 %) des Energieverbrauchs in Wohngebäuden wird für Raum- und Wasserbeheizung genutzt und etwa die Hälfte des gesamten Energieverbrauchs in

der europäischen Union entfällt auf Heiz- und Kühlprozesse (Abbildung 1.1).^[1-3] Dies verdeutlicht das enorme Einsparungspotential, welches durch effiziente Wärmespeicherung erreicht werden kann. Unterschiedliche Technologien eignen sich zur Wärmespeicherung und zeigen je nach Anwendungsgebiet Vor- und Nachteile. Die Speicherung von Wärme durch chemische Reaktionen weist die bei weitem höchste Speicherkapazität auf, ist allerdings gleichzeitig die komplexeste der Technologien. Die Optimierung und die Entwicklung von Materialien, die für diese Speicherform genutzt werden können, bildet die Grundlage für den Aufbau von Prototypen und den längerfristigen, großflächigen Einsatz der Technologie.

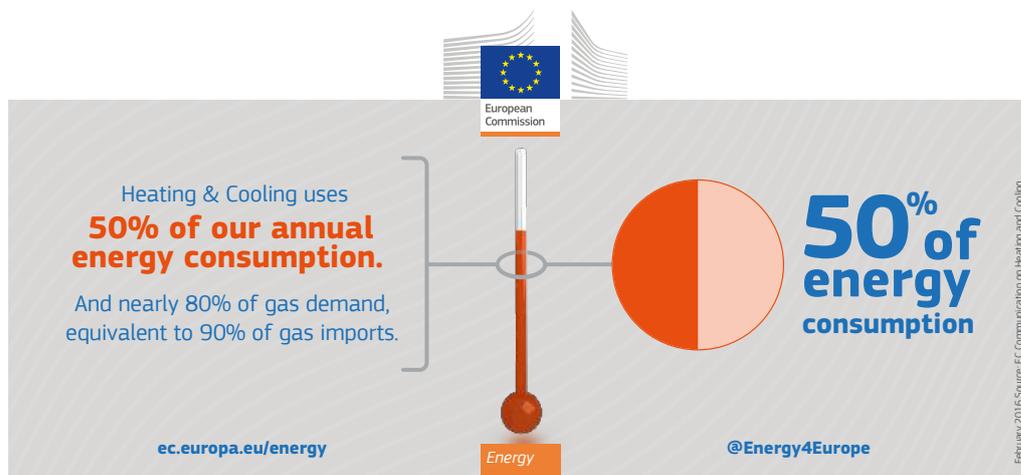


Abbildung 1.1 Infografik der Europäischen Kommission zum Energieverbrauch durch Heiz- und Kühlprozesse.^[4]

In der vorliegenden Arbeit sollen die unterschiedlichen Technologien kurz besprochen und im Detail auf die thermochemische Wärmespeicherung eingegangen werden. Der Stand der Forschung wird dargelegt, wobei die bereits existierenden Materialien für die thermochemische Speicherung besprochen und deren Vorteile sowie damit einhergehende Herausforderungen aufgezeigt werden. Anschließend werden die wichtigsten verwendeten analytischen Methoden besprochen und deren Eignung zur Charakterisierung der verwendeten Materialien beschrieben. Im Hauptteil werden verschiedene neu entwickelte Materialien vorgestellt und detailliert besprochen. Der Syntheseweg wird aufgezeigt und die Materialien werden im Hinblick auf die ablaufenden Prozesse und deren Eignung zur Wärmespeicherung diskutiert. Es wird untersucht, inwieweit die Materialien einen Fortschritt im Bereich der Wärmespeicherung durch reversible chemische Reaktion darstellen. Im Abschluss wird eine Bewertung der neuen Materialien vorgenommen und die Ergebnisse der Arbeit werden zusammengefasst.

2 Stand der Forschung

Der Stand der Forschung soll vorgestellt werden und die Grundlage für die Entwicklung des Konzepts dieser Arbeit und das synthetische Vorgehen liefern. Die unterschiedlichen Technologien zur Wärmespeicherung sollen kurz beschrieben werden, bevor der aktuelle Forschungsstand im Bereich der thermochemischen Wärmespeicherung aufgezeigt wird. Der Fokus liegt hierbei auf der Wärmespeicherung im Bereich niedriger Temperaturen bis 150 °C. Dieser Temperaturbereich ist vorrangig für solarthermische Speicherung interessant und wird durch Salzhydrate dominiert. Einige ausgewählte Salzhydrate werden eingehend beschrieben, um die thermodynamischen Grundlagen für die in der Arbeit erlangten Ergebnisse zu liefern. Die Herausforderungen, die mit der Verwendung von Salzhydraten einhergehen, werden aufgezeigt und mögliche Lösungswege präsentiert.

2.1 Wärmespeicherung

In den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen unternommen, neue Möglichkeiten zur effektiven Wärme- und Kältespeicherung zu entwickeln. Zum einen steht die Nutzung von Abwärme aus industriellen Prozessen, wie etwa der Stahlproduktion und Kleinverbrauchern wie dem Wäschetrockner im Fokus. Zum anderen sollen Speichermöglichkeiten für regenerativ gewonnene Wärme oder Kälte geschaffen werden.

Es ist wichtig, die Anforderungen der jeweiligen Anwendung zu berücksichtigen und die Art der Speicherung dahingehend zu optimieren. Generell kann zwischen kurzzeitiger Speicherung im Bereich von Stunden und langfristiger Speicherung im Bereich von Monaten unterschieden werden. Für industrielle Produktionsprozesse und solarthermische Kraftwerke ist die Speicherung von Wärme über einige Stunden angestrebt, während die Wärme bzw. Kälteversorgung von Gebäuden im Bereich von Stunden im Tag/Nacht-Zyklus bzw. im Bereich von Monaten im Sommer/Winter-Zyklus liegen kann. Die Rahmenbedingungen, wie etwa die Zeitspanne, der verfügbare Platz und die technischen Möglichkeiten bestimmen die Art der Wärmespeicherung, die eingesetzt werden kann.

Die Technologien zur Wärmespeicherung können in vier Bereiche eingeteilt werden (siehe Abbildung 2.1): sensible, latente, adsorptive und thermochemische Wärmespeicherung. Während sensible und latente Wärmespeicher physikalische Prozesse nutzen, handelt es sich im Falle von thermochemischer Wärmespeicherung um eine chemische Form der Wärmespeicherung. Die adsorptive Wärmespeicherung ist ein besonderer Fall, da hier

sowohl physikalische als auch chemische Prozesse zur Speicherung beitragen können. Die Technologien unterscheiden sich grundlegend in ihrer Art, Speicherdichte und in den notwendigen Rahmenbedingungen. Im Folgenden sollen die vier Prozesse kurz beschrieben werden.

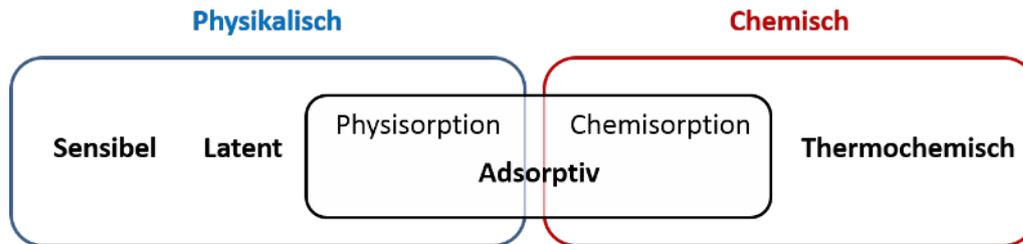


Abbildung 2.1 Übersicht über die Speichertechnologien zur Wärmespeicherung und deren Einteilung in physikalische bzw. chemische Prozesse.

2.1.1 Sensible Wärmespeicherung

Die sensible Wärmespeicherung (sensible heat storage, SHS) ist aus materialwissenschaftlicher Sicht die einfachste Form der Wärmespeicherung. Wärme wird als Temperaturdifferenz gespeichert. Die Temperatur des Speichermediums wird in Phasen eines Wärmeüberschusses erhöht und bei Wärmebedarf verringert. Die maximale Speicherdichte ist hierbei durch die spezifische Wärmekapazität des Speichermediums und den Temperaturbereich, in welchem das Material keiner Phasenumwandlung unterliegt, begrenzt. Wasser ist beispielsweise in der Lage, im Bereich zwischen 20 °C und 70 °C bei einer spezifischen Wärmekapazität von $4.19 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ etwa $0.2 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ an Energie zu speichern. Hierbei werden die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und die Volumenänderung vernachlässigt. Umfangreiche Informationen zur Technologie auf Basis der sensiblen Wärmespeicherung, den Speichermaterialien und deren Eigenschaften wurden von verschiedenen Forschungsgruppen erarbeitet und sind in der Literatur verfügbar.^[5–7] Eine Vielzahl von Prototypen, die sensible Wärmespeicherung erproben, wurde entwickelt und eine zunehmende Kommerzialisierung der Systeme führt zu einer weiten Verbreitung im Niedrigtemperaturbereich (Einfamilienhäusern, Gebäudekomplexen) und im Hochtemperaturbereich (solarthermischen Kraftwerken).^[8]

2.1.2 Latente Wärmespeicherung

Die latente Wärmespeicherung (latent heat storage, LHS) bedient sich der Phasenumwandlungsenthalpie zwischen unterschiedlichen Aggregatzuständen. Die verwendeten

Materialien werden daher oft als Phasenwechselmaterialien (phase changing material, PCM) bezeichnet. Meist handelt es sich hierbei um Phasenübergänge von flüssig zu fest. Die Temperatur des Speichermediums bleibt in der Regel nahezu unverändert und die Energie wird als Phasenübergangsenthalpie gespeichert. Die Speicherdichte ist hierbei durch die Umwandlungsenthalpie des jeweiligen Phasenübergangs begrenzt. Wasser kann beispielsweise beim Phasenübergang von fest zu flüssig bei 0 °C etwa $334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ speichern. Dies entspricht einer Speicherdichte von $0.3 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$. Umfangreiche Informationen zur latenten Wärmespeicherung, möglichen Speichermaterialien und Anwendungsmöglichkeiten sind verfügbar.^[6,9-12] Neben einer Vielzahl an Forschungsarbeiten zur latenten Wärmespeicherung gibt es bereits einige kommerzielle Anwendungen zum Abfangen von Temperaturspitzen in Bürogebäuden, der Abwärmenutzung in PKWs und der Anwendung als Taschenwärmer. Latente Wärmespeichersysteme bieten im allgemeinen höhere Speicherdichten als sensible Systeme, erfordern aber ein besseres Verständnis des genutzten Systems. Es sind im Gegensatz zur sensiblen Wärmespeicherung nicht nur Informationen zur Wärmekapazität notwendig, sondern die auftretenden Phasenübergänge müssen untersucht werden. Hierbei können beispielsweise verzögerte Kristallisationsprozesse durch die Ausbildung von unterkühlten Schmelzen eine Rolle spielen.

2.1.3 Adsorptive Wärmespeicherung

Adsorptive Wärmespeicherung (adsorptive heat storage, AHS) beschreibt die Speicherung von Wärme als Adsorptionsenthalpie von Atomen oder Molekülen (Adsorptiv) auf einer Oberfläche (Adsorbens). Generell muss zwischen zwei unterschiedlichen Prozessen der adsorptiven Wärmespeicherung unterschieden werden, die sich durch die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens unterscheiden. Physisorption beschreibt Adsorptionsphänomene, welche auf Grundlage physikalischer Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens auftreten. Chemisorption beschreibt die Adsorption an Oberflächen, z.B. durch chemische Reaktion mit funktionellen Gruppen. Oft kann die beobachtete Adsorption als eine Mischung aus Physisorption und Chemisorption beschrieben werden. Für poröse Silicamaterialien lässt sich eine Adsorption von Wasser beobachten, die zum einen durch physikalische Wechselwirkung und zum anderen durch Reaktion von Hydroxylgruppen auf der Materialoberfläche hervorgerufen wird. Unterschiedliche Materialien, wie Zeolithe,^[13] poröse Silicagele,^[14] Siliciumaluminiumphosphate und verschiedene metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic framework, MOF)^[15,16] wurden in Hinblick auf die adsorptive Wärmespeicherung untersucht und finden teilweise kommerziellen Einsatz.^[17,18]

2.1.4 Thermochemische Wärmespeicherung

Die thermochemische Wärmespeicherung beruht auf der Speicherung von Wärme als Reaktionsenthalpie. Eine allgemeine, exotherme Reaktion, die für thermochemische Wärmespeicherung genutzt werden kann ist in Formel 2.1 dargestellt.



Entscheidend für die Auswahl von möglichen Materialien ist die Reversibilität der Reaktion unter praxisnahen Bedingungen, wie etwa der Temperatur, die zum Laden des Speichers genutzt werden soll, bzw. beim Entladen freigesetzt werden soll. Für eine Langzeitspeicherung ist außerdem wichtig, dass alle Reaktionsteilnehmer unter Normalbedingungen gelagert werden können oder aus der Umgebung verfügbar sind. In den meisten Fällen werden Reaktionen von Gasen mit Feststoffen genutzt. Ein großer Vorteil ist hierbei, dass der gasförmige Reaktionsteilnehmer problemlos zu- bzw. abgeführt werden kann. Auch aus thermodynamischer Sicht ist die Reaktion eines Feststoffes zu mindestens einem gasförmigen Produkt während der Beladung mit Wärme sinnvoll. Dieser Zusammenhang ergibt sich bei der Betrachtung der freien Enthalpie.

$$\Delta G_{T^I} = \Delta H - T^I \Delta S = 0 \quad (2.2)$$

Hierbei ist H die Reaktionsenthalpie, G die freie Enthalpie und S die Entropie. Die dargestellte Formel 2.2 beschreibt ein chemisches System im Gleichgewicht. Die Temperatur T^I (Inversionstemperatur) ist dabei die Temperatur, ab welcher sich das Gleichgewicht in eine Richtung verschiebt. Gilt für die Temperatur T des Systems $T > T^I$ läuft die endotherme Reaktion ab. T^I beschreibt daher die Temperatur, ab der aus thermodynamischer Sicht eine Beladung des Systems mit Wärme möglich ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann die Gleichung umgestellt werden und es folgt Gleichung 2.3.

$$T^I = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.3)$$

Für die Reaktionsenthalpie gilt im thermodynamischen Gleichgewicht d.h. vereinfacht Formel 2.4.

$$\Delta H = T^I \Delta S \quad (2.4)$$

Soll eine hohe Speicherdichte des Systems erreicht werden, ist ein hoher Entropieunterschied zwischen Reaktionsprodukten und Edukten erstrebenswert. Das ist insbesondere für Systeme, bei denen es zum Übergang von Feststoffen in gasförmige Reaktionsprodukte kommt, gegeben.^[19] Zur praktischen Nutzung eines thermochemischen Wärmespeichers

muss die verfügbare Wärmequelle (z.B. Abwärme oder solarthermische Anlage) mindestens die Beladungstemperatur T^B erreichen für die $T^B \geq T^I$ gilt.

Reaktionen für thermochemische Wärmespeicherung werden in der Regel in Hochtemperaturanwendungen und Niedertemperaturanwendungen unterteilt, wobei für erste $T^B > 150 \text{ °C}$ und für letztere $T^B < 150 \text{ °C}$ gilt. Im Bereich der Hochtemperaturspeicherung spielen die Dehydratisierung von Hydroxiden, die Decarboxylierung von Carbonaten, die Dehydrierung von Hydriden bzw. die Redoxreaktion an Metalloxiden eine wichtige Rolle. Unterschiedliche Forschungsgruppen haben sich mit der thermochemischen Wärmespeicherung beschäftigt und ausführliche Übersichtsartikel publiziert.^[6,8,20–22] In Abbildung 2.2 sind unterschiedliche Materialien, welche für thermochemische Wärmespeicherung oberhalb von 150 °C in Frage kommen, dargestellt. Es sind jeweils Speicherdichten und mögliche Wärmebeladungstemperaturen aus Literaturquellen angegeben.

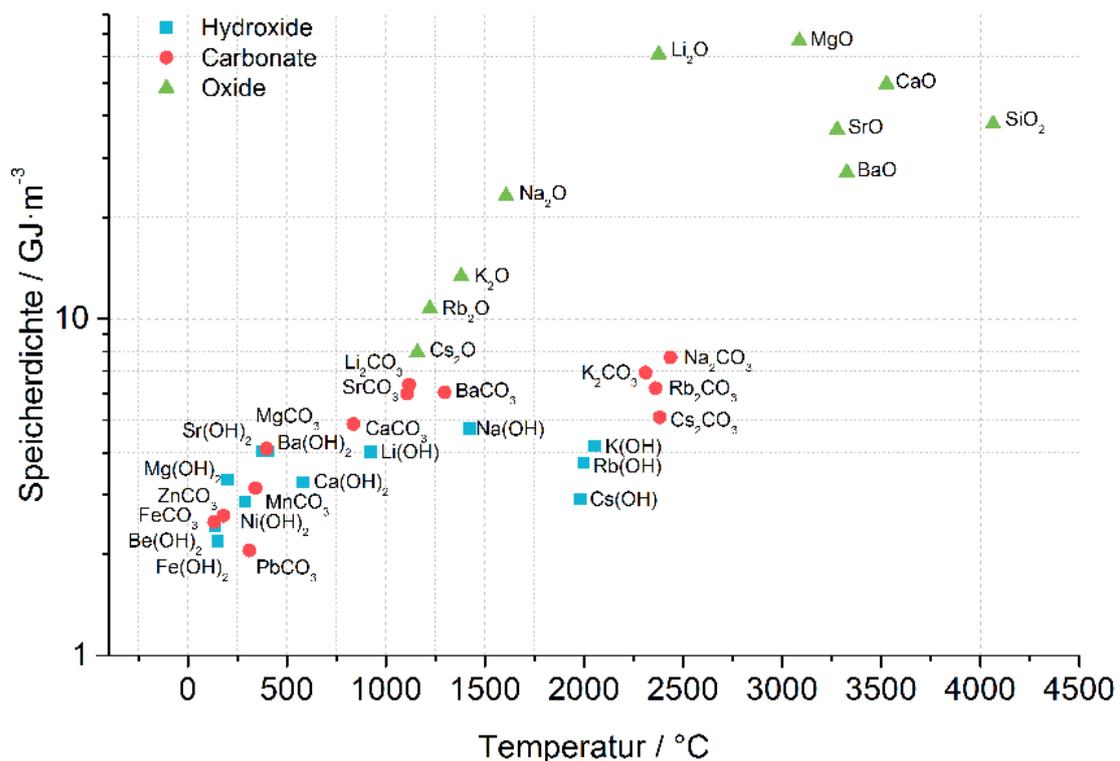


Abbildung 2.2 Übersicht von Materialien für die thermochemische Wärmespeicherung oberhalb von 150 °C . Die angegebenen Temperaturen und Speicherdichten beziehen sich auf Literaturwerte und können sich je nach Quelle unterscheiden.^[23–26]

Niedertemperaturanwendungen setzen voraus, dass die endotherme Beladungsreaktion bei Temperaturen unterhalb von 150 °C durchgeführt werden kann. Hier sind hauptsächlich

Reaktionen von Salzhydraten, -ammoniakaten oder -alkoholaten* denkbar.^[27,28] Diese Strukturen zeichnen sich gewöhnlich durch reversible Zersetzungsreaktionen bei niedriger Temperatur aus, in deren Verlauf einer der Reaktionspartner (hier Wasser, Ammoniak bzw. Alkohol), als gasförmiges Reagenz entweicht. Beispielfhaft sind die Reaktionen in den Reaktionsgleichungen 2.5 bis 2.7 gezeigt.



Salzammoniakate und -alkoholate werden vornehmlich in Zusammenhang mit Kühlprozessen untersucht, während Salzhydrate die bei weitem wichtigsten Materialien für Niedrigtemperatur-Wärmespeicherung ausmachen. Im Folgenden sollen Salzhydrate im Allgemeinen und CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 und SrCl_2 im Besonderen genauer besprochen werden.

*Der Begriff Alkoholat folgt einer nicht eindeutigen Nomenklatur. Hier sind Kristalle eines Salzes mit eingelagerten Alkoholen gemeint.

2.2 Salzhydrate

Als Salzhydrate werden Feststoffe bezeichnet, bei denen neben den Anionen und Kationen des Salzes Wassermoleküle als Teil der Kristallstruktur vorliegen. In der Regel bilden die Wassermoleküle koordinative Bindungen mit dem Kation des Salzes aus, können aber auch über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Kation oder dem Anion des Salzes wechselwirken.^[29] Die gängige Schreibweise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gibt keinen Aufschluss über die vorliegende Art der Wechselwirkung und impliziert lediglich die Anwesenheit von fünf Wassermolekülen im Kristallsystem. Die Summenformel $\text{Cu}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ deutet an, dass vier Wassermoleküle koordinativ an das Kupferkation gebunden sind und ein weiteres mit dem Sulfatanion wechselwirkt. Die Koordination von Wassermolekülen an das Kation des Salzes ist die Ursache dafür, dass Hexahydrate (Oktaedrische Koordinationssphäre) und Tetrahydrate (Tetraedrische Koordinationssphäre) für viele Salze als stabile Hydrate gefunden werden können.

Salzhydrate eignen sich gut zur thermochemischen Wärmespeicherung, da sie in Abhängigkeit von Wasserdampfdruck und Temperatur reversibel Wasser aufnehmen (hydratisieren) bzw. abgeben (dehydratisieren) können. Eine Vielzahl von Salzhydraten lässt sich unterhalb von 150 °C vollständig dehydratisieren wie etwa $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Der Temperaturbereich unterhalb von 150 °C ist vor allem für saisonale Wärmespeicherung interessant, da sich besagte Temperaturen mit Hilfe von Röhrenkollektoren erreichen lassen und so eine solare Beladung des Speichers ermöglicht wird.^[30] Die Wärme, die durch die Hydratation der Salze geliefert wird, kann bei Temperaturen zwischen 40 °C und 80 °C beispielsweise für die Warmwasserbereitstellung oder die Raumluftheizung genutzt werden. Einige Salze, wie etwa $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, lassen sich bei der genannten Wärmebelastungstemperatur nur partiell dehydratisieren und benötigen unter Normaldruck Temperaturen oberhalb von 200 °C zur Dehydratation zum wasserfreien Salz. In diesen Fällen verläuft der Speicherzyklus zwischen zwei unterschiedlichen Hydratstufen wie etwa dem $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und dem $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abbildung 2.3 zeigt eine Übersicht von Salzen, die für thermochemische Wärmespeicherung in Frage kommen und in der Literatur diskutiert wurden. Die theoretischen Speicherdichten können aus thermodynamischen Daten berechnet werden, während sich die jeweiligen Temperaturen, die zur vollständigen Dehydratation notwendig sind, je nach Literaturquelle unterscheiden und zum Teil stark vom Wasserdampfdruck abhängig sind. Die dargestellten Temperaturen sind daher nur ein Indiz für einen entsprechenden Temperaturbereich.

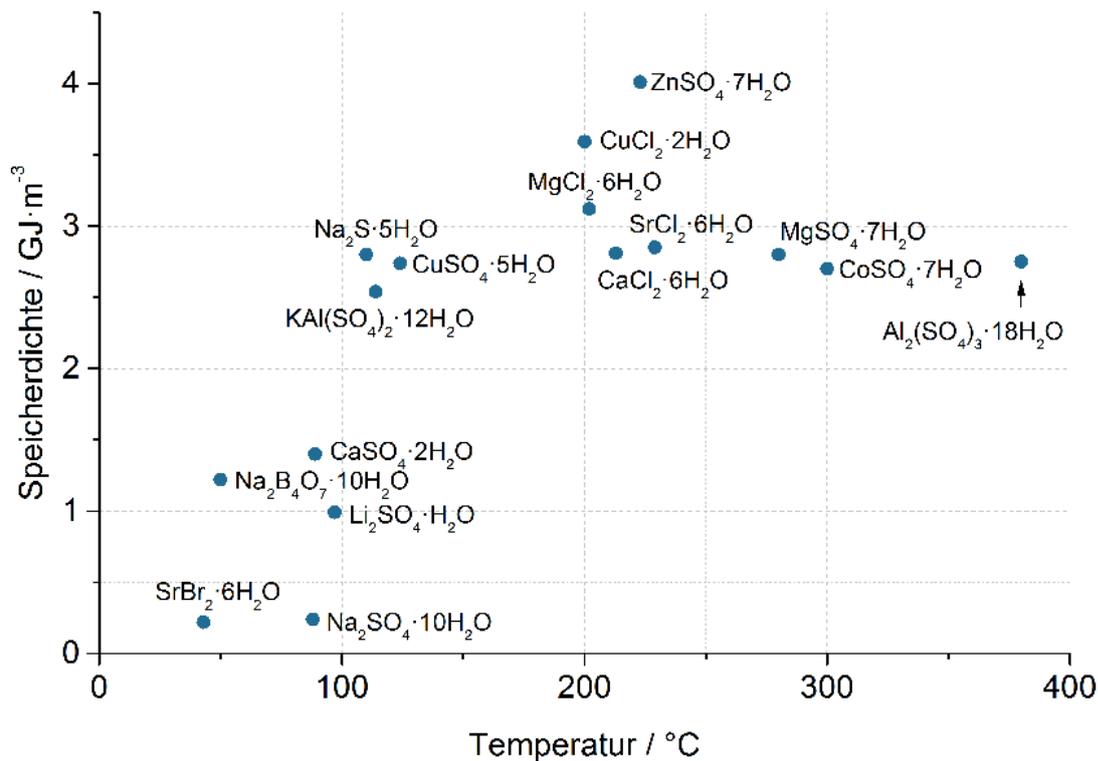


Abbildung 2.3 Übersicht einiger Salze zur thermochemischen Wärmespeicherung durch Hydratation und Dehydratation.^[23,24,26,30–32] Dargestellt sind Speicherichten und Dehydratationstemperaturen.

Ein großer Vorteil der Nutzung von Salzhydraten zur thermochemischen Wärmespeicherung ist die breite Verfügbarkeit von Wasserdampf bzw. flüssigem Wasser. Dies ermöglicht die Verwendung von offenen Systemen, bei denen während des Ladevorgangs das entweichende Wasser an die Umgebung abgegeben wird und bei der späteren Entladung Wasser aus der Umgebung genutzt werden kann. Auch bei der Nutzung von geschlossenen Systemen zeigt Wasser Vorteile gegenüber Ammoniak und Ethanol in Bezug auf die Korrosivität und Toxizität.

Zur Beurteilung von Materialien zur Wärmespeicherung durch Hydratation und Dehydratation ist die Berücksichtigung der Rahmenbedingungen entscheidend. Je nach Anwendungsfeld sind die nutzbaren Beladungstemperaturen bzw. der verfügbare Wasserdampfdruck zur Wärmefreisetzung zu berücksichtigen.

Eine Vielzahl von Forschungsgruppen hat sich in den letzten Jahren mit unterschiedlichen Salzen für die thermochemische Wärmespeicherung beschäftigt. Ein systematisches Screening von 125 Salzhydraten mit Hilfe thermoanalytischer Methoden unter Berücksichtigung unterschiedlicher Faktoren identifizierte unterschiedliche Hydrate von SrBr_2 , LaCl_3

und MgSO_4 als besonders vielversprechend.^[33] Andere Arbeitsgruppen kamen zu dem Ergebnis, dass vor allem Hydrate von MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ besonders geeignet sind und untersuchten die genannten Salze unter praxisnahen Bedingungen.^[31,34] Zusätzlich wurde $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als aussichtsreicher Kandidat identifiziert.^[35]

Im Folgenden werden vier unterschiedliche Salze detaillierter beschrieben, die aus verschiedenen Gründen ausgewählt wurden. Aufgrund der relativ langsamen Hydratationskinetik und der hohen Deliqueszenzfeuchte weist MgSO_4 Vorteile bei der Synthese und Probenpräparation auf und eignet sich daher als Beispielsystem zur Entwicklung von Syntheserouten. Deliqueszenz beschreibt die Ausbildung einer Salzlösung durch Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft. Dieser Effekt ist im Zusammenhang mit thermochemischer Wärmespeicherung meist unerwünscht, da es zum Verlust der Materialstruktur kommen kann, was sich negativ auf die Speicherdichte auswirkt. MgCl_2 und CaCl_2 zeigen bei geringen Luftfeuchten schnelle Hydratationskinetik, sind kommerziell günstig verfügbar und eignen sich daher für die Entwicklung anwendungsorientierter Materialien. SrCl_2 wurde bisher nicht im Zusammenhang mit thermochemischer Wärmespeicherung untersucht zeigte allerdings in Vorversuchen vielversprechende Ergebnisse.

2.2.1 Magnesiumsulfat

Magnesiumsulfat ist eines der Magnesiumsalze der Schwefelsäure, welches in verschiedenen Hydratationsstufen in natürlich vorkommenden Mineralien zu finden ist. Der bekannteste Vertreter ist das Heptahydrat als Epsomit. Wichtige physikalische Daten zu unterschiedlichen Hydratationsstufen des Magnesiumsulfats sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1 Magnesiumsulfat-Hydrate, deren Minerale und physikalische Eigenschaften.^[36–39] Molare Masse abgekürzt als M, Schmelzpunkt abgekürzt als T_m . *Zersetzung; **Volumenänderung bei der Hydratation, normiert auf das wasserfreie Salz.

Summenformel	Mineral	Kristallsystem	T_m	Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
MgSO_4	-	orthorhombisch	1124*	2.66 (100 %)**	120.37
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kieserit	monoklin	-	2.57 (104 %)**	138.38
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sanderit ^[40]	orthorhombisch	-	2.21 (120 %)**	156.40
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Leonhardtit ^[41]	monoklin	-	2.01 (132 %)**	192.43
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pentahydrat ^[42]	triklin	-	1.90 (140 %)**	210.44
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahydrat ^[43]	monoklin	-	1.76 (151 %)**	228.46
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Epsomit ^[44]	orthorhombisch	49.2	1.67 (159 %)**	246.48

Interessant ist vor allem die hohe theoretische Wärmespeicherdichte von $2.80 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Reaktion vom Anhydrat zum Heptahydrat.^[24] Die vollständige Dehydratation zum wasserfreien Salz kann allerdings erst oberhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden und ist somit für Niedertemperaturanwendungen nicht zugänglich.^[45] Für eine Anwendung bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Reaktion vom Monohydrat zum Heptahydrat reversibel durchführbar (Reaktionsgleichung 2.8). Die berechnete Speicherdichte für diese Reaktion ist mit $2.28 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ zwar deutlich geringer, allerdings weiterhin vielversprechend. Allerdings kann sich der niedrige Schmelzpunkt des Heptahydrats von $49.2 \text{ }^\circ\text{C}$ negativ auf die Wärmespeicherdichte auswirken, da es während der exothermen Hydratation zum endothermen Schmelzen der gebildeten Hydrate kommen kann, wodurch die Speicherdichte weiter reduziert wird.



Abbildung 2.4 zeigt die jeweils thermodynamisch stabilen Hydratphasen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte.^[46] Anhand des Diagramms können Reaktionsbedingungen ermittelt werden, die für das Abfließen einer Hydratation oder Dehydratation aus thermodynamischer Sicht notwendig sind. Im Falle von Magnesiumsulfat kommt es allerdings, wie im Folgenden besprochen, zu erheblicher kinetischer Hinderung der Hydratationsreaktion.

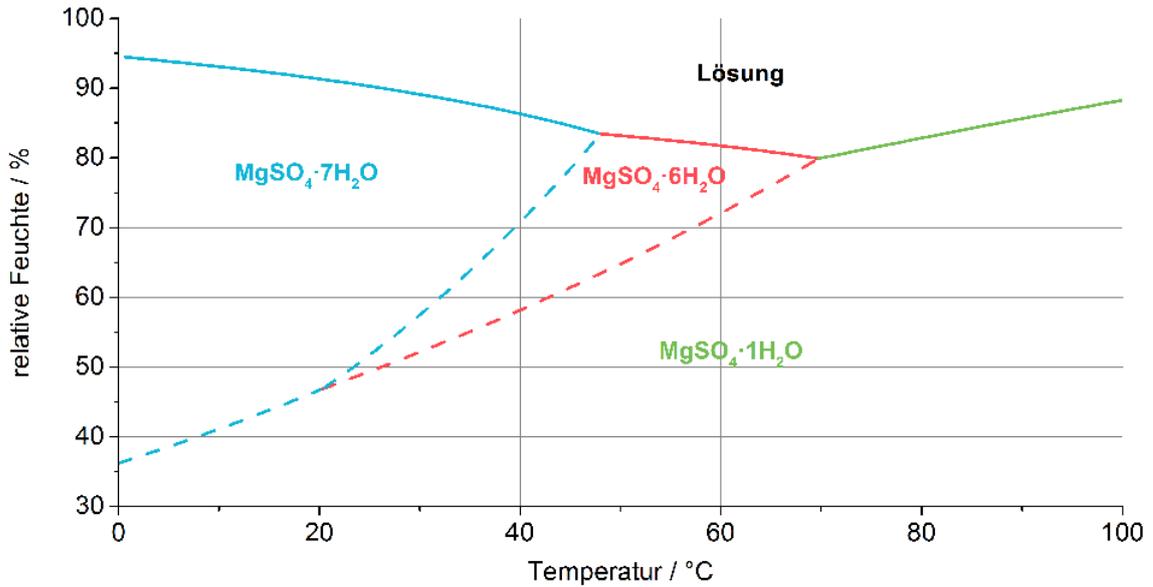


Abbildung 2.4 Hydratphasen des MgSO_4 in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte.^[46] Die Extrapolation der Deliqueszenzfeuchte des Hexahydrats ist als gepunktete Linie dargestellt.

Aus den Daten lassen sich für definierte Temperaturen theoretische Wasserdampfsorptionsisothermen ableiten. Diese können genutzt werden um experimentelle Daten mit der Theorie zu vergleichen und beispielsweise die Auswirkungen von Partikelgrößen auf die kinetische Hinderung darzustellen. Abbildung 2.5 zeigt die theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme von Magnesiumsulfat-Monohydrat die sich aus dem Phasendiagramm (Abbildung 2.4) bei 23 °C ergibt.

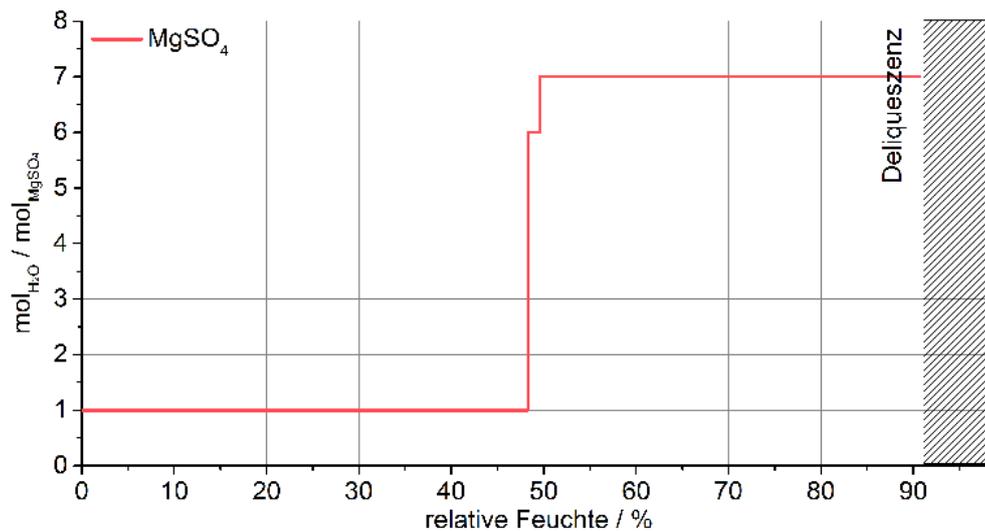


Abbildung 2.5 Theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme des $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 23 °C.

Erst bei dieser Temperatur und relativen feuchten oberhalb von 91 % kommt es zu Deliqueszenz des Heptahydrats, was dazu führt, dass das Salz auch bei sehr hohen relativen Feuchten eingesetzt werden kann.

Der Verlauf der Hydratation ist stark von Temperatur und relativer Feuchte abhängig und es kann je nach Reaktionsführung zur Bildung metastabiler Hydratphasen kommen, die eine vollständige Hydratation behindern können.^[47] Es konnte mit Hilfe von Sorptionsexperimenten und *in-situ*-Ramanspektroskopie gezeigt werden, dass der Hydratationsmechanismus des Magnesiumsulfats vom Wasserdampfdruck abhängig ist. Oberhalb der Deliqueszenzfeuchte des Hexahydrats (rote, gepunktete Linie in Abbildung 2.4) läuft die Bildung des Heptahydrats stark beschleunigt ab, was auf einen Lösungs- und Kristallisationsprozess zurückgeführt wird: Es bildet sich eine Lösung des Salzes im absorbierten Wasser, bis schließlich das Heptahydrat aus der wässrigen Lösung auskristallisiert. Unterhalb der Deliqueszenzfeuchte kann keine vollständige Bildung des Heptahydrats beobachtet werden, obwohl dieses thermodynamisch stabil sein sollte. Durch hohe Wasserdampfdrücke kann eine vollständige Hydratation erreicht werden, da der kinetische gehemmte Fest-Gas-Reaktionsweg vermutlich umgangen wird.^[48]

Thermodynamisch stabile Hydratphasen können unter bestimmten Bedingungen nur stark verzögert oder überhaupt nicht beobachtet werden, was auf eine langsame Hydratationskinetik zurückgeführt wird.^[49] Dehydratationsuntersuchungen zeigen, dass die Bildung von amorphen Phasen möglich ist, was zu einer verminderten Speicherdichte führen kann.^[50] Neben unterschiedlichen nicht-stöchiometrischen Hydraten des Magnesiumsulfats wird wiederholt das $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ beschrieben.^[51,52]

Theoretische Berechnungen mit Hilfe eines DFT-Modells liefern eine mögliche Erklärung für die langsame Hydratationskinetik. Das Modell weist auf mögliche Koordinationsisomere des Hexahydrats mit teilweise hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen und geringen Koordinationszahlen hin. Die Autoren argumentieren, dass metastabile Phasen, die im Verlauf der Umlagerung auftreten, ein Grund für die langsame Hydratationskinetik bei der Bildung des Heptahydrats sein könnten.^[53]

Die genannten Beobachtungen erklären die große Diskrepanz zwischen theoretisch erreichbaren Speicherdichten und praktisch erzielten Ergebnissen für Magnesiumsulfat. Hydratationsexperimente unter praxisnahen Bedingungen für saisonale Wärmespeicherung, wie einem Wasserdampfdruck von 13 mbar für die Hydratation und Temperaturen von 150 °C für die Regeneration,^[30] zeigen unbefriedigende Wärmespeicherdichten

und Temperaturhübe.^[54,55] Bei extrem langsamer Hydratation kommt es zu geringer Wärmefreisetzung, die in anwendungsorientierten Aufbauten nicht genutzt werden kann.

Die langsame Reaktionskinetik der Hydratation erschwert die Verwendung von Magnesiumsulfat als Material für thermochemische Wärmespeicherung. Ein möglicher Lösungsansatz ist das Einbringen des Salzes in poröse Trägerstrukturen. Die Porengröße des Trägermaterials limitiert hierbei die Größe der Salzpartikel und scheint einen Einfluss auf die Hydratationsreaktion des eingelagerten Salzes zu haben. Hierbei begünstigen kleine Poren eine vollständige Hydratation zum Heptahydrat. Während die Einlagerung von Magnesiumsulfat in Poren größer $1.7 \mu\text{m}$ keinen Effekt zu haben scheint, konnte eine erhöhte Wasseraufnahme des Salzes in Poren einer Größe unterhalb 173 nm nachgewiesen werden.^[48,56] Die Analytik von Kompositmaterialien mit eingelagertem Salz ist selten eindeutig, da die auftretenden Effekte nicht zweifelsfrei dem Salz oder der Trägerstruktur zugewiesen werden können. Die tatsächliche Partikelgröße ist schwer zu bestimmen, die homogene Verteilung des Salzes innerhalb der Trägerstruktur ist oft nicht gegeben und Wasseradsorption an der Oberfläche der Trägerstruktur kann als Hydratwasser missinterpretiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind vielversprechend, lassen aber nur bedingte Schlüsse auf das Hydratationsverhalten des Salzes in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu. Für Einsatzbereiche in denen hohe relative Feuchten zur Verfügung stehen (z.B. Schwimmbäder, Wäschetrockner) scheint das Salz als thermochemisches Speichermaterial vielversprechend. Für Anwendungen bei denen Luft technisch Befeuchtet werden muss, ist das Salz aufgrund der notwendigen, hohen relativen Feuchte nicht geeignet.

Abbildung 2.6 zeigt die Koordinationspolyeder des Magnesiumsulfats in Abhängigkeit von der Hydratationsstufe.^[57] In allen Hydratationsstufen ist das Magnesiumion oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Im Falle vom wasserfreien Magnesiumsulfat stammen alle Sauerstoffatome von Sulfatanionen. Die Sauerstoffoktaeder sind zweifach kantenverknüpft in Ketten entlang der *c*-Achse angeordnet. Ein Sulfation verknüpft jeweils drei dieser Ketten. Über jedes Sulfation werden sechs Magnesium-Sauerstoff-Oktaeder verbunden. Mit zunehmendem Wassergehalt werden Sauerstoffpositionen im Magnesium-Sauerstoff-Oktaeder durch Sauerstoffatome aus Wassermolekülen besetzt, bis im Hexahydrat die Oktaeder isoliert voneinander vorliegen. Im Falle des Heptahydrats ist ein weiteres Wassermolekül via Wasserstoffbrückenbindungen integriert. Die Wechselwirkung des siebten Wassermoleküls über reine Wasserstoffbrückenbindungen kann ein Grund für die geringe Stabilität des Heptahydrats im Vergleich zum Hexahydrat sein.

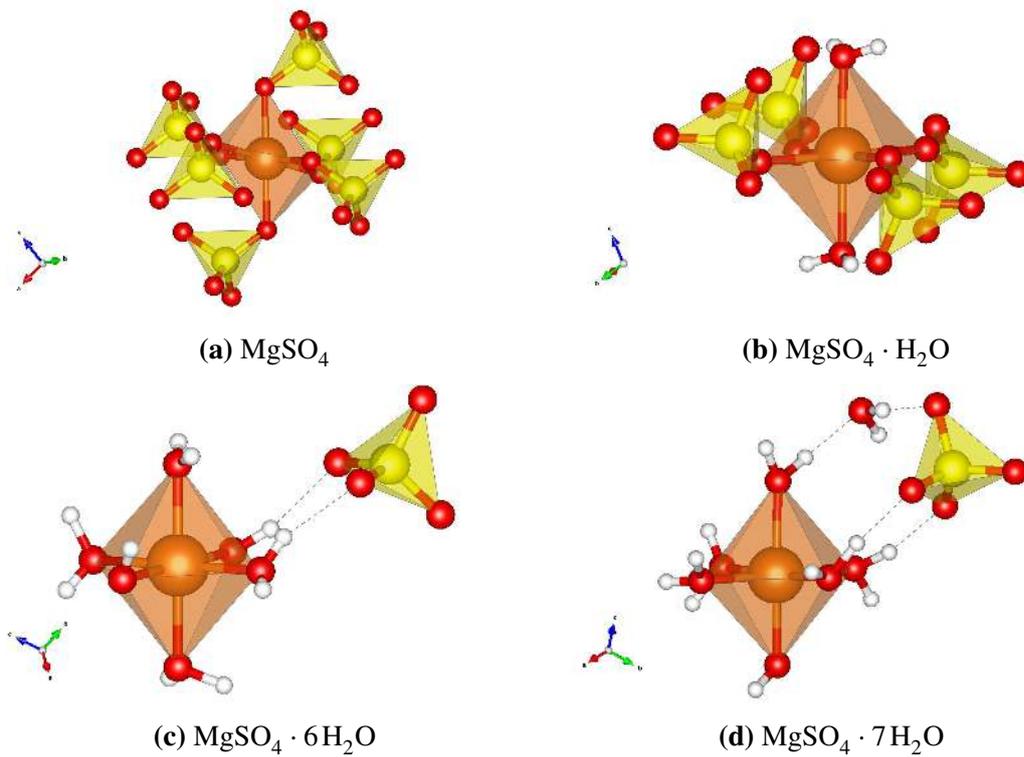


Abbildung 2.6 Darstellung der Koordinationsumgebung der Magnesiumkationen (orange) durch Sauerstoffatome (rot) des Hydratwassers bzw. des Sulfatanions (gelb). Teilweise sind zusätzliche Koordinationspolyeder abgebildet, um die Verknüpfung der Polyeder über Sauerstoffatome bzw. Sulfationen zu verdeutlichen.

2.2.2 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid ist das Magnesiumsalz der Salzsäure, welches in unterschiedlichen Hydratationsstufen vorkommt. Bischofit, das Hexahydrat des Magnesiumchlorids, ist in natürlichen Vorkommen zu finden. Wichtige physikalische Daten zu unterschiedlichen Hydratationsstufen des Magnesiumchlorids sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2 Magnesiumchlorid-Hydrate, deren Minerale und physikalische Eigenschaften.^[36–39] Molare Masse abgekürzt als M, Schmelzpunkt abgekürzt als T_m . *unveröffentlichte Berechnungen von Prof. Dr. Michael Steiger, Universität Hamburg; **Volumenänderung bei der Hydratation, normiert auf das wasserfreie Salz.

Summenformel	Mineral	Kristallsystem	T_m °C	Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
MgCl_2	-	trigonal	714	2.33 (100 %)**	95.21
$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	orthorhombisch	-	-	113.23
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	monoklin	-	-	131.24
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	orthorhombisch	181*	-	167.27
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bischofit	monoklin	117	1.56 (149 %)**	203.30

Magnesiumchlorid ist, mit einer theoretischen Speicherdichte von $3.12 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Reaktion vom Anhydrat zum Hexahydrat, ein interessanter Kandidat für thermochemische Wärmespeicherung.^[24] Unter praxisnahen Bedingungen ist die vollständige Dehydratation allerdings nicht möglich. Oberhalb von $130 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt die Dehydratation des Dihydrats zum Monohydrat ein, welches an Luft irreversibel Chlorwasserstoff freisetzt (Reaktionsgleichung 2.9).^[31] Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen kann die Dehydratation nur bis zum Dihydrat durchgeführt werden (Reaktionsgleichung 2.10). Diese Beschränkung führt zu einer verminderten theoretischen Speicherdichte von $1.90 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Reaktion vom Hexahydrat zum Dihydrat.

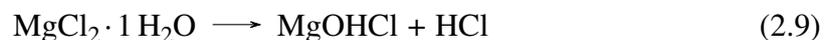


Abbildung 2.7 zeigt die jeweils thermodynamisch stabilen Hydratphasen bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Anhand des Diagramms können Reaktionsbedingungen ermittelt werden, die für das Ablaufen einer Hydratation oder Dehydratation aus thermodynamischer Sicht notwendig sind. Es ist zu erkennen, dass die Hydratation zum Hexahydrat theoretisch bei extrem niedrigen relativen Feuchten möglich ist. Gleichzeitig ist zu sehen, dass zur Dehydratation nicht nur hohe Temperaturen, sondern

ebenfalls niedrige Luftfeuchten benötigt werden. Die Dehydratation zum Dihydrat ist nur bei relativen Feuchten unterhalb von 5 % möglich. Dies stellt bei hohen Temperaturen in der Regel kein Problem dar, sollte aber bei der Auswahl des Salzes berücksichtigt werden.

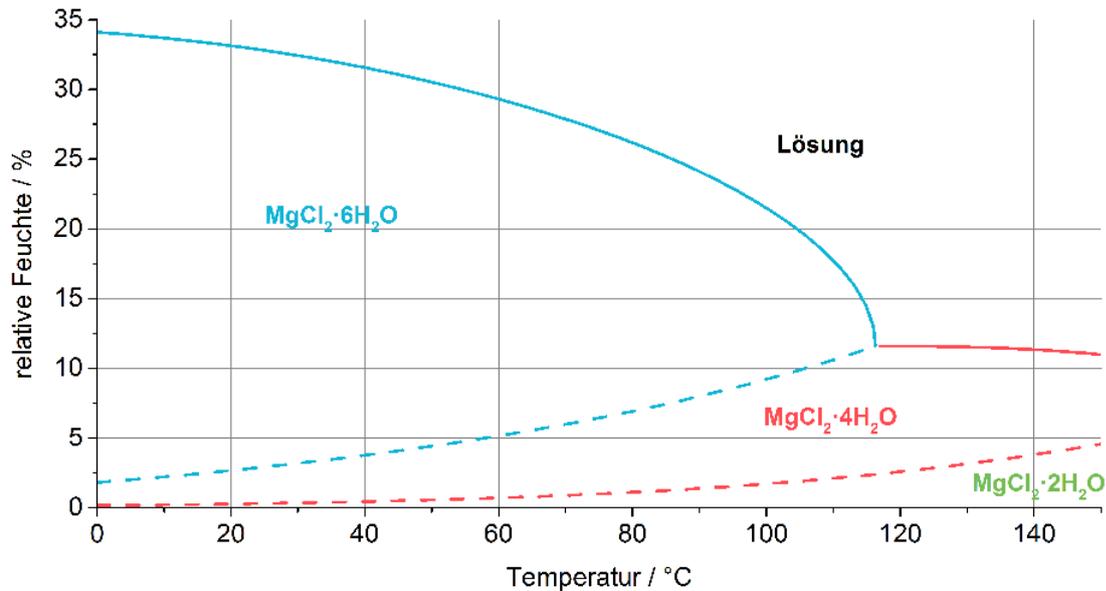


Abbildung 2.7 Hydratphasen des MgCl_2 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.^[46] $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und MgCl_2 sind nicht dargestellt, da die Stabilität der Phasen neben der relativen Feuchte und der Temperatur stark vom Chlorwasserstoffpartialdruck abhängig ist.

Die Bildung des Monohydrats bzw. des wasserfreien Salzes ist im abgebildeten Temperatur- und Feuchtebereich denkbar, aber nicht abgebildet, da die Stabilität der beiden Salze neben der relativen Feuchte und der Temperatur auch vom Chlorwasserstoffpartialdruck abhängig ist. Aus diesem Grund sind, wie oben beschrieben, weder das Monohydrat noch das wasserfreie Salz für die thermochemische Speicherung zugänglich und werden vernachlässigt.

Abbildung 2.8 zeigt die theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme von Magnesiumchlorid-Dihydrat bei 23 °C. Bei dieser Temperatur und relativen feuchten oberhalb von 32 % kommt es zu Deliquescenz des Salzes. Vorteilhaft für die Anwendung als thermochemischer Wärmespeicher ist die geringe relative Feuchte, die für eine vollständige Hydratation zum Hexahydrat notwendig ist.^[50] Das Hexahydrat ist in einem breiten Bereich relativer Feuchte stabil, was einen flexiblen Einsatz des Salzes erlaubt.

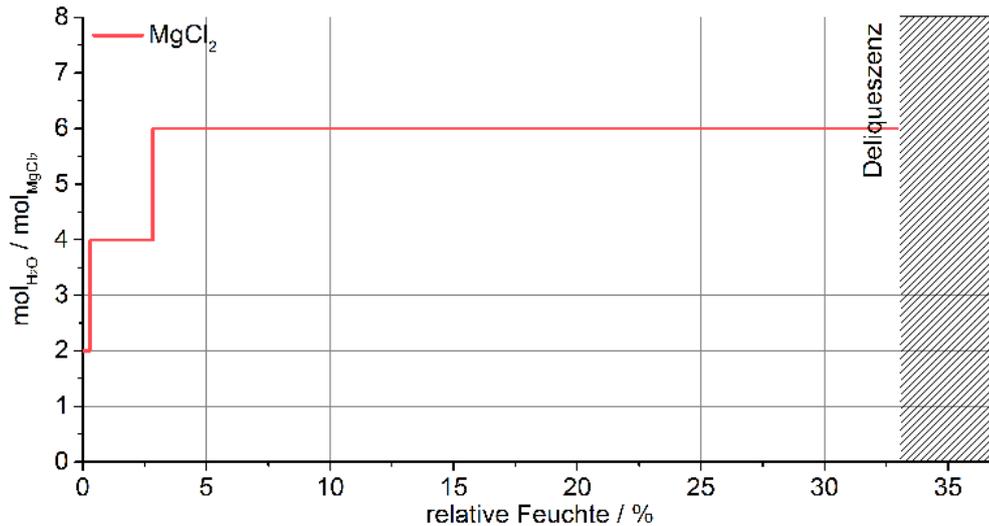


Abbildung 2.8 Theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme des $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 23 °C .

Die Kinetik der Hydratationsreaktion ist im Vergleich zu Magnesiumsulfat unproblematisch. Die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit wird auf schwächere Wasserstoffbrückenbindungen und die Abwesenheit metastabiler Isomere, die einzelne Hydratationsstufen stabilisieren, zurückgeführt.^[58]

Im Fall von Magnesiumchlorid müssen die Temperatur und Heizrate für die Dehydratation genau kontrolliert werden, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Bei hohen Dehydratationstemperaturen kann es unter Freisetzung von Chlorwasserstoff zur Bildung von Magnesiumhydroxychlorid kommen. Diese unerwünschte Nebenreaktion muss vermieden werden, da Chlorwasserstoff stark korrosiv wirkt und die Reaktion nicht reversibel ist, was sukzessive die Speicherdichte reduziert. DFT-basierte Berechnungen deuten darauf hin, dass Magnesiumchlorid-Monohydrat schon bei Temperaturen um 70 °C Chlorwasserstoff freisetzen kann, während für das Dihydrat bis oberhalb von 200 °C keine Freisetzung von Chlorwasserstoff vorausgesagt wird.^[59] Eine Dehydratation über das Dihydrat hinaus sollte daher vermieden werden.

Die Abbildung 2.9 zeigt die Koordinationspolyeder des Magnesiumchlorids in Abhängigkeit von der Hydratationsstufe.^[57] In allen Hydratationsstufen ist das Magnesiumion oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die wasserfreie Magnesiumchlorid-Struktur entspricht der CdCl_2 -Struktur, wobei jedes Kation von sechs Chloridionen umgeben ist. Die entstehenden Oktaeder sind mit jeweils sechs weiteren Oktaedern kantenverknüpft, was zur Ausbildung von isolierten Schichten in der a - b -Ebene führt. Mit zunehmendem Wassergehalt werden einzelne Positionen durch Sauerstoffatome aus Wassermolekülen

besetzt. Im Monohydrat bilden sich Doppelstränge von vierfach kantenverknüpften Oktaedern aus, die entlang der *b*-Achse verlaufen. Im Dihydrat werden zwei gegenüberliegende Positionen durch Wassersauerstoffe besetzt, was zur Ausbildung von Ketten zweifach kantenverknüpfter Oktaeder entlang der *c*-Achse führt. Im Tetrahydrat und Hexahydrat liegen jeweils isolierte Oktaeder vor.

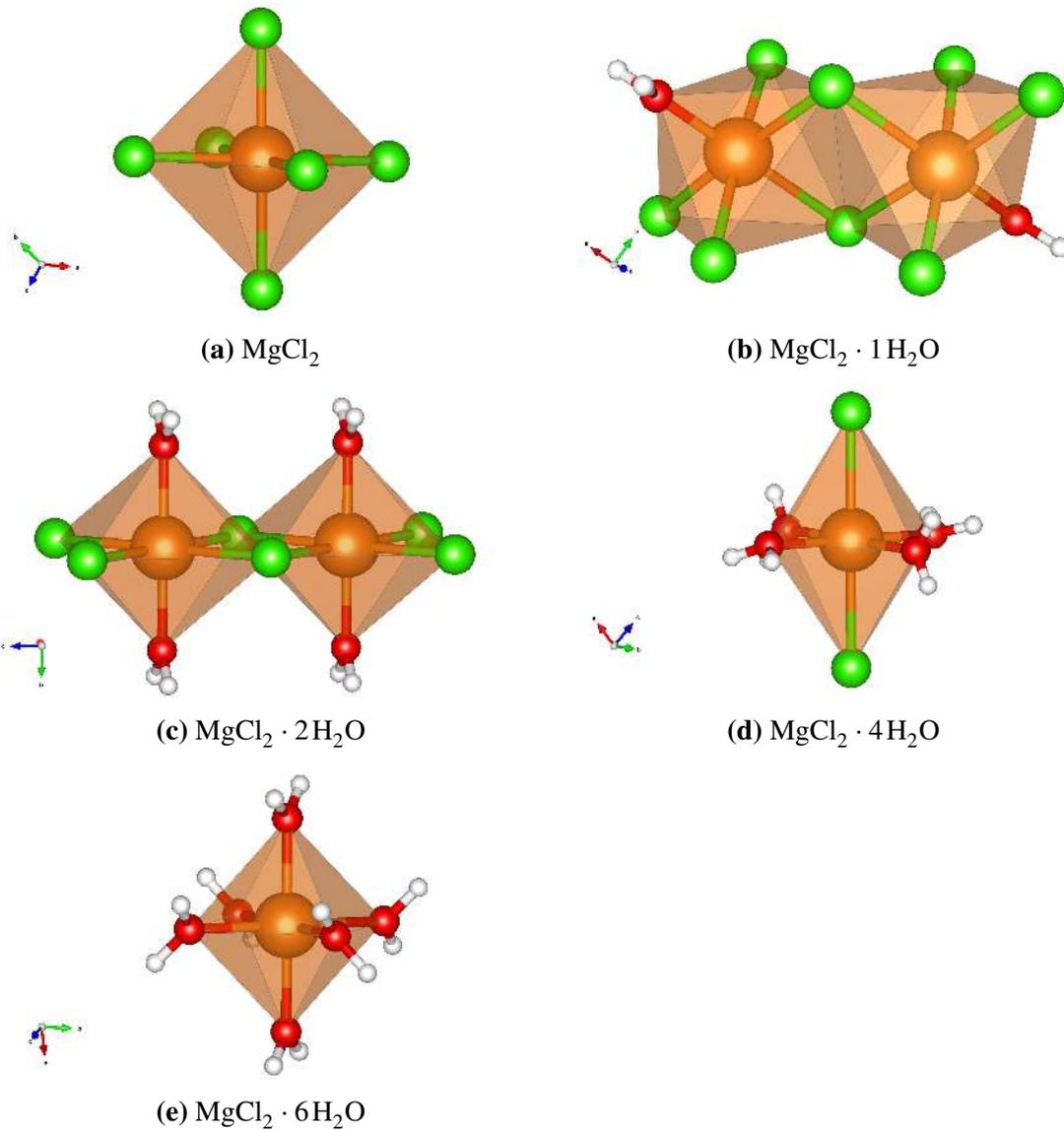


Abbildung 2.9 Darstellung der Koordinationsumgebung des Magnesiumkations (orange) durch Sauerstoff (rot) und Chloridanionen (grün). Teilweise sind zusätzliche Koordinationspolyeder abgebildet, um die Verknüpfung der Polyeder über Sauerstoffatome bzw. Chloridionen zu verdeutlichen.

2.2.3 Calciumchlorid

Calciumchlorid ist das Calciumsalz der Salzsäure, welches in unterschiedlichen Hydratationsstufen vorkommt. Das Salz ist in natürlichen Vorkommen als Sinjarit (Dihydrat), Antarcticit (Hexahydrat) und Hydrophilit (Anhydrat) zu finden. Wichtige physikalische Daten zu unterschiedlichen Hydratationsstufen des Calciumchlorids sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3 Calciumchlorid-Hydrate, deren Minerale und physikalische Eigenschaften.^[36,37,60] Molare Masse abgekürzt als M, Schmelzpunkt abgekürzt als T_m . **Volumenänderung bei der Hydratation, normiert auf das wasserfreie Salz.

Summenformel	Mineral	Kristallsystem	T_m °C	Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
CaCl_2	Hydrophilit	orthorhombisch	773	2.16 (100 %)**	110.99
$\text{CaCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	-	-	187	2.24 (96 %)**	129
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Sinjarit ^[61]	tetragonal	176	1.85 (117 %)**	147.02
$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	-	monoklin	45.3	1.83 (118 %)**	183.05
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Antarcticit ^[62]	hexagonal	29.9	1.71 (126 %)**	219.09

Calciumchlorid weist eine theoretische Wärmespeicherdichte von $2.80 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für die Reaktion von Anhydrat zum Hexahydrat auf (Reaktionsgleichung 2.11). Im Gegensatz zu Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid sind alle Hydratationsstufen des Calciumchlorid unter praxisorientierten Bedingungen zugänglich.



Abbildung 2.10 zeigt die jeweils thermodynamisch stabilen Hydratphasen bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Anhand des Diagramms können Reaktionsbedingungen ermittelt werden, die für das Ablaufen einer Hydratation oder Dehydratation aus thermodynamischer Sicht notwendig sind. Die Hydratation zum Hexahydrat ist bei relativ geringer relativer Feuchte vollständig möglich, was einer Anwendung des Salzes als thermochemischer Wärmespeicher erleichtert. Experimentell kann auch das wasserfreie Salz im Bereich der abgebildeten Temperaturen und relativen Feuchten gebildet und mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktogrammen nachgewiesen werden. Für die Berechnung einer Deliqueszenzkurve und der Gleichgewichtskurve zwischen dem wasserfreien Salz und dem Monohydrat liegen allerdings nicht ausreichend experimentelle Daten vor.

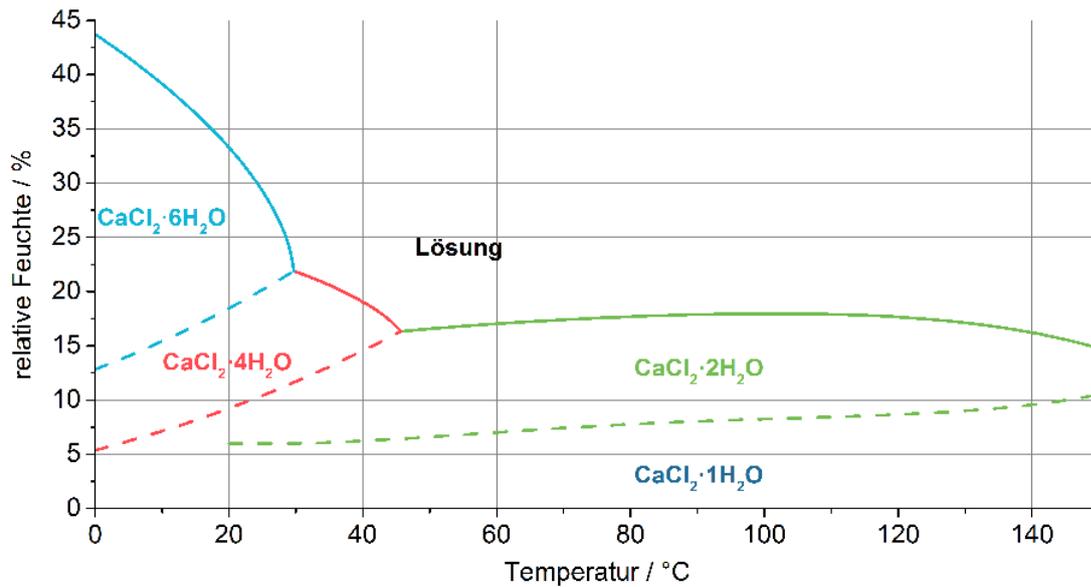


Abbildung 2.10 Hydratphasen des CaCl_2 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.*

Abbildung 2.11 zeigt die theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme von $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 23 °C. Bei relativen Feuchten oberhalb von 31 % kommt es bei 23 °C zur Deliquescenz des Hexahydrats.

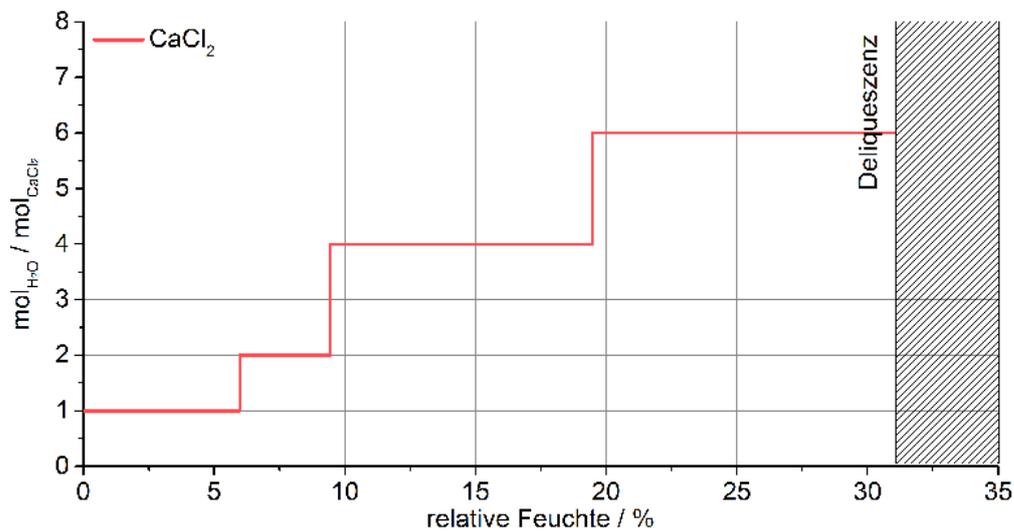


Abbildung 2.11 Theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme des Calciumchlorid bei 23 °C.

Der niedrige Schmelzpunkt des Hexahydrats und Tetrahydrats von 29.9 °C bzw. 45.3 °C kann sich negativ auf die Wärmespeicherdichte auswirken, da es während der exothermen

*Unveröffentlichte Ergebnisse von Prof. Dr. Michael Steiger, Universität Hamburg

Hydratation zum endothermen Schmelzen der gebildeten Hydrate kommen kann und dadurch die Speicherdichte und der Temperaturhub negativ beeinflusst wird.^[33] Ein wiederholtes Schmelzen und Kristallisieren des Salzhydrates kann außerdem zu einer verstärkten Aggregation der Partikel führen und somit die aktive Oberfläche verringern und Diffusionswege verlängern. Das Schmelzen der Hydrate kann daher, analog zur Deliqueszenz, einen negativen Einfluss auf die Strukturierung der Salzpartikel haben, ist aber möglicherweise bei hoher Speicherdichte und Zyklenstabilität vernachlässigbar.

Die Abbildung 2.12 zeigt die Koordinationspolyeder des Calciumchlorids in Abhängigkeit von der Hydratationsstufe.^[57]

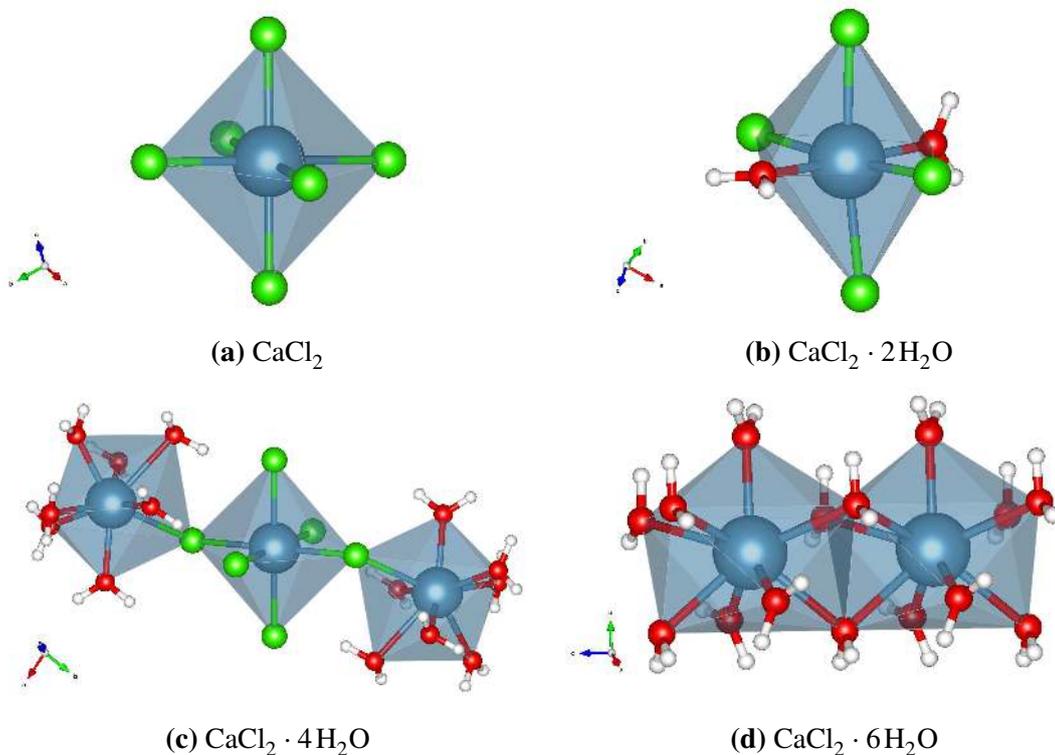


Abbildung 2.12 Darstellung der Koordinationsumgebung der Calciumkationen (blau) durch Sauerstoff (rot) und Chloridanionen (grün). Teilweise sind zusätzliche Koordinationspolyeder abgebildet, um die Verknüpfung der Polyeder über Sauerstoffatome bzw. Chloridionen zu verdeutlichen.

Die Hydrate des Calciumchlorids bilden aufgrund der Größe des Calciumions im Vergleich zum Magnesiumion nicht mehr ausschließlich oktaedrische Koordinationspolyeder um das Kation aus. Im wasserfreien Calciumchlorid liegen zweifach flächenverknüpfte und sechsfach eckenverknüpfte Oktaeder in einer verzerrten Rutilstruktur vor. Im Dihydrat sind zwei der ursprünglich durch Chlor besetzten Positionen mit Sauerstoffatomen aus Wassermolekülen besetzt. Im Tetrahydrat liegt das Calciumion in zwei unterschiedlichen

Koordinationsgeometrien vor. Oktaeder aus einem Calciumkation und sechs Chloriden sind zweifach eckenverknüpft mit verzerrten quadratischen Antiprismen aus sieben Wassermolekülen und dem verbrückenden Chloridion verbunden. Im Hexahydrat liegen dreifach überkappte trigonal-prismatische Koordinationspolyeder zweifach flächenverknüpft vor, die entlang der c -Achse Ketten bilden.

Neben der Anwendung als Aktivsalz für thermochemische Wärmespeicherung findet Calciumchlorid vielfach Anwendung als Wasserabsorber. Einerseits kann das Salz als Trockenmittel fungieren, um Gase zu trocknen, andererseits kann das Salz genutzt werden, um Wasser aus der Luft zu adsorbieren und anschließend durch Desorption und Kondensation als Nutzwasser bereitzustellen.^[63–65]

2.2.4 Strontiumchlorid

Es gibt keine relevanten strontiumchloridhaltigen Mineralien, allerdings bildet sich im Verlauf chemischer Aufschlüsse strontiumhaltiger Mineralien wie Coelestin (SrSO_4) und Strontianit (SrCO_3) mittels Salzsäure Strontiumchlorid. Wichtige physikalische Daten zu unterschiedlichen Hydratationsstufen des Strontiumchlorids sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.4 Hydrate des Strontiumchlorids und deren physikalische Eigenschaften^[36,38,66]. Molare Masse abgekürzt als M, Schmelzpunkt abgekürzt als T_m . *inkongruentes Schmelzen; **Volumenänderung bei der Hydratation, normiert auf das wasserfreie Salz.

Summenformel	Mineral	Kristallsystem	T_m °C	Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
SrCl_2	-	kubisch	874	3.05 (100 %)**	158.53
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	orthorhombisch	-	-	176.54
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	monoklin	-	-	194.56
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	trigonal	61.34*	1.96 (156 %)**	266.53

Für Strontiumchlorid ergibt sich für die Reaktion vom Anhydrat zum Hexahydrat eine theoretische Wärmespeicherdichte von $2.50 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Reaktionsgleichung 2.12).^[67] Vergleichbar mit Calciumchlorid und im Gegensatz zu Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid können beim Strontiumchlorid unter praxisnahen Bedingungen alle Hydratationsstufen durchlaufen werden.



Abbildung 2.13 zeigt die jeweils thermodynamisch stabilen Hydratphasen bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen feuchte. Anhand des Diagramms können Reaktionsbedingungen ermittelt werden, die für das Ablaufen einer Hydratation oder Dehydratation aus thermodynamischer Sicht notwendig sind. Das Strontiumchlorid-Hexahydrat ist in einem vergleichsweise breiten Bereich relativer Feuchte stabil. Dies ermöglicht einen flexiblen Einsatz, da ein breiter Bereich an Luftfeuchten genutzt werden kann, um die vollständige Hydratation zu erreichen, ohne die Deliqueszenz des Hexahydrats hervorzurufen.

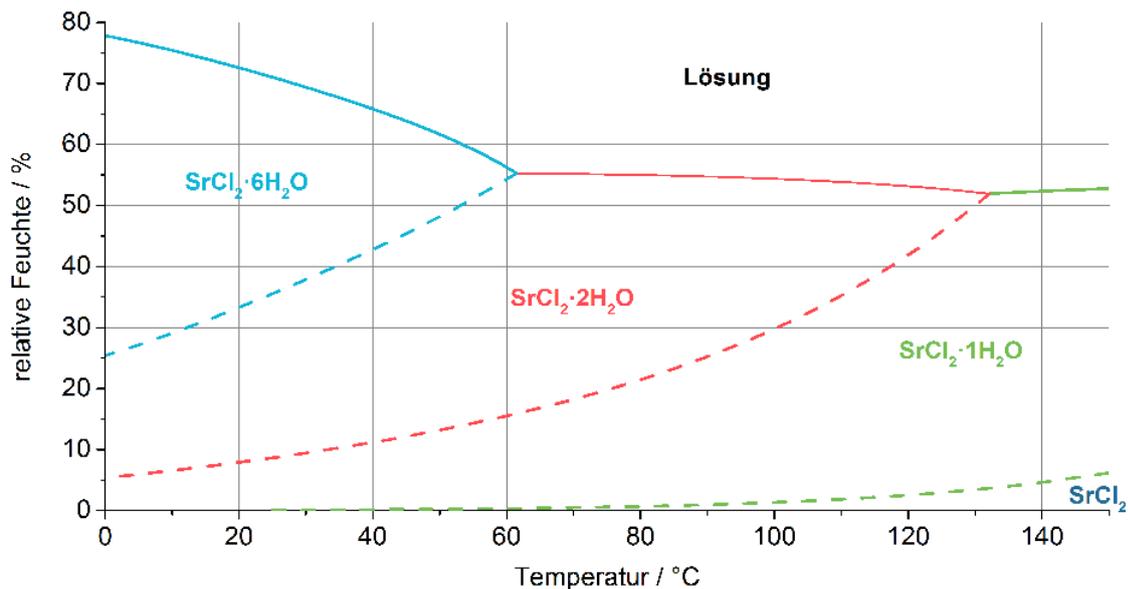


Abbildung 2.13 Hydratphasen des SrCl_2 bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit der relativen Feuchte.^[68]

Abbildung 2.14 zeigt die theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme von SrCl_2 bei 23 °C. Bei relativen Feuchten von 71 % und 23 °C kommt es zu Deliquescenz des Salzes.

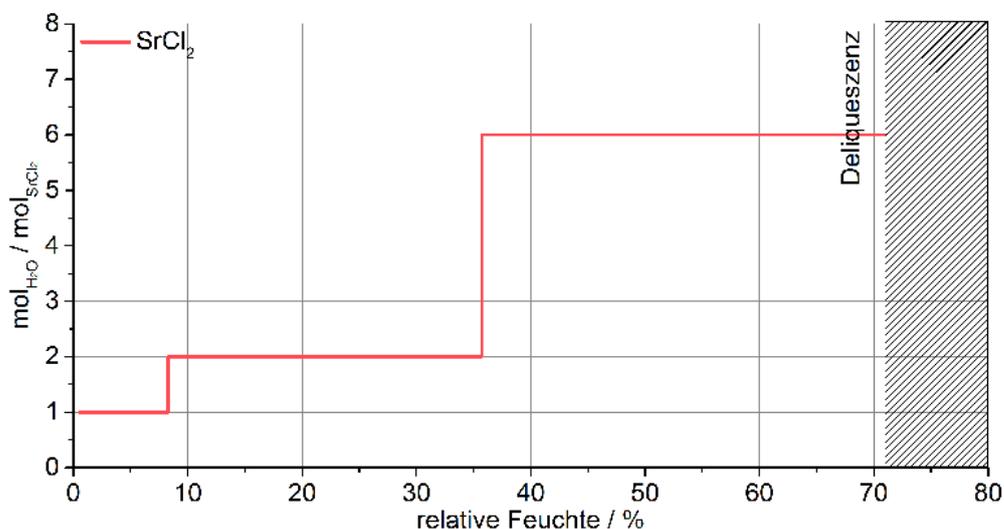


Abbildung 2.14 Theoretische Wasserdampfsorptionsisotherme des Strontiumchlorids bei 23 °C.

Strontiumchlorid ist im Zusammenhang mit thermochemischer Wärmespeicherung kaum erforscht, daher sind wenig bis keine Literaturdaten zum thermochemischen Verhalten verfügbar. Für Hydratation und Dehydratation sind keine Nebenreaktionen bekannt, die die theoretische Speicherdichte verringern würden. Die auftretenden Hydrate lassen sich problemlos mittels P-XRD (Röntgenpulverdiffraktometrie) untersuchen und es liegen

keine Hinweise auf amorphe bzw. metastabile Phasen vor. Im Vergleich mit anderen Chloriden wie Magnesiumchlorid und Calciumchlorid sind höhere relative Feuchten für die vollständige Hydratation notwendig. Damit einhergehend liegt die Deliqueszenzfeuchte des Hexahydrats ebenfalls bei höheren relativen Feuchten. Das Salz stellt sich aus thermodynamischer Sicht als vielversprechender Kandidat für die thermochemische Wärmespeicherung dar. Aus ökonomischer Sicht muss berücksichtigt werden, dass der Preis von Strontiumchlorid um etwa den Faktor 10 höher liegt, als der der anderen beschriebenen Salze.

Die Abbildung 2.15 zeigt die Koordinationspolyeder des Strontiumchlorid in Abhängigkeit von der Hydratationsstufe.^[57]

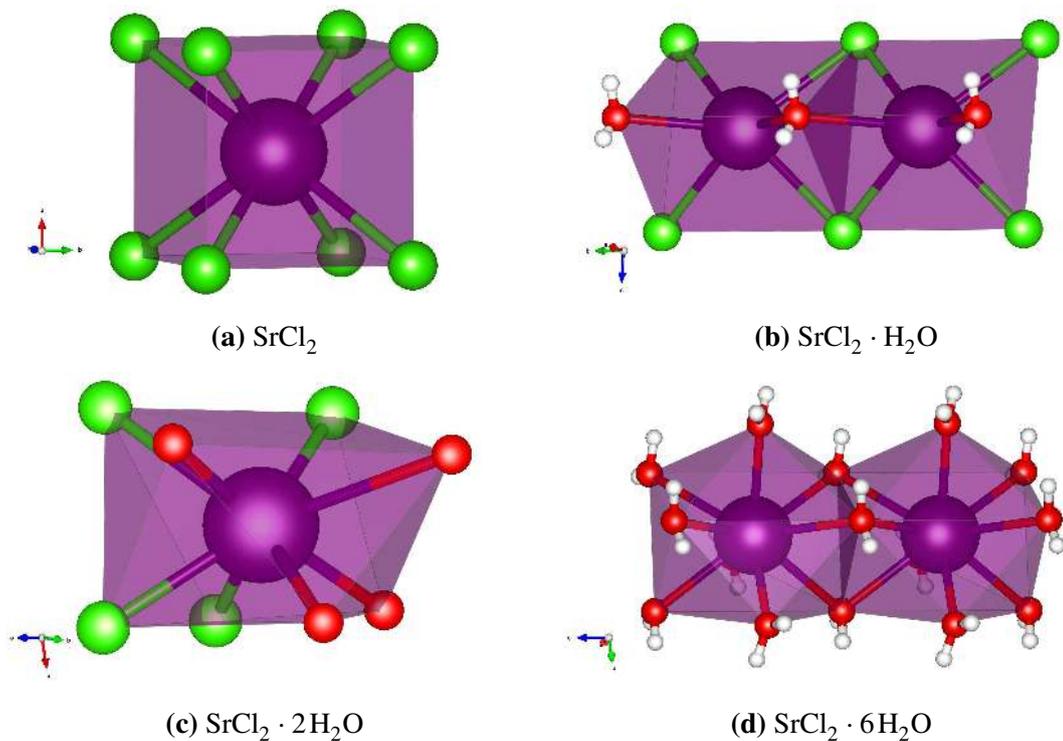


Abbildung 2.15 Darstellung der Koordinationsumgebung der Strontiumkationen (lila) durch Sauerstoffatome (rot) und Chloridionen (grün). Teilweise sind zusätzliche Koordinationspolyeder abgebildet, um die Verknüpfung der Polyeder über Sauerstoffatome bzw. Chloridionen zu verdeutlichen.

Korrespondierend mit der zunehmenden Größe der Kationen sind im Strontiumchlorid vom Oktaeder abweichende Koordinationspolyeder zu beobachten. Im wasserfreien Salz sind die Strontiumionen würfelförmig von Chloridionen umgeben. Die Würfel sind jeweils 12-fach kantenverknüpft und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk analog zur CaF_2 -Struktur aus. Das Strontium im Monohydrat ist trigonal prismatisch von vier

Chloridionen und zwei Sauerstoffatomen aus Wassermolekülen koordiniert. Die trigonalen Prismen sind zweifach flächenverknüpft und bilden Ketten entlang der *b*-Achse aus. Im Dihydrat liegen tetragonale Antiprismen aus vier Chloridionen und vier Sauerstoffatomen vor. Die Antiprismen sind jeweils vierfach kantenverknüpft, sodass sich Schichten in der *b-c*-Ebene ausbilden. Im Hexahydrat bilden sich zweifach flächenverknüpfte dreifach überkappte trigonale Prismen aus, die zur Bildung von Ketten entlang der *c*-Achse führen.

Alle vier beschriebenen Salze (MgSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 und SrCl_2) zeigen Vor- und Nachteile als Aktivmaterial für die thermochemische Wärmespeicherung. Je nach Rahmenbedingungen, wie etwa der realisierbaren Wärmebelastungstemperatur und der verfügbaren relativen Feuchte, können unterschiedliche Materialien von Vorteil sein. Im Verlauf der Arbeit sollen daher alle vier Salze als thermochemische Speichermaterialien untersucht werden.

2.3 Kompositmaterialien

Zahlreiche Untersuchungen haben verschiedene Salze und deren Hydrate als vielversprechende Wärmespeichermaterialien identifiziert. Die Speicherdichten der reinen Salze sind ausreichend, um mit kleinen Volumina große Mengen Energie über lange Zeiträume zu speichern. Abhängig vom verwendeten Salz zeigen sich starke Unterschiede in Bezug auf die notwendigen Rahmenbedingungen für die thermochemische Speicherung von Wärme. Der Wasserdampfdruck zur Hydratation reicht von weniger als 5 mbar für die Hydratation von Magnesiumchlorid bis mindestens 30 mbar beim Magnesiumsulfat. Gemein ist allen untersuchten Salzen, dass die Verwendung der reinen Pulver nicht aussichtsreich scheint. Pulverschüttungen weisen aufgrund des partikelgrößenabhängigen Druckverlustes bei der Durchströmung ungünstige Eigenschaften für Fest-Gas-Reaktionen auf. Aufgrund der Volumenänderung und der Tendenz zur Aggregation im Verlauf von Dehydratation und Hydratation ist eine makroskopische Strukturierung der reinen Salze ebenfalls problematisch. Die meisten Salze neigen zur Ausbildung von Passivierungsschichten, welche die Speicherdichte bei wiederholter Zyklisierung stark verringern kann und den Druckverlust über die Schüttung erhöht.^[31] Außerdem kann es vor allem bei den Chloriden schon bei niedrigen Wasserdampfdrücken zur Deliqueszenz und einem damit einhergehenden Verlust einer möglichen Strukturierung kommen. Zur Verwendung von Salzen und deren Hydraten als Aktivmaterial in thermochemischen Wärmespeichern ist daher die Einbringung des Salzes in eine Trägerstruktur vorteilhaft. Für die resultierenden Komposite werden im Folgenden Anforderungen definiert.

- 1) Die Trägerstruktur muss eine ausreichende Porosität aufweisen, um die Diffusion der feuchten Luft für die Hydratation bzw. der trockenen Luft für die Dehydratation des eingeschlossenen Salzes zu gewährleisten.
- 2) Die eingelagerten Salzpartikel müssen voneinander isoliert vorliegen, um eine Aggregation und damit einhergehende Ausbildung von Passivierungsschichten zu verhindern. Außerdem soll das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Salzpartikel möglichst groß sein, um eine schnelle und vollständige Hydratation des Salzes zu unterstützen.
- 3) Das Kompositmaterial sollte in makroskopisch strukturierter Form vorliegen, sodass eine Schüttung des Komposits leicht durchströmt werden kann. Hohe Schüttdichten mit geringem Druckverlust für durchströmende Gase können z.B. durch sphärische Partikel mit Durchmessern oberhalb von 1 mm erreicht werden.

Trägerstrukturen können entweder passiv sein, daher lediglich eine mechanische Stabilität des Systems bieten, oder aktiv an der Wärmespeicherung teilnehmen. Aktive Trägermaterialien bieten durch hohe innere Oberflächen die Möglichkeit der adsorptiven Wärmespeicherung. In diesem Fall dient das Trägermaterial einerseits als Strukturgeber, andererseits als zusätzlicher Wärmespeicher. Außerdem besteht die Möglichkeit Trägermaterialien zu verwenden, die durch ihre Porengröße die Größe der Salzpartikel limitieren und so möglicherweise einen Einfluss auf die Kinetik der Hydratationsreaktion haben. Dies ist vor allem in Bezug auf die Verwendung von Magnesiumsulfat interessant, da dessen Einsatz durch die extrem langsame Hydratationsreaktion erschwert wird.^[56]

Die Einbringung verschiedener Salzhydrate in poröse Trägerstrukturen kann Informationen über die ablaufenden Prozesse liefern und zu Kompositen mit verbesserten Eigenschaften führen. Aufgrund der veränderten Wechselwirkung mit der Porenwand und der beschränkten räumlichen Ausdehnung kann sich die thermodynamische Stabilität der eingelagerten Salze bzw. deren Lösungen verändern. So ist die wasserlöslichkeit von Natriumchlorid in Poren < 1 nm beispielsweise stark verringert.^[69] Am Beispiel von Magnesiumsulfat wurden Untersuchungen zum Einfluss der Porengröße auf das Hydratationsverhalten durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Einbringen des Salzes in Poren < 173 nm eine erhöhte Wasseraufnahme zur Folge hat.^[48] Wasserdampfsorptionsisothermen von Calciumchlorid in MCM-41-Silica bei unterschiedlichen Temperaturen deuten auf einen Einfluss der räumlichen Beschränkung des Salzes in einer porösen Struktur hin. Das eingelagerte Salz nimmt bei kleineren Relativdrücken Wasser auf, zeigt allerdings bei hohen Wasserdampfdrücken, bezogen auf die Stoffmenge an Calciumchlorid, eine verminderte Wasseraufnahme. Während der erste Effekt vermutlich auf die Adsorption von Wasser an der Oberfläche des porösen MCM-41-Materials zurückgeführt werden kann, deutet der zweite Effekt möglicherweise auf veränderte Salzeigenschaften durch die räumliche Beschränkung in dem porösen System hin.^[70] Beispielsweise ist es möglich, dass eine vollständige Hydratation aufgrund der Volumenzunahme des Salzes innerhalb der Poren nicht möglich ist. Allerdings ist ebenfalls denkbar, dass durch die Imprägnierung des porösen Systems mit Salzlösung Poren verstopft wurden und ein Teil des eingelagerten Calciumchlorids nicht zugänglich ist. Untersuchungen an Calciumchlorid in SBA-15-Trägermaterialien mittels Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) deuten auf eine Verschiebung der Schmelzpunkte der Hydrate zu niedrigeren Temperaturen und Wasseraufnahme bei geringeren Wasserdampfdrücken hin, was ebenfalls auf die Beschränkung des Salzes durch die kleinen Poren zurückgeführt wird.^[71,72]

Kompositmaterialien verschiedener Salze in unterschiedlichen Trägerstrukturen zusammen mit der jeweils durchgeführten Analytik bzw. den durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 2.5 dargestellt. Zusätzlich findet sich ein umfangreicher Überblick zur Einbringung von Salzen in poröse Trägermaterialien von Gordeeva und Artistov, der einen Einblick in aktuelle Entwicklungen und Trends gibt.^[73]

Die starke Abhängigkeit der mit Salzhydraten erzielten Speicherdichten von den verwendeten Reaktionsbedingungen, wie dem Gasstrom und vor allem der relativen Feuchte, erschwert den Vergleich von experimentellen Daten. Im Folgenden soll kurz auf verschiedene Kompositmaterialien eingegangen werden, für die volumetrische Speicherdichten publiziert wurden.

Durch die Einlagerung von 15 Gew.-% MgSO_4 in eine Zeolith-13X-Trägerstruktur und Trocknung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ konnte eine Speicherdichte von $0.60\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ realisiert werden.^[89] Dies entspricht nur etwa einem Viertel der theoretisch möglichen Speicherdichte für die Reaktion von $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ von $2.28\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Es muss berücksichtigt werden, dass die Speicherdichten bei einer relativen Feuchte von 50 % bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt wurden. Unter diesen Bedingungen ist nicht mit einer vollständigen Hydratation des Salzes zu rechnen, was zu einer stark verringerten Speicherdichte führt (vergleiche Abbildung 2.4). Die Autoren stellten eine starke Abhängigkeit der gemessenen Speicherdichte vom Gasfluss und von der Luftfeuchte fest.

Unter Verwendung von Zeolith Na-X und der Einlagerung von 15 Gew.-% MgCl_2 gelang es Whiting et al. gravimetrische Speicherkapazitäten von $1173\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 74 %r.h. zu erreichen.^[87] Zwar sind Speicherdichten nicht angegeben, aber unter der Annahme, dass das Kompositmaterial eine Schüttdichte von $1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufweist ergäbe sich daraus eine Speicherdichte von etwa $1.17\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Es muss berücksichtigt werden, dass diese Feuchte weit oberhalb der Deliqueszenzfeuchte des eingelagerten Salzes liegt.

Durch die Einlagerung von 59 Gew.-% SrBr_2 in expandiertes Vermiculit konnten Zhang et al. eine Speicherdichte von $0.38\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ erreichen.^[91] Courbon et al. konnten unter Verwendung von Silicagel ein Komposit mit 58 Gew.-% des selben Salzes herstellen. Bei einer Beladungstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Entladungsfeuchte von 40 %r.h. bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte eine Speicherdichte von $0.73\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ erreicht werden.^[92]

Das Kompositmaterial mit der bisher höchsten Speicherdichte wurde durch die Einlagerung von CaCl_2 in ein MOF realisiert.^[85] Permyakova *et al.* nutzten den MOF MIL-101(Cr) als

Tabelle 2.5 Kompositmaterialien bestehend aus unterschiedlichen Salzen imprägniert in verschiedene Trägermaterialien. Aufgeführt sind jeweils die wichtigsten durchgeführten Analytischen Methoden. Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-Ray diffraction, P-XRD), thermogravimetrische Analyse (TGA), Infrarotspektroskopie (IR), Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Salz	Träger	Analytik / Untersuchung	Literatur
CaCl ₂	Silicagel (KSKG/KSM)	Wasserdampfsorption, Kinetik	1996 ^[23,74] , 1997 ^[75]
CaCl ₂	MCM-41	Wasserdampfsorption	2002 ^[70]
CaCl ₂	SBA-15	XRD, DSC (Schmelzpunkt), IR, N ₂ -Physisorption, Wasserdampfsorption	2010 ^[71] , 2011 ^[72]
CaCl ₂	Silicagel (KSKG)	Prototyp	2004 ^[76]
CaCl ₂	Silicagel	N ₂ -Physisorption, Wasserdampfsorption, Zyklisierung, Prototyp	2006 ^[77] , 2007 ^[78]
CaCl ₂	Bentonit	Prototyp	2013 ^[79]
CaCl ₂	Aktivkohle, Alumosilicat, Attapulgit Aluminiumphosphat, Aktivkohle	TGA-DSC, Wasserdampfsorption, Prototyp	2004 ^[13,80] , 2005 ^[81]
CaCl ₂	Alumosilicat	TGA-DSC, N ₂ -Physisorption	2015 ^[82]
CaCl ₂	Fe-KIL2	TGA, N ₂ -Physisorption, Wasserdampfsorption, Zyklisierung	2012 ^[83]
CaCl ₂	Silicaschiefer (WSS)	TGA, Wasserdampfsorption, Zyklisierung, Prototyp	2013 ^[84]
CaCl ₂	MOF (MIL und UiO)	TGA, TGA-DSC, N ₂ -Physisorption, REM, EDX	2017 ^[85]
CaCl ₂ /KCl	Aktivkohle, Graphit	TGA, Wasseraufnahme	2015 ^[86]
MgCl ₂	Zeolith Na-X, Zeolith Y, Mordenit	XRD, TGA-DSC	2014 ^[87]
MgSO ₄	Zeolith Na-X, Zeolith Y, Mordenit	XRD, TGA-DSC	2013 ^[88]
MgSO ₄	Zeolith 4A	Prototyp	2014 ^[79]
MgSO ₄	Zeolith 13X	TGA, DSC, N ₂ -, CO ₂ -Physisorption, REM, Kalorimetrie, Wasserdampfsorption, Prototyp	2011 ^[89]
MgSO ₄ /MgCl ₂	Attapulgit	Kalorimetrie	2010 ^[90]
SrBr ₂	Vermiculit	TGA, REM, Wasserdampfsorption	2016 ^[91]
SrBr ₂	Silicagel	XRD, N ₂ -Physisorption, Wasserdampfsorption, REM, EDX, Zyklisierung	2017 ^[92]

Trägerstruktur und erreichten Salzbeladungen von 62 Gew.-%. Mit dem Kompositmaterial konnten im ersten Zyklus eine Speicherdichte von $1.12 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erreicht werden. Nach 10 Zyklen wurden noch 92 % der Speicherdichte realisiert. Die genannten Werte wurde allerdings aus kalorimetrischen Messungen der Desorptionsreaktion bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet und bilden daher nicht die Wärmefreisetzung, sondern die bei der Regeneration benötigte Wärmemenge ab. Der Rückgang der Speicherdichte im Verlauf der Zyklisierung spricht für ein Leaching des Salzes oder für eine Verstopfung von Poren.

Die beispielhaft besprochenen Ergebnisse zeigen auf, dass der Vergleich von Speicherdichten aus unterschiedlichen Quellen nicht sinnvoll ist. Ein für das jeweilige Salz standardisiertes Messverfahren für die Speicherdichten mit definierten Werten für Dehydratationstemperatur, Probenmasse, Probenvolumen, Gasfluss, Hydratationstemperatur und relativer Luftfeuchte ist notwendig, um Daten aussagekräftig zu vergleichen. Außerdem muss für die Bewertung eines Materials die makroskopische Strukturierung berücksichtigt werden. Ein pulverförmiges Komposit kann im Milligramm-Maßstab in kalorimetrischen Experimenten hervorragende Ergebnisse liefern und im Gramm-Maßstab ineffektiv sein, da keine homogene Durchströmung möglich ist. Ein Fokus der Entwicklung neuer Materialien sollte daher auf der makroskopischen Strukturierung des Materials liegen, sodass untereinander vergleichbare Experimente in Reaktorvolumina im Liter-Bereich durchgeführt werden können. Derartige Experimente verringern die starke Diskrepanz zwischen mikroanalytischen Messergebnissen und praktisch umsetzbaren Speicherdichten.

In den folgenden Abschnitten werden zwei der am häufigsten verwendeten Trägerstrukturen besprochen, die durch Imprägnierung mit Salzlösungen als thermochemisch aktive Komposite erhalten werden können. Außerdem soll ein neuartiger Ansatz zur Bottom-Up-Synthese von Kompositmaterialien vorgestellt werden, der die Synthese großer Materialmengen mit geeigneter makroskopischer Struktur erlaubt. Es werden unterschiedliche Ausgangsmaterialien beschrieben, die vielversprechend für derartige Synthesen erscheinen und in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

2.3.1 Poröse Trägerstrukturen

Der herkömmliche Weg zur Herstellung von Kompositmaterialien aus Salzen und Trägerstrukturen ist die Synthese der Matrix und die anschließende Imprägnierung mit der jeweiligen Salzlösung. Eine Vielzahl verfügbarer Matrixmaterialien kann ohne großen synthetischen Aufwand hergestellt und untersucht werden. Es ist möglich die Trägerstruktur unabhängig vom Salz zu analysieren und zu optimieren und anschließend den Einfluss des imprägnierten Salzes zu ermitteln. Der Salzgehalt kann sowohl über die Konzentration der Imprägnierlösung als auch über die Anzahl an Imprägnierdurchgängen eingestellt werden. Der resultierende Salzanteil ergibt sich direkt aus der Differenz der Massen von verwendetem Matrixmaterial zu resultierendem Kompositmaterial. Sämtliche publizierten Ergebnisse zu Kompositmaterialien für die thermochemischen Wärmespeicherung wurden auf dem beschriebenen Weg erhalten. Neben der einfachen Syntheseführung zur Darstellung der Kompositmaterialien bringt die Imprägnierung allerdings auch Nachteile mit sich. Diese resultieren größtenteils daraus, dass das Salz in flüssiger Form, entweder als Schmelze oder als Lösung, in das Trägermaterial eingebracht wird:

1) Die Größe und Form der Salzpartikel im Komposit kann nicht direkt beeinflusst werden. Es ist zwar möglich eine Trägerstruktur bestehend aus einem System von Poren definierter Größe und Form mit Salzen zu imprägnieren, die Strukturierung des aus der Lösung ausfallenden Salzes kann allerdings nicht kontrolliert werden. Je nach Wechselwirkung mit der Matrix scheidet sich das Salz an den Wänden der Matrix ab, oder lagert sich bevorzugt im Zentrum einer Pore an.

2) Durch die Tränkung des Trägermaterials mit Salzlösung ist eine Ablagerung des Salzes auf der äußeren Oberfläche nicht auszuschließen. Das auf der äußeren Oberfläche abgeschiedene Salz verhält sich wie das nicht eingelagerte Salz, was mit unerwünschten Effekten wie Agglomeration und Passivierung einhergeht. Außerdem kommt es zu Problemen bei der Analytik der Komposite, da unklar ist, ob das eingelagerte oder das auf der Oberfläche abgeschiedene Salz für beobachtete Effekte verantwortlich ist.

3) Während des Imprägnierens und Trocknens der Trägerstruktur kann es zum Verstopfen der Matrixstruktur durch eingelagertes Salz kommen. Hierdurch werden innen liegende Poren nicht erreicht und die Zugänglichkeit der Struktur geht verloren.

4) Kommt es bei der Verwendung des Komposits zu Deliquescenz oder einem Schmelzen der Salzhydrate, ist nicht gewährleistet, dass die entstehende Flüssigkeit innerhalb des Komposits verbleibt und nicht austritt. Dieser Effekt wird als Leaching bezeichnet und

ist, mit der Verstopfung von Poren, der Hauptgrund für mangelnde Zyklenstabilität von Kompositen.

Die beiden mit Abstand am häufigsten verwendeten Trägerstrukturen sind poröse Silicate und Zeolithe. Sie sollen kurz beschrieben und ihre Eignung zur Anwendung als thermochemische Speicher besprochen werden.

2.3.1.1 Silicate

Als Silicate werden die Salze und Ester der Orthokieselsäure bezeichnet. Die Bezeichnung Silicate schließt eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen ein. In diesem Abschnitt sollen der Fokus auf Silicate gelegt werden, die ausschließlich aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind und deren Vernetzung sich über die Sauerstoffatome in allen drei Raumrichtungen fortsetzt. Derart vernetzte Silicate werden als Tektosilicate oder Gerüstsilicate bezeichnet.

Durch Fehlstellen im Silicagerüst und an der Partikeloberfläche treten unvollständig vernetzte Tetraeder auf. In diesem Fall sind eines oder mehrere Sauerstoffatome nur an ein Siliciumatom gebunden und bringen eine negative Ladung in das Gerüst ein. Diese Ladungen werden entweder durch die Koordination von ein- bzw. zweiwertigen Kationen oder durch Protonen neutralisiert, wodurch Silanolgruppen entstehen. Im Allgemeinen gilt: je höher der Anteil an Silanolgruppen, desto höher die Hydrophilie und Acidität des Silicats.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten Silicate zu synthetisieren. Beispielsweise können Silicagele durch Sol-Gel-Reaktionen dargestellt werden,^[93,94] oder es können geordnete Porensysteme durch die Verwendung von oberflächenaktiven Tensiden erzeugt werden.^[95] Aufgrund ihrer Amphiphilie können Tenside in Lösungen bei geeigneter Temperatur und Konzentration Mizellare Strukturen ausbilden und so die Synthese eines porösen Systems unterstützen. Eine genauere Beschreibung findet sich im Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 40. Poröse Silicate finden aufgrund ihrer hohen inneren Oberfläche seit langem industrielle Anwendung als Adsorbentien und Trägermaterial für Katalysatoren.^[96] Silicagele können je nach Trocknungsmethode als Xerogele oder Aerogele erhalten werden, wobei letztere eine wesentlich geringere Dichte und damit höhere Porosität aufweisen.

Silicagele weisen aufgrund ihrer hohen inneren Oberflächen, einhergehend mit der Hydrophilie, hervorragende Eigenschaften zur adsorptiven Wärmespeicherung auf.^[97] Zwar gibt es auch hydrophobe Silicagele, die Hydrophobie beruht hierbei allerdings auf der

Funktionalisierung der Oberfläche mit hydrophoben Resten. Es wurden unterschiedliche Ansätze entwickelt die Hydrophilie verschiedener Materialien zu vergleichen, allerdings muss berücksichtigt werden, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Oberfläche, die Porengröße und die Porengeometrie eine entscheidende Rolle spielen.^[98,99] Eine Skala zum Vergleich der absoluten Hydrophilie bzw. Hydrophobie verschiedener Materialien ist aufgrund der Vielzahl an relevanten Parametern extrem aufwendig zu entwickeln.

Unterschiedliche Silicagele wurden als Basis für Komposite zur thermochemischen Wärmespeicherung verwendet. Vornehmlich wurden Anstrengungen unternommen, die vorteilhaften Eigenschaften der Silicagele mit denen von CaCl_2 zu kombinieren.^[23,74–78] Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der Salze von der Porengröße des Trägermaterials, sind allerdings einheitliche Porendurchmesser und ein möglichst geordnetes Porensystem wünschenswert. Diese Anforderungen werden beispielsweise durch geordnete mesoporöse Silicate erfüllt. Besondere Aufmerksamkeit erlangte die Einführung der M41S-Materialserie, im Speziellen MCM-41-Silica.^[95] Durch Verwendung eines geeigneten Tensids, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), kann das Silicat als geordnetes System mit zylindrischen Poren in einem hexagonalen Porensystem synthetisiert werden. Je nach verwendetem Tensid und Synthesebedingungen lassen sich unterschiedliche Porendurchmesser einstellen, die üblicherweise zwischen 2.5 nm und 8 nm liegen.^[100] Weitere wichtige Vertreter der geordneten porösen Silicate sind die SBA-15-Silica mit Porendurchmessern bis 30 nm.^[101,102] Im Gegensatz zur MCM-41-Synthese werden für die SBA-15-Synthese nichtionische Blockcopolymere wie Pluronic[®] P123 verwendet. Die Synthese der MCM-41-Materialien erweiterte die synthetisch zugänglichen Porendurchmesser, die bis dahin auf maximal etwa 2 nm in Zeolithen begrenzt waren, auf bis zu 8 nm. Aufgrund der synthetisch gut einzustellenden Porendurchmesser und der großen Menge verfügbarer analytischer Ergebnisse eignen sich sowohl MCM-41 als auch SBA-15 hervorragend zur Untersuchung von Porengrößeneinflüssen. Sowohl MCM-41-Silica^[70] als auch SBA-15-Silica^[71,72] wurden mit CaCl_2 -Lösungen imprägniert, um die Wärmespeichereigenschaften der resultierenden Komposite zu untersuchen (siehe Tabelle 2.5).

2.3.1.2 Zeolithe

Die Stoffgruppe der Zeolithe umfasst eine Vielzahl unterschiedlicher Alumosilicate, die zu den Gerüstsilicaten bzw. Tektosilicaten gezählt werden. Es sind mehr als 200 unterschiedliche Zeolithe bekannt, von denen etwa ein Viertel natürlich vorkommt. Die technisch bedeutendsten Vertreter sind die Zeolithe A, X, Y und ZSM-5. Die allgemeine Zusammensetzung folgt der Summenformel $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O]$.

Die Gerüststruktur besteht aus dreidimensional verknüpften AlO_4^- - und SiO_4^- -Tetraedern, wobei jeder AlO_4^- -Tetraeder aufgrund der geringeren positiven Ladung des Aluminiumions eine negative Ladung in das System einbringt. Je nach Anordnung und Verknüpfung der Tetraeder entstehen unterschiedliche Strukturen, die regelmäßige Mikroporen aufweisen und so ein poröses Gerüst ausbilden (siehe Abbildung 2.16). Die x negativen Ladungen der AlO_4^- -Tetraeder werden durch eine Anzahl x/n Kationen M^{n+} kompensiert. Durch Ionenaustausch ist es möglich, einige oder alle der Kationen im System auszutauschen, ohne die eigentliche Gerüststruktur zu beeinträchtigen. Der Anteil an AlO_4^- -Tetraedern im Zeolithgerüst liegt gewöhnlich nicht über 50 %, da zwei benachbarte AlO_4^- -Tetraeder selten aufeinanderfolgen. Diese Beobachtung wird nach ihrem Entdecker als Loewensteinregel bezeichnet.^[103] Ausnahmen von dieser Regel treten zwar auf, sind allerdings äußerst selten.^[104]

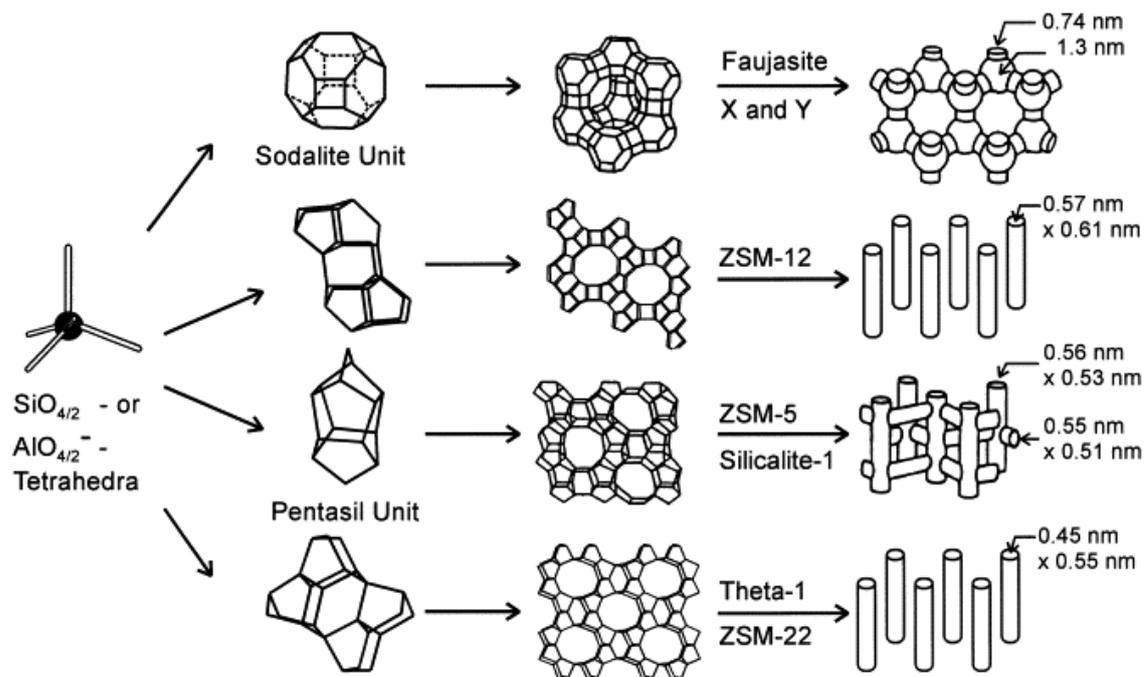


Abbildung 2.16 Schematischer Aufbau unterschiedlicher Zeolithe. Reprinted from J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, Solid State Ionics 2000, 131, 175–188. With permission from Elsevier.

Zeolithe sind in der Lage reversibel Wasser an ihrer inneren Oberfläche zu adsorbieren, was sie zu einer interessanten Stoffklasse in Bezug auf thermochemische Wärmespeicherung macht.^[105,106] Die Adsorption von Wasser an Zeolithen kann mit hohen Adsorptionsenthalpien von mehr als $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ einhergehen, was eine hohe Speicherdichte, allerdings auch eine hohe Regenerationstemperatur bedingt.^[107] Je größer der Aluminiumanteil im Zeolith desto hydrophiler ist die Struktur. Zwar sind auch, wie im vorausgegangen Kapitel beschrieben, reine Silicagerüste hydrophil, die zusätzliche Ladung, die durch AlO_4 -Tetraeder eingebracht wird, erhöht die Hydrophilie allerdings weiter. Mit zunehmendem Aluminiumanteil steigt die Polarität des Gerüsts und damit auch die attraktive Wechselwirkung mit Wassermolekülen. Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Zeolithe ist die Katalyse. Hierbei können die Zeolithe aufgrund ihrer porösen Struktur als Trägermaterial für Katalysatoren genutzt werden, oder die sauren Zentren innerhalb der Zeolithstruktur werden zur Katalyse ausgenutzt. Außerdem werden Zeolithe aufgrund ihrer Adsorptionseigenschaften zur Gastrennung und Gastrocknung genutzt.^[108] Des Weiteren werden Zeolith als Ionentauscher zur Wasserenthärtung verwendet. Die definierte einstellbare Porengröße erlaubt den Einsatz von Zeolithen als Molekularsieb z.B. für die Trocknung von Flüssigkeiten. Aufgrund der Adsorptionseigenschaften finden Zeolithe vermehrt Anwendung in Adsorptionswärmepumpen^[109,110] und Kältemaschinen.

Im Bereich der adsorptiven Wärmespeicherung sind Zeolithe eine der am weitesten verbreiteten Trägerstruktur. Vorteilhaft ist die breite Basis an analytischen Daten zu unterschiedlichen Zeolithen. Daher können die Porengrößenabhängigkeit, die Zusammenhänge mit der Hydrophilie des Materials und der Einfluss von unterschiedlichen Kationen, die in den Zeolithen eingebaut sind, leicht interpretiert werden. Aufgrund des breiten industriellen Anwendungsgebiets können makroskopisch strukturierte Zeolithe, z.B. als Kugeln unterschiedlicher Durchmesser, günstig bezogen werden, und müssen lediglich mit Salzen imprägniert werden, um schüttbare Komposite zu erhalten.

2.3.2 Bottom-Up-Ansätze

Eine Alternative zur Imprägnierung von bestehenden Trägerstrukturen ist die Verwendung eines Bottom-Up-Ansatzes. Der grundlegende Unterschied ist, dass die Einbringung des Salzes und die Synthese der Matrix in einem Schritt durchgeführt werden, sodass die Matrix direkt um das Salz herum aufgebaut wird. So konnte beispielsweise CaSO_4 in eine Phenolharz-Trägerstruktur eingebracht werden.^[111] Es können zwei Strategien zur Synthese von Bottom-Up-Ansätze unterschieden werden:

- 1) Eine Vorläuferverbindung des Salzes kann während der Synthese in die Matrix eingebaut und in einem nachgeschalteten Schritt zu dem jeweilige Salz umgesetzt werden.
- 2) Das Salz befindet sich im Reaktionsmedium, in dem die Matrix dargestellt wird oder bildet sich während der Synthese der Matrix. So kann eine Matrix z.B. in einer wässrigen Salzlösung synthetisiert werden und das Salz wird durch einen Trocknungsschritt innerhalb der Matrix ausgefällt.

Bottom-Up-Ansätze sind meist komplexer, da die jeweiligen Synthesebedingungen an die Eigenschaften des verwendeten Salzes angepasst sein müssen, sie bringen allerdings entscheidende Vorteile mit sich. Je nach Reaktionsführung ist es möglich, vorstrukturierte Salzpartikel in die Matrix einzubringen, um so Einfluss auf die Partikelgröße und -form zu nehmen. Außerdem wird durch eine homogene Synthesemischung eine homogene Verteilung des Salzes innerhalb des Komposits gewährleistet. Die Salzbeladung von Kompositen, die durch Imprägnierung erhalten werden, ist unter anderem durch die Löslichkeit des Salzes im Imprägnierlösungsmittel begrenzt. Durch konventionelle Imprägnierung lassen sich Salzanteile zwischen etwa 30 Gew.-% un 59 Gew.-% in Silicagelen^[92,112] und 58 Gew.-% in MCM-41-Silica^[113] erreichen. Die höchste via Imprägnierung erreichte Salzbeladung konnte in dem MOF MIL-101(Cr) mit 62 Gew.-% erreicht werden.^[85] Durch Bottom-Up-Ansätze konnten in der vorliegenden Arbeit Salzanteile von mehr als 75 Gew.-% erreicht werden. Ein weiterer Vorteil von Bottom-Up-Ansätzen ist die Möglichkeit, Salze stabiler in das Komposit einzubinden. Im Fall einer Imprägnierung werden die Salze als Lösung in das Komposit eingebracht und füllen durch Schwerkraft oder durch Kapillarkräfte getrieben die Poren des Trägermaterials. Auf diesem Weg ist es schwierig, flaschenhalsartige Poren zu füllen, da es ohne äußeren Einfluss, keine Triebkraft für die Salzlösung gibt, große Poren durch kleine Porenhäse hindurch zu befüllen. Außerdem kommt hinzu, dass die eingelagerten Salze bei auftretender Deliquescenz als Lösung wieder aus dem Komposit austreten können. Im Fall von Bottom-Up-Ansätzen werden die Salze direkt in die Trägerstruktur eingebaut und können so in großen Cavitäten konzentriert vorliegen, die

durch kleinere Poren zugänglich sind. Kommt es zur Lösungsbildung durch Deliqueszenz, verbleibt die Salzlösung bei geeigneter Trägerstruktur innerhalb des Komposits, da keine Triebkraft zur Diffusion der Lösung aus den großen Cavitäten durch die kleinen Poren zur Materialoberfläche besteht. Daher kann Leaching verhindert oder zumindest reduziert werden kann. Es sollen zwei unterschiedliche Systeme vorgestellt werden, die potentiell für Bottom-Up-Synthesen in Frage kommen. Einerseits sollen hydroxybenzolbasierte Systeme vorgestellt werden, die mit Hilfe von Blockcopolymeren als mesoporöse Polymere erhalten werden können und den Vorteil einer definierten Porosität liefern. Andererseits soll ein alginatbasiertes System untersucht werden, welches eine einfach durchzuführenden makroskopischen Strukturierung der Kompositmaterialien erlaubt.

2.3.2.1 Hydroxybenzole

Hydroxybenzole im Allgemeinen und Phenol im Speziellen sind seit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts weit verbreitete Monomere für die Synthese von Polymerwerkstoffen.^[114] Phenol und andere Hydroxybenzole lassen sich mit Formaldehyd unter gut kontrollierbaren Bedingungen zu Polymeren vernetzen. Der jeweilige Reaktionsmechanismus hängt hierbei vom pH-Wert der Syntheselösung ab. In saurem Milieu kommt es zur elektrophilen Substitution eines aromatischen Wasserstoffs durch Formaldehyd. Anschließend erfolgt unter Wasserabspaltung die Kondensation mit einem weiteren Phenolmolekül. Der zweite Reaktionsschritt verläuft wesentlich schneller als der erste, die aromatische Substitution ist daher geschwindigkeitsbestimmend. Bei einem Formaldehyd/Phenol-Verhältnis <1 bilden sich vornehmlich lineare Polymere aus, die als Novolak bezeichnet werden.

Die in saurem Milieu ablaufende Reaktion wird als LEDERER-MANASSE-Reaktion bezeichnet. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.17 dargestellt.

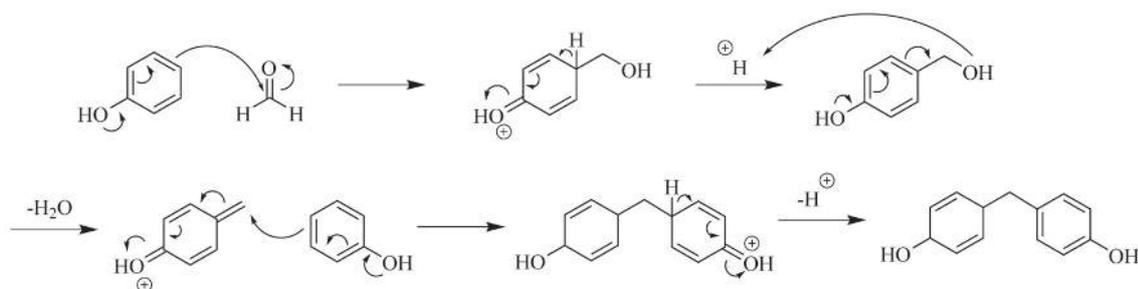


Abbildung 2.17 Säurekatalysierte Polymerisation von Phenol und Formaldehyd. Es kommt zur elektrophilen Substitution eines aromatischen Wasserstoffs durch Formaldehyd gefolgt von einer Wasserabspaltung und der Kondensation mit einem weiteren Phenolmolekül.^[115]

Im basischen Milieu kommt es zur Deprotonierung des Phenols und anschließend zu einer elektrophilen Substitution durch Formaldehyd. Das substituierte Phenol kann unter geeigneten Bedingungen isoliert werden. Unter Einwirkung eines Katalysators oder erhöhter Temperatur kondensieren die substituierten Phenole zu Polymeren. Bei einem Formaldehyd/Phenol-Verhältnis >1 bilden sich quervernetzte Polymere, die als Resol bezeichnet werden.^[116] In Abbildung 2.18 ist der basenkatalysierte Reaktionsmechanismus dargestellt.

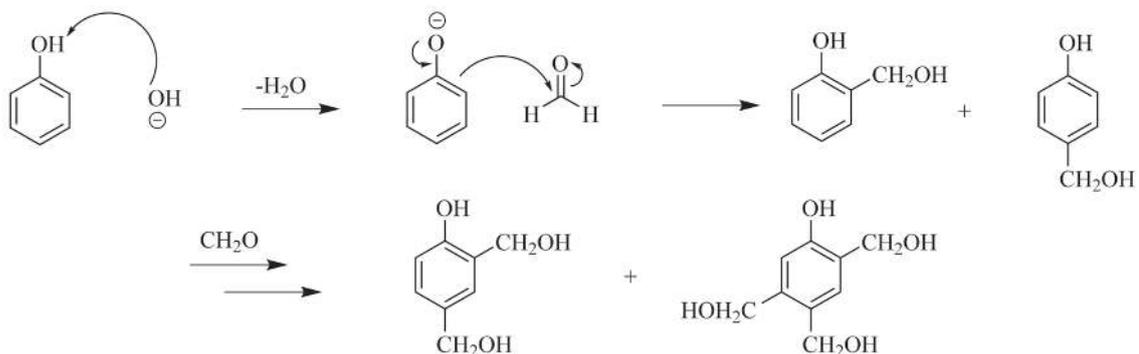


Abbildung 2.18 Basenkatalysierte Polymerisation von Phenol und Formaldehyd. Initiiert durch eine Deprotonierung der Hydroxylgruppe am Phenol kommt es zur elektrophilen Substitution. Anschließend werden die substituierten Phenole unter Katalysator- oder Temperatureinwirkung vernetzt.^[116]

Die Verwendung von Hydroxybenzolen wie Phenol und Resorcin als Basis für poröse Strukturen, beruht auf der Strukturierung der Polymere mit Hilfe eines strukturdirigierenden Agens (structure directing agent, SDA) in einem Weichtemplatverfahren. Bekannte Beispielmateriale für derartige Materialien sind die porösen Polymer und Kohlenstoffe der Fudan Universität die als FDU (Fudan University) bezeichnet werden.^[117,118] Eingangs werden die Monomere mit Formaldehyd zu einem kettenartigen Präpolymer polymerisiert. Das so erhaltene Präpolymer kann in Gegenwart des SDA in eine poröse Struktur überführt und anschließend thermisch bis zur strukturellen Stabilität vernetzt werden. Als SDA werden hierzu meist Tenside verwendet, die unter geeigneten Bedingungen konzentrations- und temperaturabhängig verschiedene mizellare Strukturen ausbilden (Abbildung 2.19). Hierzu werden hauptsächlich nicht-ionische Tenside, wie etwa das Blockcopolymer Pluronic[®] F127, genutzt werden.

Grundlegend wird zwischen zwei verschiedenen Mechanismen der Mizellenbildung bzw. Porengeneration unterschieden. Einerseits kann es zur Ausbildung von mizellaren Strukturen kommen, wenn die CMC (Critical Micelle Concentration) des jeweiligen Tensids überschritten wird. Dieser Mechanismus wird als echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bezeichnet. Hierfür sind meist hohe Tensidkonzentrationen notwendig.

Andererseits kann es zu einer Ausbildung von Mizellen unterhalb der CMC kommen, wenn das Tensid mit weiteren Bestandteilen der Lösung, etwa dem Präpolymer, in Wechselwirkung tritt. Dieser Mechanismus wird als kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bezeichnet.

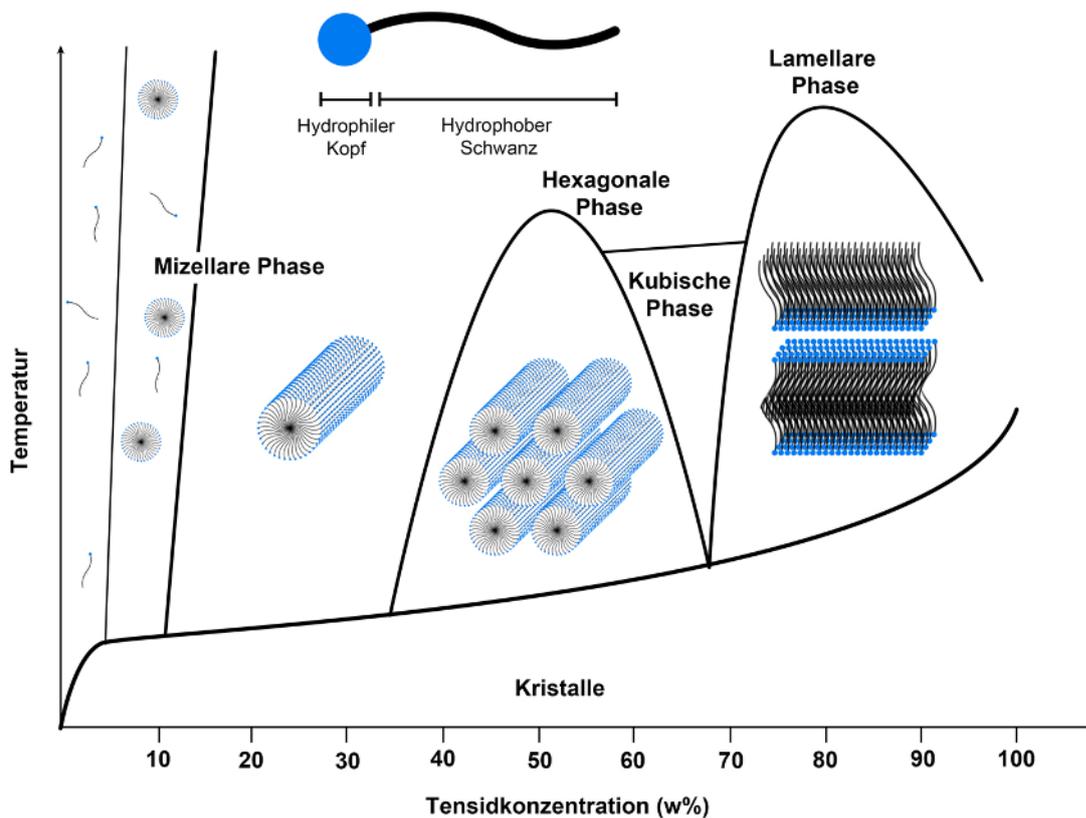


Abbildung 2.19 Schematische Darstellung des Phasendiagramms von CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) in Lösung. Abhängig von Temperatur und Konzentration durchlaufen die Tensidmoleküle verschiedene Stufen der Selbstordnung. Die Gegenwart eines Präkursors kann durch kooperative Effekte Einfluss auf das Phasendiagramm des jeweiligen Tensids haben. Darstellung adaptiert.^[119,120]

Im Fall von hydroxybenzolbasierten Polymeren wird meist der kooperative Mechanismus ausgenutzt und es werden Blockcopolymeren wie das Pluronic® F127 verwendet. Das Tensid besteht aus drei Blöcken mit unterschiedlicher Polarität. Die Enden bestehen jeweils aus Ketten von PEO (Polyethylenoxid), die mit einer zentralen Kette aus PPO (Polypropylenoxid) verknüpft sind. In polaren Lösungsmitteln bilden die hydrophoben PPO-Blöcke Mizellen aus und die hydrophilen PEO-Ketten ragen in das Lösungsmittel (Abbildung 2.20). Das gebildete Präpolymer wechselwirkt mit den PEO-Ketten und lagert sich um die gebildete Mizelle an. Wird das Präpolymer z.B. thermisch vernetzt und anschließend das sauerstoffreiche Tensid unter Schutzgasatmosphäre verbrannt, bleibt ein

poröses Polymer zurück.

Die Strukturgebung durch Tenside im Weichtemplatverfahren kann mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionsführungen auszunutzen werden. Beispielsweise ist es möglich, durch langsame Verdampfung des Syntheselösungsmittels die Konzentration des Tensids zu erhöhen und so hoch geordnete mizellare Strukturen zu erzeugen. Der Prozess wird als evaporation-induced self-assembly (EISA) bezeichnet und wird hauptsächlich für die Synthese poröser Filme genutzt.^[121] Alternativ ist es möglich Synthesen in Lösung durchzuführen.^[122–125]

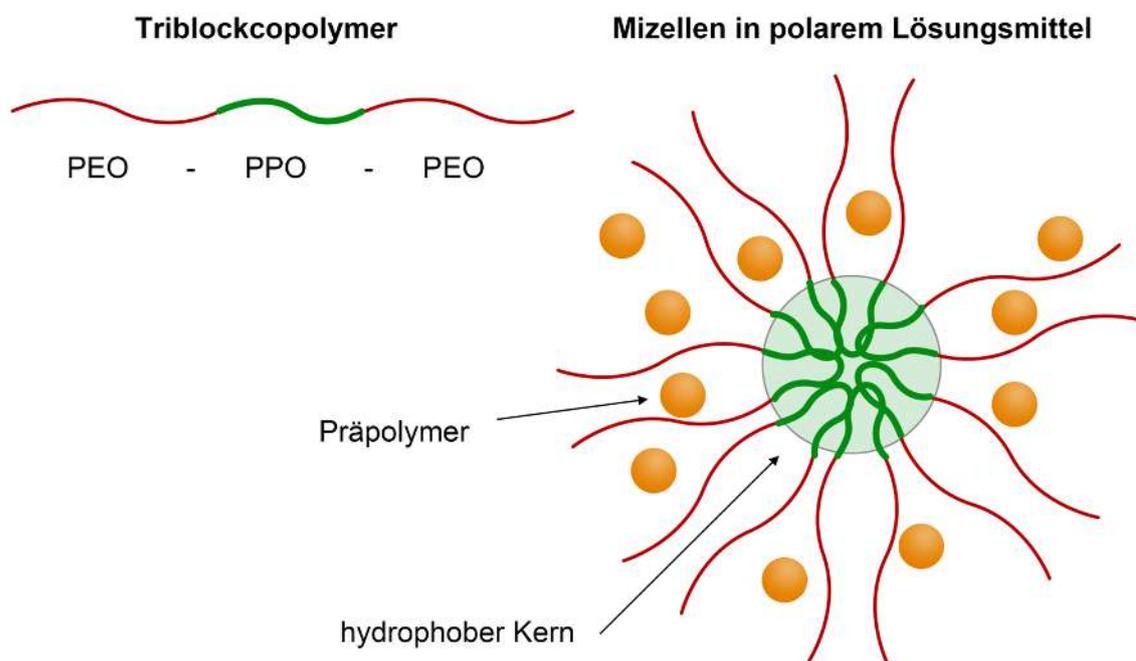


Abbildung 2.20 Schematische Darstellung eines PEO-PPO-PEO Triblockcopolymeren und einer Mizelle, die in Wechselwirkung mit einem Präpolymer und einem polaren Lösungsmittel gebildet werden kann.

Die Verwendung von hydroxybenzolbasierten Polymeren eignet sich für Bottom-Up-Ansätze zur Darstellung von Kompositen mit eingelagertem Salz, da es möglich ist, ein Präpolymer zu erzeugen, dieses mit dem jeweiligen Salz zu versetzen und anschließend durch thermische Polymerisation das gebildete Polymer in eine stabile, das Salz einschließende, Trägerstruktur zu überführen.

2.3.2.2 Alginate

Eine vielversprechende Möglichkeit Bottom-Up-Ansätze zu realisieren und gleichzeitig eine, für die Anwendung als thermochemischer Wärmespeicher wichtige, makroskopische

Strukturierung zu erreichen, ist die Verwendung von Hydrogelen zur Synthese der Trägerstruktur. Hydrogele bieten den Vorteil, dass sich stabile makroskopische Strukturen aus wässrigen Lösungen herstellen lassen, in die während der Synthese Salze eingebracht werden können. Eine einfache Möglichkeit Hydrogele herzustellen ist die ionotrope Gelierung von speziellen Polysacchariden, wie etwa Alginaten. Alginate sind unverzweigte Blockcopolymerer aus β -D-Mannuronaten (M-Blöcke) und α -L-Guluronaten (G-Blöcke) (Abbildung 2.21).

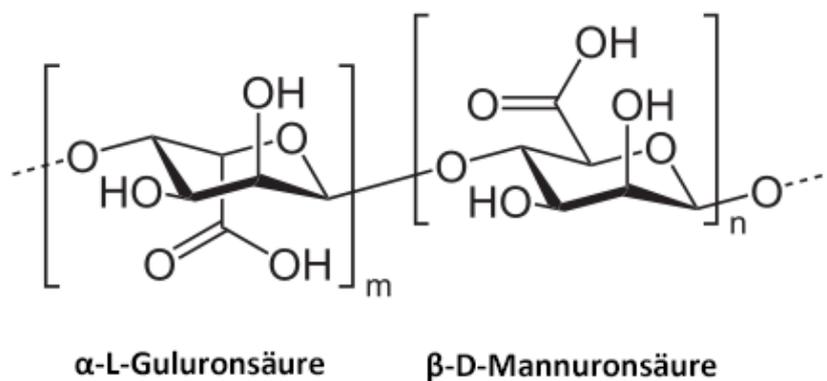


Abbildung 2.21 Die Strukturformel von α -L-Guluronaten (G-Blöcke) und β -D-Mannuronaten (M-Blöcke).

Die Blöcke sind kovalent verknüpft und können als homopolymere Ketten (GGGG, MMMM) oder alternierend (GMGMGM) vorliegen.^[126] Die Eigenschaft, in Gegenwart von divalenten Kationen Gele auszubilden, steht im Zusammenhang mit der Anzahl und der Länge homopolymerer Bereiche von G-Blöcken im Alginat.^[127] Je größer der Anteil an G-Blöcken ist, desto ausgeprägter ist die Quervernetzung im Gel. Alginate können beispielsweise aus Braunalgen extrahiert werden, wobei die jeweilige Zusammensetzung und die damit einhergehenden Eigenschaften von der Quelle abhängig sind. Detaillierte Untersuchungen zur Ausbildung von Alginatgelen mit Calciumionen nach dem Egg-Box-Modell finden sich in der Literatur.^[128,129] Das Ca^{2+} wird nach dem beschriebenen Modell von den Sauerstoffatomen mehrerer G-Blöcke koordiniert, wodurch in wässrigen Lösungsmitteln eine koordinativ quervernetzte Struktur, das Hydrogel, ausgebildet werden kann (Abbildung 2.22). Neben Ca^{2+} können weitere divalente Kationen wie Sr^{2+} oder Ba^{2+} zur ionotropen Gelierung wässriger Alginatlösungen genutzt werden. Auch in Gegenwart anderer Kationen wie Mg^{2+} ^[130] oder Fe^{3+} ^[131] ist eine Gelbildung möglich, wobei die hierbei entstehenden Hydrogele instabil sind und beim Trocknen zerfallen.

Grund für die relative Instabilität dieser Hydrogele ist vermutlich der geringe Ionenradius von Mg^{2+} und Fe^{3+} , was zu einer schwächeren Koordination durch die G-Blöcke führt.

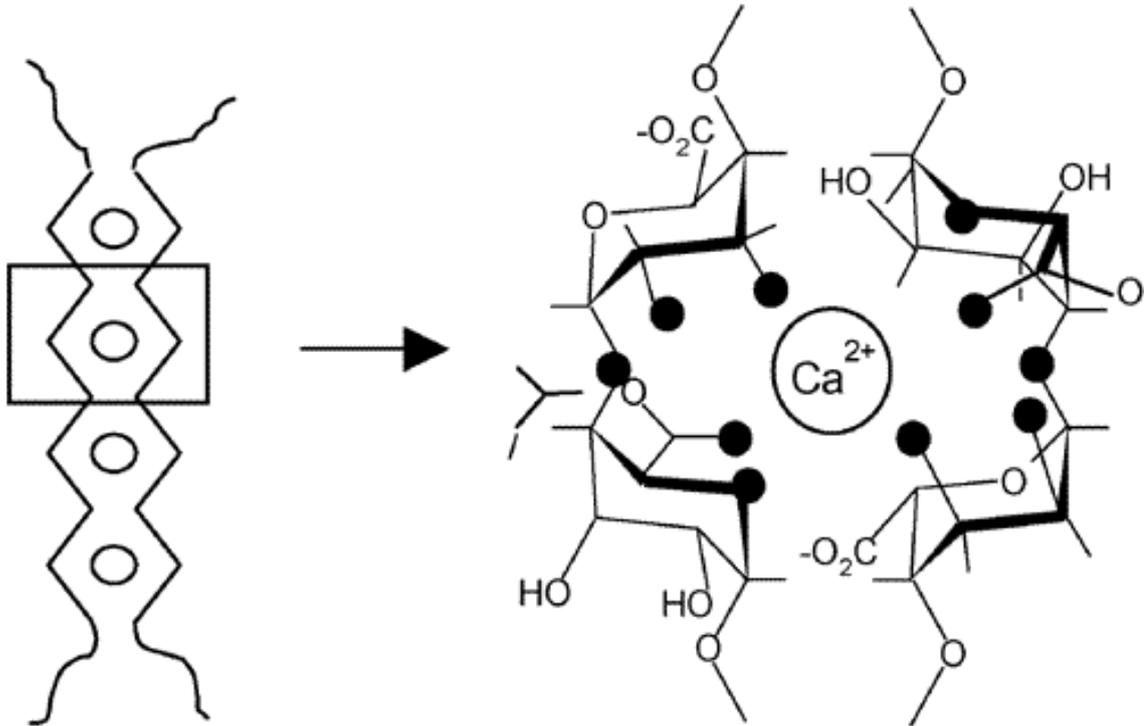


Abbildung 2.22 Schematische Darstellung der Koordination von Calciumionen durch Sauerstoffatome der Guluronate im Alginat. Reprinted with permission from I. Braccini, S. Pérez, *Biomacromolecules* 2001, 2, 1089–1096. Copyright 2017 American Chemical Society.

Aufgrund der Bioverfügbarkeit, der geringen Toxizität und der mechanischen Eigenschaften, wie einer hoher Flexibilität, werden Alginat im Bereich der Biomedizin eingesetzt.^[126,132,133] Im Bereich der Gewebekonstruktion (tissue engineering) sind Alginat eines der am weitesten verbreiteten Materialien (Abbildung 2.23).^[134–136] Aufgrund der hohen Dichte an funktionellen Sauerstoffgruppen finden alginatbasierte Systeme außerdem Anwendung im Bereich der Wasseraufbereitung als Adsorbentien für Schwermetalle und organische Kontaminanten.^[137,138] Unterschiedliche Arbeiten beschäftigen sich mit der Synthese poröser alginatbasierter Strukturen. Es ist beispielsweise möglich, durch Kohlenstoffdioxid induzierte Gelierung Alginataerogele zu erhalten.^[139] Außerdem ist es gelungen, Alginathydrogele mit definierter Porosität durch eine Emulsionstemplatisierung darzustellen.^[140]

Alginat eignen sich hervorragend zur Durchführung von Bottom-Up-Ansätzen für Komposite zur thermochemischen Wärmespeicherung. Einerseits ist es auf einfachem Wege möglich, Vorläufersalzpartikel mit einer Alginatlösung zu vermischen und anschließend

durch Gelbildung und Trocknung stabile Komposite zu erhalten. Andererseits sind einige der Salze, die mit Alginaten Hydrogele ausbilden, selbst potentielle Aktivsalze für die thermochemische Wärmespeicherung. So können Hydrogele aus hochkonzentrierten Salzlösungen dargestellt werden, die nach der Trocknung direkt als Komposite zur Wärmespeicherung genutzt werden können.

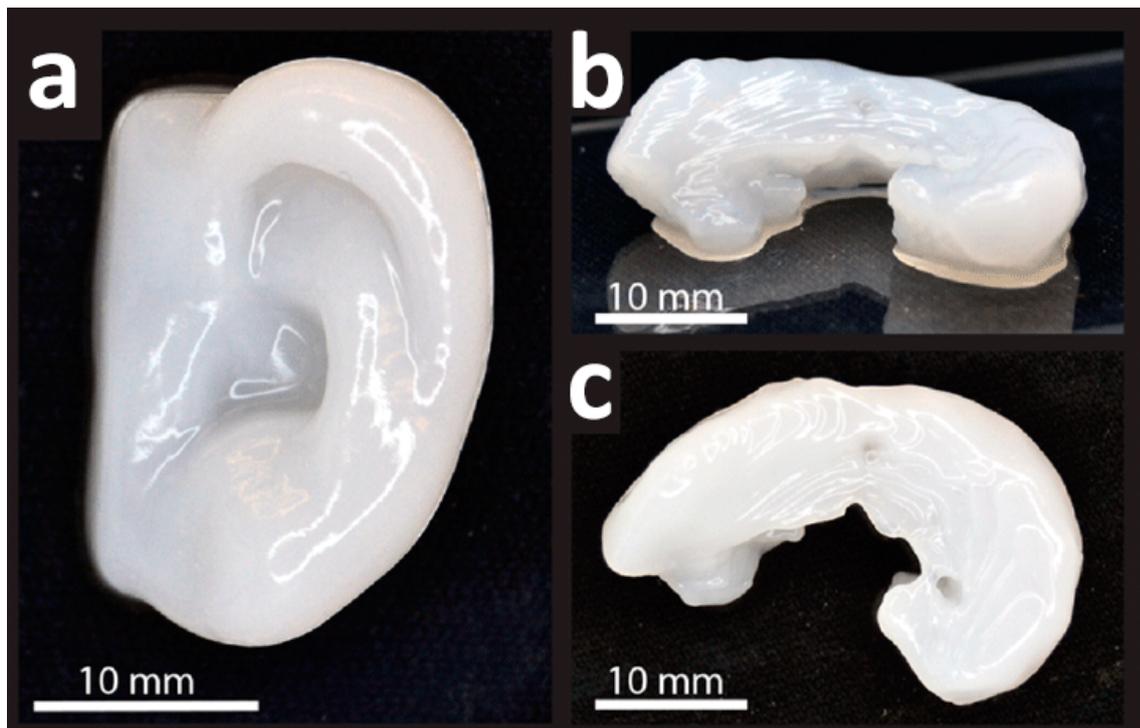


Abbildung 2.23 Fotos von Gewebereproduktionen mit Hilfe von alginatbasiertem 3D-Druck. a) Menschliches Ohr. b,c) Schafsmeniskus. Reprinted with permission from K. Markstedt, A. Mantas, I. Tournier, H. Martínez Ávila, D. Hägg, P. Gatenholm, *Biomacromolecules* 2015, 16, 1489–1496. Copyright 2015 American Chemical Society.

3 Analytische Methoden

Im Folgenden sollen einige der verwendeten analytischen Methoden besprochen werden. Umfangreiche Informationen zu den Methoden finden sich in der Fachliteratur, daher werden hier hauptsächlich Besonderheiten der Messmethoden besprochen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Wichtigkeit sind.

3.1 Thermische Analyse

Die thermische Analyse (thermal analysis, TA) umfasst eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, die es erlauben, Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu untersuchen. Im Folgenden sollen unterschiedliche Verfahren der thermischen Analyse wie die thermogravimetrische Analyse (thermal gravimetric analysis, TGA), die Differenz-Thermoanalyse (differential thermal analysis, DTA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) besprochen werden. Die beschriebenen Methoden können einzeln oder simultan durchgeführt werden. So sind bei Verwendung geeigneter Probenträger beispielsweise TGA-DTA- und TGA-DSC-Experimente möglich. Außerdem können die bei der thermischen Analyse auftretenden Zersetzungsgase analysiert werden, um Informationen über die Verbrennungsgasen zu erhalten. Die am weitesten verbreitete Kopplung ist die Kombination von thermogravimetrischer Analyse und Massenspektrometrie (TGA-MS). Hierbei wird das Zersetzungsgas direkt in ein Massenspektrometer eingeleitet und die entstandenen Zersetzungsprodukte analysiert.

Abbildung 3.1a zeigt beispielhaft den Aufbau einer Thermowaage. Die Probe befindet sich auf einem Probenträger, der von einem Ofen umgeben ist. Der Probenträger ist auf einer Waage angebracht, welche kontinuierlich das Probengewicht aufzeichnet. Das System kann im Unterdruck oder in definierter Atmosphäre betrieben werden. Neben der reinen Massenänderung können durch geeignete Probenträger weitere Informationen zur untersuchten Probe erhalten werden (Abbildung 3.1b).

Zur Analyse von Hydratationsreaktionen ist es möglich, thermische Analysen in Zusammenspiel mit einem Feuchtgenerator durchzuführen. Hierbei wird der Gasstrom, welcher die Probe umströmt, vor dem Eintritt in das jeweilige Gerät auf eine definierte Luftfeuchte eingestellt. Auch beim Einsatz eines Feuchtgenerators sind TGA-DTA und TGA-DSC

Messungen möglich. Auf diesem Wege können Massenänderungen sowie Hydratations- und Dehydratationsenthalpien sehr genau untersucht werden. Für die Analyse kleiner Probenmengen von etwa 10-30 mg sind TGA, DTA und DSC sowie simultane Messungen wie TGA-DSC und TGA-DTA aufgrund der hohen Genauigkeit gut geeignet, da bei kleinen Probenvolumina eine diffusionsbedingte Verzögerung von ablaufenden Reaktionen oder Phasenumwandlungen minimiert werden kann.

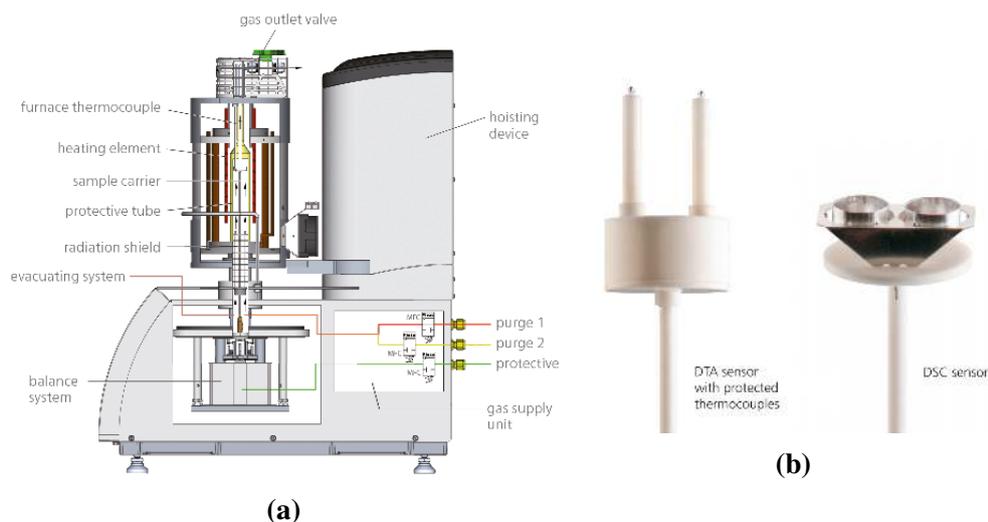


Abbildung 3.1 a) Schematischer Aufbau einer Thermowaage. b) Unterschiedliche Probenträger zur simultanen TGA-DTA (links) und DTA-DSC (rechts). Bilder verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH.

Zur Untersuchung größerer Probenmengen oberhalb von 100 mg und Probenschüttungen bietet sich die Verwendung eines zylindrischen Aufbaus wie in einem TIAN-CALVET-Kalorimeter an, da die freigesetzte Wärmemenge hier in mehreren Raumrichtungen gemessen werden kann und die Abhängigkeit des Messwertes von der Schütthöhe reduziert wird (Abschnitt 3.2.1 auf Seite 54). Außerdem eröffnen zylindrische Kalorimeter aufgrund ihrer hohen thermischen Masse die Möglichkeit, quasi-isotherm zu messen und z.B. Vorgänge, wie die exotherme Hydratation eines Salzes, bei einer nahezu konstanten Temperatur zu beobachten, während mittels TGA hauptsächlich dynamische gemessen wird. Eine klare Abgrenzung zwischen thermischer Analyse und Kalorimetrie ist schwierig, da es Überschneidungen beider Analysemethoden gibt. Der Einfachheit halber soll die thermische Analyse hier als das Untersuchen des Verhaltens einer Probe bei einer Temperaturänderung beschrieben werden, während die Kalorimetrie, die durch eine Probe hervorgerufene Temperaturänderung bzw. den hervorgerufenen Wärmefluss bei ablaufenden chemischen sowie physikalischen Prozessen beschreibt.

3.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA wird genutzt, um die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit zu untersuchen (Abbildung 3.2). Wenige Milligramm der zu analysierenden Substanz werden einem definierten Temperaturprogramm in einer eingestellten Atmosphäre unterworfen und die Masse der Probe wird zeitaufgelöst bestimmt.^[141] Der Kurvenverlauf hängt hierbei stark von den eingesetzten Heizraten und der Gasmischung ab. Die Analytik wird vornehmlich genutzt, um die thermische Stabilität einer Probe zu untersuchen und die bei definierten Verbrennungstemperaturen zurückbleibenden Rückstände zu analysieren.

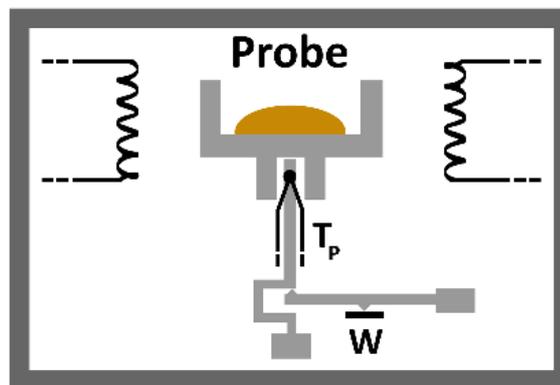


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau einer Thermowaage. Die Probe befindet sich in einem Probenträger, welcher auf einer Waage (W) aufliegt. Die Temperatur T_P der Probe wird gemessen und über einen Ofen wird ein definiertes Temperaturprogramm durchlaufen.

3.1.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz-Thermoanalyse gibt Aufschluss über die freigesetzte oder aufgenommene Wärmemenge, z.B. in Form von Reaktionsenthalpie oder Schmelzenthalpie. Neben der zu analysierenden Probe wird in einem symmetrischen Aufbau eine Referenz analysiert, die im betreffenden Temperaturbereich keinen Phasenübergängen oder Zersetzungsreaktionen unterliegt (Abbildung 3.3). Aus der Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe ($\Delta T = T_P - T_R$) lässt sich eine qualitative Aussage über die auftretenden Enthalpien treffen. Zur Vereinfachung der Messung wird oft anstelle einer Referenzprobe einen Leertiegel verwendet. Je größer die verwendete Probenmasse ist, desto fehlerbehafteter werden die so erhaltenen Ergebnisse, da die Wärmeübertragung und Gasdiffusion innerhalb der Probe nicht berücksichtigt wird. Ist der Messaufbau nicht kalibriert, werden lediglich qualitativ auswertbare Messsignale erhalten.

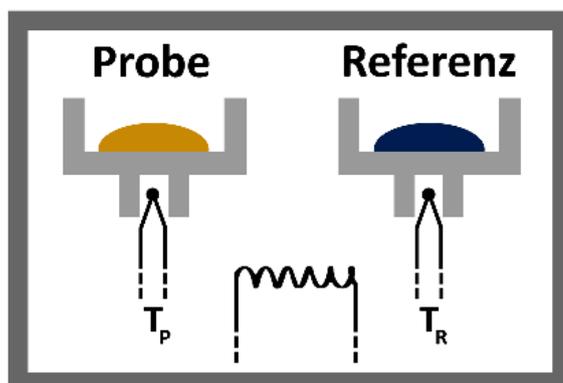


Abbildung 3.3 Schematischer Aufbau einer Differenz-Thermowaage. Probe und Referenz befinden sich in einem symmetrisch aufgebauten Ofen. Die Temperatur der Probe und der Referenz wird jeweils durch einen Thermofühler überwacht. T_P und T_R sind die Proben- und Referenztemperatur.

3.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie ermöglicht die quantitative Analyse von Reaktions- oder Umwandlungsenthalpien. Grundsätzlich werden zwei verschiedene Messmethoden unterschieden. Bei der Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie (differential power scanning calorimetry; DPSC) befinden sich die zu untersuchende Probe und eine Referenz in zwei voneinander thermisch isolierten, identischen Öfen (Abbildung 3.4a). Aus der Differenz der Heiz- oder Kühlleistung ($\Delta P = P_P - P_R$), die notwendig ist um Referenz und Probe demselben Temperaturprogramm zu unterwerfen, kann die von der Probe aufgenommene oder freigesetzte Energie berechnet werden.

Die Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (differential temperature scanning calorimetry; DTSC) bedient sich einem der DTA ähnlichen Aufbau, bei dem sich Probe und Referenz in symmetrischer Anordnung in einem Ofen befinden (Abbildung 3.4b). Aus der während eines ablaufenden Temperaturprogramms gemessenen Temperaturdifferenz von Probe und Referenz ($\Delta T = T_P - T_R$), lassen sich bei geeigneter Kalibrierung quantitativ Enthalpien berechnen. Die Abgrenzung von Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und DTA ist historisch gewachsen und beschreibt heutzutage vorrangig den Unterschied der Signalauswertung und nicht den unterschiedlichen Messaufbau.

Die DSC findet vorrangig in der Polymercharakterisierung Anwendung, wird allerdings auch in anderen Bereichen, wie etwa der anorganischen Chemie, eingesetzt. Ein großer Vorteil der Methode ist die einfache Analyse von Glasübergangstemperaturen, Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien. Des Weiteren können mit wenig Aufwand Reinheiten

3.2 Kalorimetrie

Die Kalorimetrie dient der quantitativen Bestimmung von Wärmemengen in Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Vorgängen. Da Wärmemengen nicht direkt messbar sind, werden für kalorimetrische Messungen Aufbauten genutzt, die die Wärmemenge indirekt über Temperaturdifferenzen oder Heiz- bzw. Kühlleistung bestimmen. Zur Messung einer Wärmemenge ist eine Temperaturdifferenz notwendig, die mit einem Wärmefluss einhergeht. In einem nicht idealen Messaufbau bedingt dieser Wärmefluss einen Verlust von Wärme an die Umgebung und damit einen Messfehler. Die Kalorimetrie bedient sich unterschiedlicher Methoden, um den auftretenden Fehler durch einen geeigneten Messaufbau zu minimieren und möglichst genaue Messwerte zu erzeugen. Einerseits kann der Wärmefluss möglichst gering gehalten werden, um den Messfehler zu reduzieren, wie in adiabatischen Kalorimetern. Andererseits kann durch eine Differenzmessung der auftretende Wärmeverlust bestimmt und aus dem Messergebnis rechnerisch eliminiert werden (Abschnitt 3.2.1 auf Seite 54). Die Grenzen zwischen thermischer Analyse und Kalorimetrie sind fließend. Im folgenden Abschnitt werden kalorimetrische Methoden beschrieben, bei denen der zu untersuchenden Probe keine thermische Energie zugeführt wird, sondern die von der Probe z.B. durch Reaktion freigesetzte Wärme bestimmt wird.

Gleichung 3.1 beschreibt den Zusammenhang der Wärmemenge mit der Temperaturdifferenz bei einer kalorimetrischen Messung.

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} K(T) \cdot \Delta T(t) dt \quad (3.1)$$

Hierbei ist Q die Wärmemenge, ΔT die Temperaturdifferenz und K ein Kalibrierfaktor. K wird für gewöhnlich experimentell bestimmt, indem eine genau definierte Wärmemenge, z.B. durch eine exotherme Reaktion, zugeführt wird und die Temperaturänderung des Systems aufgezeichnet wird. Ist K bekannt, können aus Temperaturänderungen direkte Rückschlüsse auf die Wärmemenge gezogen werden. So kann z.B. die Verbrennungsenthalpie eines Kraftstoffes ermittelt werden. Sind die auftretenden Temperaturänderungen gering, kann die Temperaturabhängigkeit des Kalibrierfaktors vernachlässigt werden, woraus Gleichung 3.2 resultiert.

$$Q = K(T) \cdot \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) dt \quad (3.2)$$

Eine Klassifizierung kalorimetrischer Messmethoden kann nach unterschiedlichen Maßstäben vorgenommen werden.^[143] Hier soll der Klassifikation nach Betriebsart in (a) adiabatische Kalorimetrie (kein Wärmeaustausch), (b) isoperibole Kalorimetrie (gleichbleibende Umgebung) und (c) isotherme Kalorimetrie (konstante Temperatur) gefolgt werden,

wie sie in gängiger Literatur vorgenommen wird.^[144] Zur leichteren Beschreibung wird der Aufbau in drei Elemente unterteilt: Der Probenraum, bestehend aus Probe und Messzelle, der Ofen, welche die Probe umgibt und der Umgebung (Abbildung 3.5). Die Probe steht mit dem Ofen über einen thermischen Widerstand R_{th} in Kontakt. Die Temperatur des Probenraums T_P und des Ofens T_O können gemessen werden. Die Ofentemperatur kann elektrisch gesteuert werden.

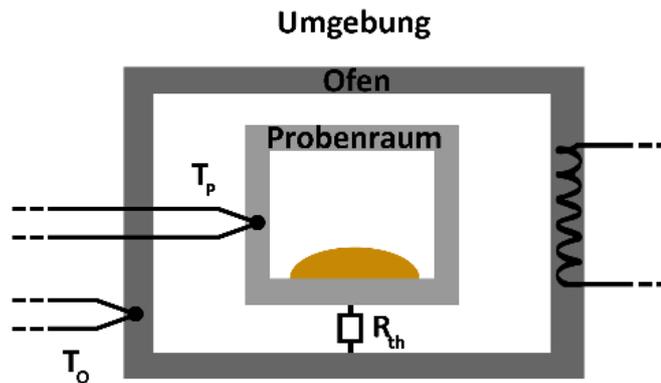


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau eines Kalorimeters mit Probenraum (Probe und Messzelle), Ofen und Umgebung. T_P - Temperatur des Probenraums, T_O - Temperatur des Ofens, R_{th} - thermischer Widerstand zwischen Probenraum und Ofen.

a) **Adiabatische Kalorimetrie**: Idealerweise ist der thermische Widerstand R_{th} unendlich groß und es findet kein Wärmefluss zwischen Probenraum und Ofen statt. Praktisch ist dies nicht möglich, daher wird die Ofentemperatur kontinuierlich an die Temperatur des Probenraums angepasst, um einen Wärmefluss zu verhindern und eine annähernd adiabatische Prozessführung zu ermöglichen.

b) **Isoperibole Kalorimetrie**: Der thermische Widerstand R_{th} hat einen definierten Wert und die Ofentemperatur wird konstant gehalten. Durch Kalibrierung kann der temperaturabhängige thermische Widerstand zwischen Probenraum und Ofen ermittelt werden, wodurch es möglich ist, aus der Probenraumtemperatur T_P auf die freigesetzte Wärmemenge der zu untersuchenden Probe zu schließen.

c) **Isotherme Kalorimetrie**: Idealerweise ist der thermische Widerstand R_{th} unendlich klein und der Ofen repräsentiert eine Masse unendlicher Wärmekapazität. Praktisch ist dies nicht möglich, daher wird die von der Probe abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge vom Ofen kompensiert, um eine konstante Temperatur von Probenraum T_P und Ofen T_O zu gewährleisten. Die isotherme Betriebsweise eines Kalorimeters ist praktisch unmöglich, da die Anpassung der Ofentemperatur zur Regulierung der Probenraumtemperatur immer verzögert stattfindet und es somit zu einer Veränderung der Temperatur kommt.

Eine vierte Betriebsweise für kalorimetrische Messungen ist die Scanning-Methode, bei der die Probe einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Diese Art der Kalorimetrie fällt allerdings, nach der hier angewandten Einteilung, unter die thermische Analyse und ist im Abschnitt 3.1.3 auf Seite 50 beschrieben.

3.2.1 Differenzkalorimetrie

Die Differenzkalorimetrie oder Zwillingskalorimetrie folgen dem Messprinzip einer DSC. Die zu untersuchende Probe und eine Referenz werden in einem symmetrischen Aufbau untersucht. Aus der Differenz der erhaltenen Messsignale für Probe und Referenz kann der Wärmefluss zu oder von der zu untersuchenden Probe bestimmt werden. Äußere Einflüsse wirken auf Probe und Referenz identisch, daher werden sie durch die Differenzbildung eliminiert. Ein besonderer Fall der Differenzkalorimetrie ist das TIAN-CALVET-Kalorimeter, welches auf einem von TIAN vorgeschlagenen Prinzip aufbaut. Probe und Referenz sind jeweils zylindrisch von Thermoelementen umgeben, welche gleichzeitig als Wärmebrücke fungieren. Durch den speziellen Aufbau kann ein Wärmeverlust nahezu vollständig vermieden werden.

Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Unterschied einer Messung von Wärmemengen in einem zweidimensionalen Aufbau, wie er in einer konventionellen Scheiben-DSC durchgeführt wird, und einem dreidimensionalen Aufbau eines TIAN-CALVET-Kalorimeters. Im zweidimensionalen Aufbau befinden sich unterhalb von Referenz und Probe Thermoelemente, welche die Proben temperatur messen. Wärme, die oberhalb des Thermoelements an die Umgebung abgegeben wird, wird nicht quantifiziert. Je größer die Probenmenge und damit die Schütthöhe, desto größer der Fehler, da die Probe einen größeren mittleren Abstand zum Temperaturfühler hat. In einem dreidimensionalen Aufbau befinden sich Probenzelle und Referenz in zwei gleichartigen zylindrischen Volumen, die in einem Ofen eingebettet sind. Die Zellen sind von einer Vielzahl an Thermoelementen umgeben, welche die freigesetzte Wärmemenge in allen Raumrichtungen erfassen können und so den Fehler der Messung minimieren. Die Thermoelemente stellen den einzigen thermischen Kontakt zwischen Probe und Ofen dar, daher wird jeder auftretende Wärmefluss erfasst. Da die eingesetzte Probenmenge nur geringen Einfluss auf das Messergebnis hat, können wesentlich größere Probenmengen untersucht werden.

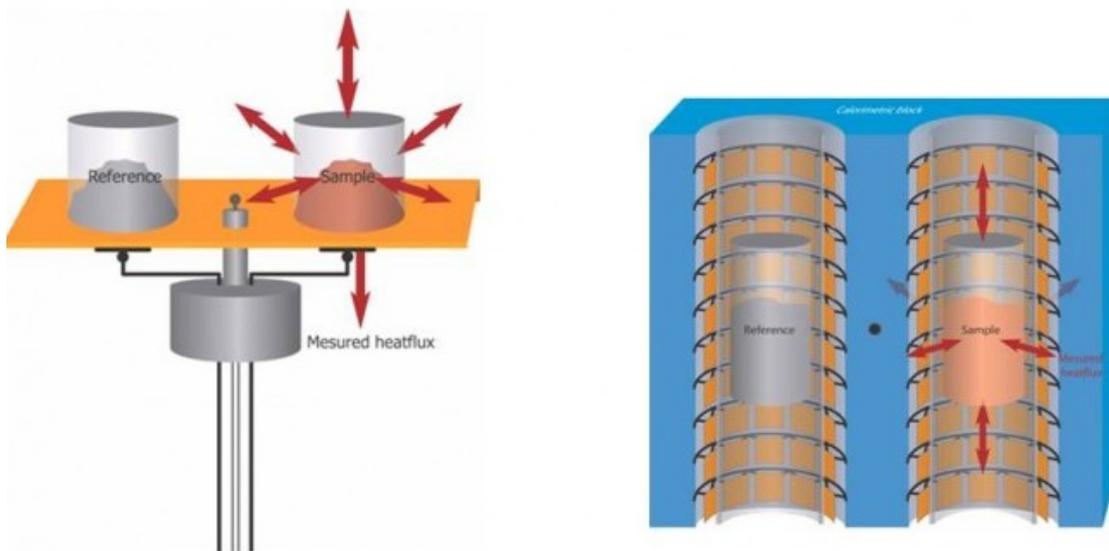


Abbildung 3.6 a) 2D-Aufbau einer konventionellen DSC Messung b) 3D-Aufbau eines CALVET-Kalorimeters. Bilder verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma Setaram Instruments.

Zur Untersuchung von Hydratationsreaktionen werden Probenzellen verwendet, die einen kontrollierten Gasstrom durch die Zelle erlauben (Abbildung 3.7). Am Boden der Zelle befindet sich die Probenschüttung und wird von oben mit Gas überströmt. Hydratationsmessungen werden üblicherweise unter isoperibolen Bedingungen durchgeführt. Aufgrund der langsamen Wärmefreisetzung bei der Hydratation und der hohen thermischen Masse des Ofens entspricht dies quasi-isothermen Bedingungen. Dadurch ist es möglich die Hydratationsenthalpien bei einer definierten Temperatur zu analysieren.



Abbildung 3.7 Aufbau der Gasdurchflusszelle zur Untersuchung von Hydratationsreaktionen. Bild verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma Setaram Instruments

Es sollen kurz drei theoretische Messungen besprochen werden, die in Bezug auf die thermochemische Wärmespeicherung von Interesse sind. Es werden beispielhaft zwei idealisierte Wärmespeichermaterialien betrachtet, die Salze enthalten und jeweils in einem Differenzkalorimeter mit Gasdurchflusszelle hydratisiert werden (siehe Abbildung 3.8).

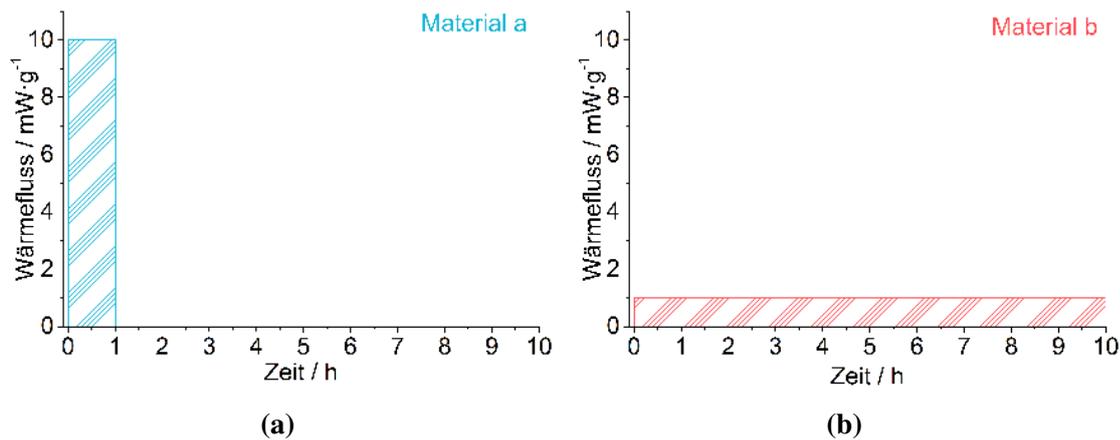


Abbildung 3.8 Theoretische kalorimetrische Messungen der Hydratation zweier idealisierter Materialien mit eingelagerten Salzen. (a) Das Material setzt im Verlauf einer Stunde bei gleichbleibend hohem Wärmefluss Energie frei. (b) Das Material setzt im Verlauf von 10 Stunden bei gleichbleibend niedrigem Wärmefluss Energie frei.

Ab dem Zeitpunkt 0 h wird ein Gasstrom einer definierten relativen Feuchte über die Proben geleitet und der Wärmefluss, der aus der ablaufenden Hydratationsreaktion der Salze resultiert wird aufgezeichnet. Material a zeigt bei einsetzender Hydratation einen sprunghaften Anstieg des Wärmeflusses, welcher bis zum Abschluss der Hydratation zum Zeitpunkt 1 h konstant bleibt und dann schlagartig abfällt. Das Material b zeigt bei einsetzender Hydratation ebenfalls einen sprunghaften Anstieg des Wärmeflusses, allerdings auf ein wesentlich niedrigeres Niveau. Der Wärmefluss bleibt bis zum Zeitpunkt 10 h konstant und fällt dann ab. Durch Integration des Wärmeflusses über die Zeit kann die Speicherkapazität der Materialien berechnet werden. Obwohl beide Materialien die gleiche Speicherkapazität aufweisen unterscheiden sie sich in Bezug auf ihre Eignung als thermochemische Wärmespeicher. Es ist zu erwarten, dass Material a für einen höheren Temperaturhub sorgen kann, da in kurzer Zeit große Wärmemengen freigesetzt werden, während Material b über einen langen Zeitraum Wärme auf niedrigem Temperaturniveau bereitstellt. Im Falle von praktischen Anwendungen ist das Verhalten von Material a angestrebt, da ein hoher Temperaturhub erzielt werden kann, und die Wärmefreisetzung gegebenenfalls über die Regulierung der relativen Feuchte gesteuert werden kann.

Abbildung 3.9 zeigt eine theoretische Messung eines Material mit typischem Verlauf für Hydratationsreaktionen. Die Messung entspricht einer Kombination beider oben dargestellter Extremfälle. Eingangs kommt es zu einer starken Wärmefreisetzung, die dann langsam ausklingt. Mit einsetzendem Feuchttestrom beginnt die Hydratation des eingelagerten Salzes und mit fortschreitender Reaktionszeit verlangsamt sich die Reaktion. Das eingelagerte Salz wird fortschreitend hydratisiert, wobei sich im zeitlichen Verlauf Hydrate mit höherem Wassergehalt bilden. Die eingestellte Luftfeuchte nähert sich dabei der Gleichgewichtsfeuchte des jeweils gebildeten Hydrats bei der gegebenen Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmefreisetzung nehmen ab. Verstärkend kommt hinzu, dass es zu Anfang der Messung meist zur Adsorption von Wasser auf der Probenoberfläche kommt, die sich durch eine schnelle Kinetik und damit kurze, starke Wärmefreisetzung auszeichnet.

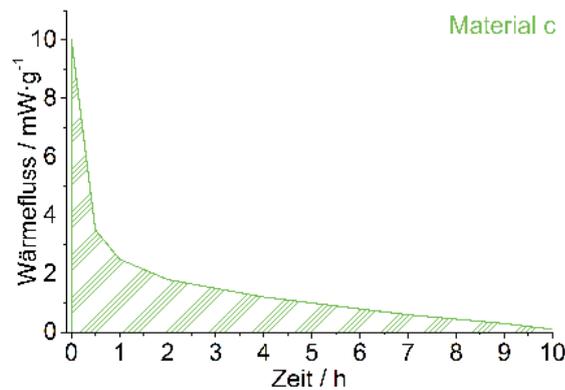


Abbildung 3.9 Theoretische kalorimetrische Messungen der Hydratation eines Materials mit eingelagertem Salz.

3.3 Physisorption

Als Sorption wird der Vorgang der Anreicherung eines Stoffes an einer Phasengrenze (Adsorption) oder der Anreicherung innerhalb einer Phase (Absorption) bezeichnet. Die Adsorption wird nach zwei unterschiedlichen Arten der Wechselwirkung unterteilt. Als Physisorption werden vergleichsweise schwache physikalische Wechselwirkungen zwischen Gasen oder Flüssigkeiten mit einer Oberfläche, wie z.B. VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen bezeichnet. Als Chemisorption werden die vergleichsweise starken chemischen Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen oder Flüssigkeiten und der Oberfläche, wie kovalente oder ionische Bindungen bezeichnet. Bei der Physisorption treten typischerweise Bindungsenergien von etwa 1 bis 50 kJ mol⁻¹ auf. Bei der Chemisorption liegen die Bindungsenergien gewöhnlich oberhalb von 70 kJ mol⁻¹. Bei der Physisorption kann es zur Adsorption mehrerer Schichten auf einer Oberfläche kommen, während bei der Chemisorption nur so viele Moleküle oder Atome adsorbiert werden können, bis alle Sorptionsplätze besetzt sind. Dies erlaubt gewöhnlich nur die Chemisorption einer einzelnen Schicht. In vielen Fällen treten Physisorption und Chemisorption nicht getrennt voneinander auf, sondern laufen parallel ab.

Die Physisorption eines Gases an der Oberfläche eines Festkörpers kann genutzt werden, um Informationen über die Oberflächenstruktur des Feststoffes zu erhalten. Im Folgenden sollen wichtige Begrifflichkeiten, der Ablauf des Physisorptionsexperiments und Besonderheiten bei der Auswertung kurz besprochen werden. Das Gas, welches zur Analyse genutzt wird, wird als Adsorptiv, der Festkörper, an dessen Oberfläche die Adsorption stattfindet, als Adsorbens, und das adsorbierte Gas an der Oberfläche des Festkörpers, als Adsorbat bezeichnet. Das Freisetzen des Adsorbats, d.h. der inverse Prozess der Adsorption, wird als Desorption bezeichnet. Typischerweise ist die Physisorption vollständig reversibel und es können wiederholt Zyklen von Adsorption und Desorption durchgeführt werden.

Zur Untersuchung eines Feststoffes wird eine Probe definierten Gewichts in einem Volumen eingeschlossen und bei vermindertem Druck erhitzt, um möglicherweise adsorbiertes Gas zu entfernen. Anschließend wird der Relativdruck des Adsorptivs bei konstanter Temperatur variiert. Der Relativdruck ist hierbei das Verhältnis aus Dampfdruck p und Sättigungsdampfdruck p_0 des Adsorptivs. Das bei dem jeweils eingestellten Relativdruck adsorbierte Gas kann volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Die Auftragung der Menge an Adsorptiv gegen den Relativdruck wird als Physisorptionsisotherme bezeichnet. Typischerweise werden sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen aufgezeichnet, um zusätzliche Informationen zu erhalten. Der Verlauf der Physisorptionsisotherme und Unterschiede zwischen Adsorptions- und Desorptionsast können Aufschluss

über die Probenstruktur geben. Zur ausführlichen Interpretation des Kurvenverlaufs ist es essentiell, zusätzliche Informationen zu den Probeneigenschaften, wie etwa Porengeometrie und Oberflächenchemie zu kennen. Sollen aus dem Kurvenverlauf Porengrößen bestimmt werden, muss ein, für das jeweilige Material entwickelter, Kernel vorhanden sein, mit dessen Hilfe eine Porengrößenverteilung berechnet werden kann. Nach IUPAC werden unterschiedliche Typen von Isothermen klassifiziert, die in Abbildung 3.10 dargestellt sind.

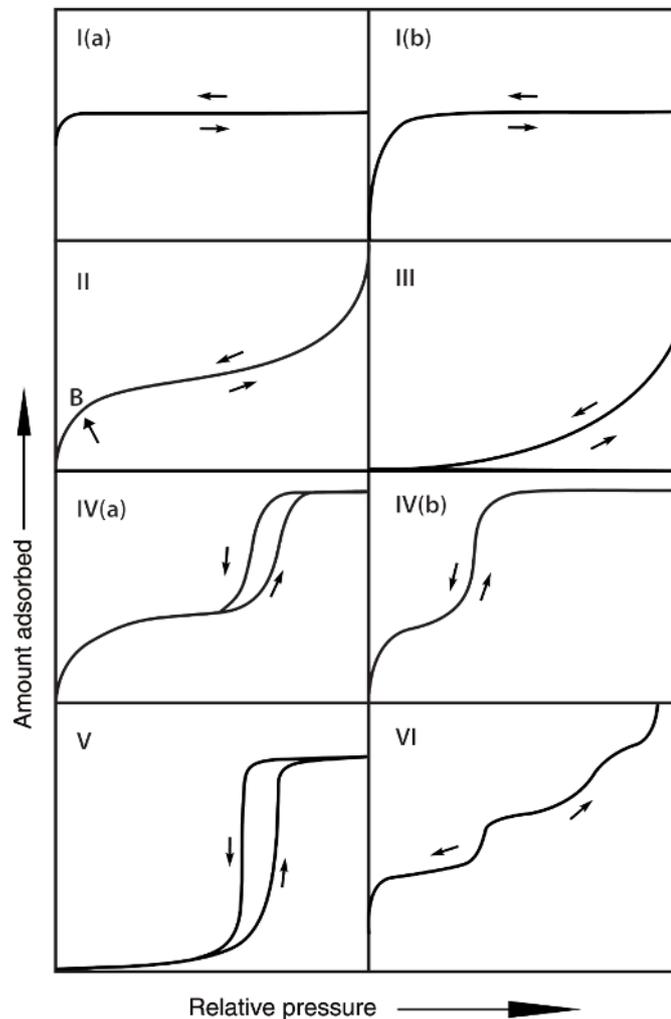


Abbildung 3.10 Unterschiedliche, durch IUPAC klassifizierte Adsorptionsisothermen. I(a): Mikroporöse Substanzen mit relativ einheitlichen Porengrößen <1 nm. I(b): Mikroporöse Substanzen mit breiterer Porengrößenverteilung <2.5 nm. II: Unporöse und makroporöse Substanzen mit definierter Monolagenadsorption. III: Unporöse und makroporöse Substanzen ohne definierte Monolagenadsorption. IV(a): Mesoporöse Substanzen mit einer durch Kapillarkondensation hervorgerufenen Hysterese. Die Porengröße oberhalb welcher Kapillarkondensation auftritt liegt für Stickstoff bei 77 K bei etwa 4 nm. IV(b): Mesoporöse Substanzen die keine Kapillarkondensation zeigen. V: Systeme mit relativ schwacher Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung, die bei hohen Relativdrücken Porenfüllung zeigen. VI: Schrittweise Mehrschichtenadsorption an homogenen Oberflächen unporöser Substanzen. © IUPAC, De Gruyter 2015.^[145]

Die Klassifizierung wurde 1985 eingeführt und 2015 überarbeitet.^[145,146] Die verschiedenen auftretenden Isothermen können, abhängig von ihrem Verlauf, unterschiedlichen Eigenschaften zugeordnet werden. Typ I(a) beschreibt mikroporöse Substanzen mit relativ einheitlichen Porengrößen <1 nm. Es kommt zum starken Anstieg der Isotherme bei geringen Relativdrücken durch die Füllung von Mikroporen. Typ I(b) beschreibt mikroporöse Substanzen mit breiterer Porengrößenverteilung <2.5 nm, vergleichbar Typ I(a) mit später einsetzender Sättigung. Typ II beschreibt unporöse und makroporöse Substanzen mit definierter Monolagenadsorption, definiert durch den Wendepunkt im Bereich geringer Relativdrücke. Typ III beschreibt unporöse und makroporöse Substanzen mit schwacher Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung ohne definierte Monolagenadsorption. Typ IV(a) tritt bei mesoporösen Substanzen mit einer durch Kapillarkondensation hervorgerufenen Hysterese auf. Die Porengröße, oberhalb welcher die Ausbildung einer Hysterese auftritt, ist von der Porengeometrie, dem Adsorptiv und der Temperatur abhängig. Sie liegt für Stickstoff in zylindrischen Poren und 77 K bei etwa 4 nm. Aufgrund der Kapillarkondensation verlaufen Adsorptionsast und Desorptionsast nicht deckungsgleich. Typ IV(b) beschreibt mesoporöse Substanzen, die aufgrund einer kleineren Porengröße keine Hysterese zeigen. Typ V tritt bei Systemen mit relativ schwacher Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung auf, die bei hohen Relativdrücken Porenfüllung zeigen, was mit der Ausbildung einer Hysterese einhergeht. Typ-VI-Isothermen treten bei der schrittweisen Mehrschichtenadsorption an homogenen Oberfläche unporöser Substanzen auf.

Die für Typ IV(a) und Typ V beschriebenen Hysteresen können unterschiedliche Ursachen haben. Sie treten auf, wenn die physikalische Adsorption nicht im thermodynamischen Gleichgewicht verläuft. Dies kann der Fall sein, wenn die adsorbierten Multilagen bei entsprechendem Relativdruck metastabil sind. Die Füllung der Pore läuft nicht nach dem Gleichgewicht eines Gases über einer Lösung ab, sondern es kommt zur Ausbildung von Clustern. Sind die Poren vollständig gefüllt, läuft die anschließende Desorption im thermodynamischen Gleichgewicht eines Gases über einer Flüssigkeit ab, was dazu führt, dass Desorption und Adsorption nicht deckungsgleich sind. Außerdem kann es bei der Untersuchung komplexerer Porensysteme dazu kommen, dass die Desorption verspätet auftritt. Dies kann durch Effekte wie das Poreblocking oder die Cavitation hervorgerufen werden.

Die Hysteresen werden nach ihrem Verlauf unterteilt (Abbildung 3.11). H1 deutet auf eine enge Verteilung einheitlicher Mesoporen ohne den Einfluss von Netzwerkeffekten hin. Die Poren beeinflussen sich nicht gegenseitig und es wird jeweils unabhängig adsorbiert und desorbiert. H2(a) beschreibt Materialien bei denen Netzwerkeffekte für einen zu kleineren

Relativdrücken verschobenen, steil verlaufenden Desorptionsast sorgen. Dies wird z.B. durch Poreblocking oder Cavitation hervorgerufen. H2(b) beschreibt einen ähnlichen Fall, allerdings mit einer breiteren Porengrößenverteilung und daher flacher verlaufendem Desorptionsast. H3 tritt bei schlitzförmigen Poren z.B. in Zwischenräumen plattenförmiger Partikel auf. H4 ist vergleichbar mit H3, wobei zusätzliche Mikroporen für eine Adsorption im Bereich geringer Relativdrücke sorgen. H5 tritt bei einer Mischung von offenen und teilweise blockierten Mesoporen auf.

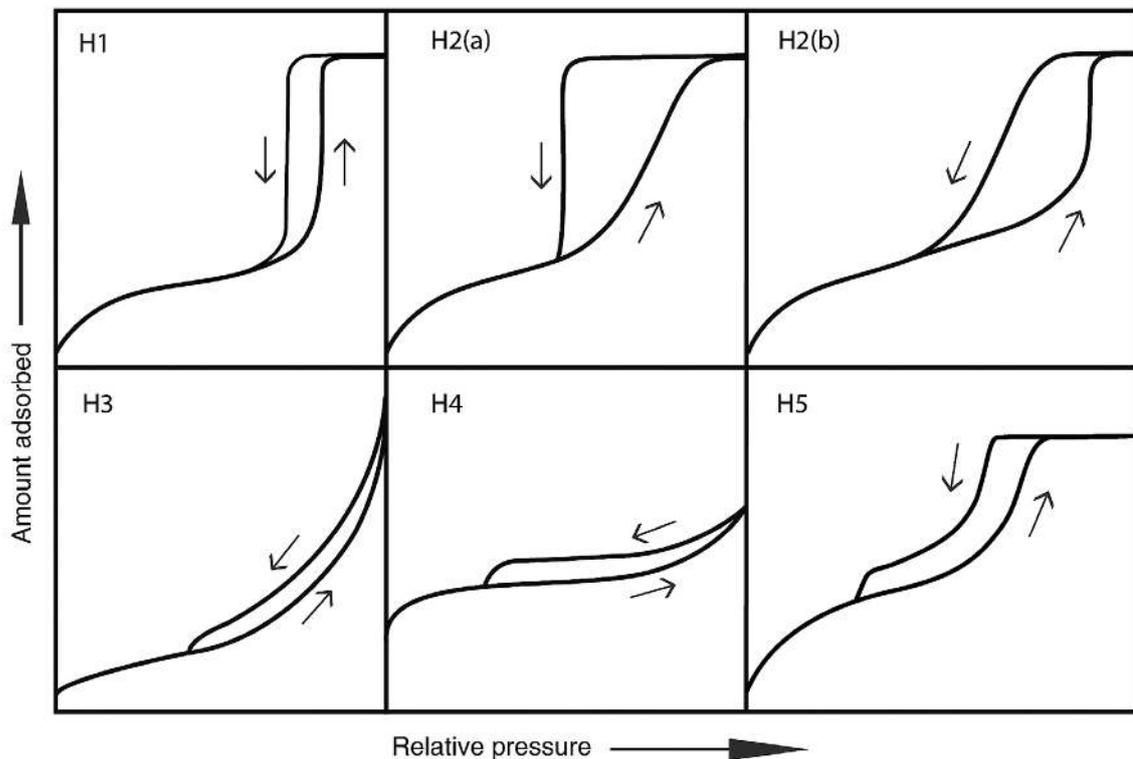


Abbildung 3.11 Unterschiedliche durch IUPAC klassifizierte Hysteresentypen. H1: Enge Verteilung einheitlicher Mesoporen ohne den Einfluss von Netzwerkeffekten. H2(a): Netzwerkeffekte, wie Poreblocking oder Cavitation, sorgen für einen verschobenen, steil verlaufenden Desorptionsast. H2(b): Vergleichbar mit H2(a), allerdings mit einer breiteren Porengrößenverteilung und daher flacher verlaufendem Desorptionsast. H3: Schlitzförmige Poren bzw. Zwischenräume plattenförmiger Partikel. H4: Vergleichbar mit H3 und zusätzlichen Mikroporen. H5: Offene und teilweise blockierte Mesoporen. © IUPAC, De Gruyter 2015.^[145]

Zwei Spezialfälle, das Poreblocking und die Cavitation, die zur Ausbildung einer Hysterese führen können, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden (Abbildung 3.12). In beiden Fällen liegen große Poren (Flaschenbäuche), die über kleinere Poren (Häule) zugänglich sind. Im Verlauf der Desorption wird ein Relativdruck erreicht, bei dem es zur Entleerung der großen Poren kommen müsste. Die kleineren Poren, sind allerdings noch gefüllt und blockieren so den Zugang. Wird nun der Relativdruck erreicht, bei welchem die kleinen Poren entleert werden, kommt es, im Fall des Poreblocking, zur schlagartigen

Desorption in den kleinen und in den großen Poren und einem damit einhergehenden starken Abfall des Desorptionsastes.^[147] Die Cavitation beschreibt einen ähnlichen Effekt, hierbei sind die Flaschenhalsporen allerdings so klein, dass es bei der Desorption zum Überschreiten der Energie zur Ausbildung von Gasblasen in den großen Poren kommt (Nukleation). Die großen blockierten Poren werden daher entleert, obwohl die kleinen Poren gefüllt bleiben.^[148] In diesem Falle ist der Relativdruck, bei dem die Entleerung der großen Poren stattfindet nicht mehr direkt von dem Relativdruck abhängig, bei dem die kleinen Poren entleert werden, sondern von der Energieschwelle, ab der Blasenbildung stattfindet und von den Eigenschaften des Adsorbats. Der kritische Porendurchmesser für die Flaschenhalsporen liegt für Stickstoff bei etwa 5 nm und der kritische Relativdruck bei etwa 0.42. Beide Werte sind von unterschiedlichen Faktoren, wie etwa dem Adsorptiv und der Temperatur abhängig. Durch Verwendung unterschiedlicher Adsorptive für die gleiche Probe können Poreblocking und Cavitation voneinander getrennt werden, da die für das Poreblocking beobachtete Porengröße im Gegensatz zu derjenigen der Cavitation nicht adsorptivabhängig ist.

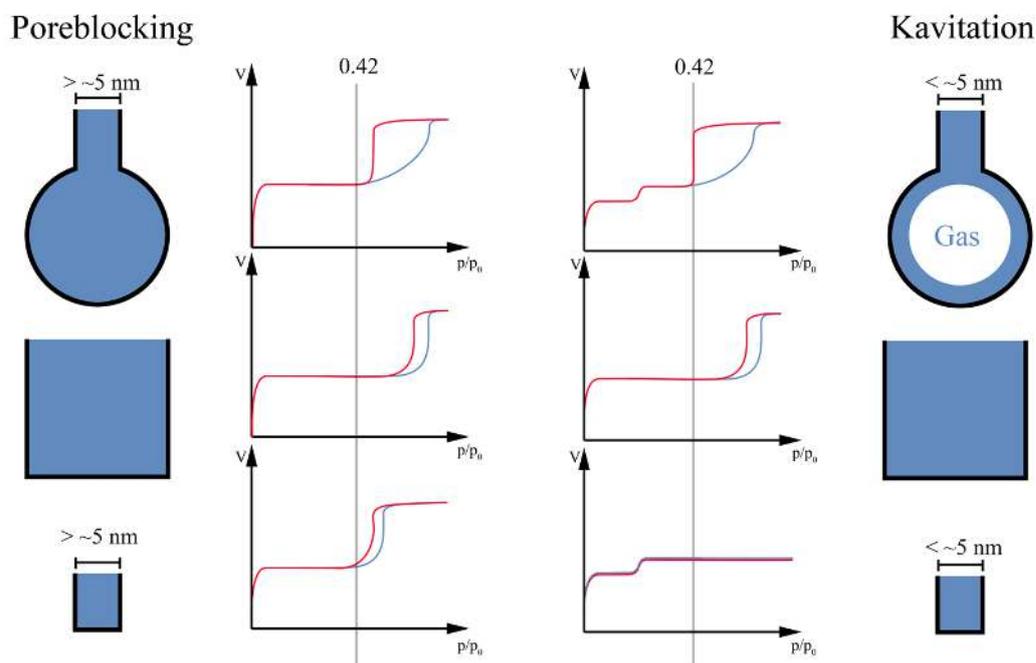


Abbildung 3.12 Schematische Darstellung von Poreblocking und Cavitation. Oben ist eine große Pore dargestellt, die über eine kleinere Pore mit dem Gasvolumen verbunden ist. In der Mitte ist die große Pore mit direktem Zugang und unten die kleine Pore mit direktem Zugang gezeigt.

Zur Auswertung der gemessenen Physisorptionsisothermen können unterschiedliche Methoden genutzt werden. Eine weit verbreitete Methode ist die Berechnung der Oberfläche

nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER. Die so berechnete Oberfläche wird als BET-Oberfläche bezeichnet.^[149] Nach diesem Modell adsorbiert anfangs eine Monolage von Molekülen auf der Oberfläche, bevor es zur Mehrschichtadsorption kommt. Die Oberfläche des Feststoffes wird aus dem in Monolagen adsorbierten Volumen des Adsorptivs berechnet. Daher kann die BET-Gleichung nur im Bereich geringer Relativdrücke (Monolagen) angewendet werden. Es wird eine mittlere idealisierte Fläche des adsorbierten Moleküls angenommen. Die so berechneten Werte sind absolut gesehen fehlerbehaftet, können aber zum quantitativen Vergleich ähnlicher Proben gut genutzt werden. Im thermischen Gleichgewicht sind Adsorptionsgeschwindigkeit und Desorptionsgeschwindigkeit konstant und das adsorbierte Gasvolumen kann nach Gleichung 3.3 bestimmt werden.

$$V_{\text{ad}} = \frac{V_{\text{Mono}} \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]} \quad (3.3)$$

V_{ad}	Adsorbiertes Gasvolumen
V_{Mono}	Volumen einer Monolage
C	Konstante
p	Druck des Adsorptivs
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

Durch Umstellung ergibt sich die Geradengleichung 3.4.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{\text{ad}} \cdot \frac{p}{p_0}} = \frac{1}{V_{\text{Mono}} \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_{\text{Mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.4)$$

Die Konstante C kann aus Gleichung 3.5 erhalten werden.

$$C = \frac{k_{\text{ad},1} \cdot k_{\text{des}}}{k_{\text{ad}} \cdot k_{\text{des},1}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{V}}}{R \cdot T}\right) \quad (3.5)$$

k_{ad}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
E_{des}	Desorptionswärme der ersten Schicht
E_{V}	Verdampfungswärme der übrigen Schichten
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur

Die adsorbierten Schichten werden, beginnend mit 0, bei der untersten Schicht nummeriert. Da alle höheren Schichten hauptsächlich durch VAN-DER-WAALS-Kräfte adsorbiert werden, gilt für $i > 1$: $k_{ad,i}/k_{des,i} = k_{ads,i+1} / k_{des,i+1}$. Wird, wie im BET-Modell angenommen, die erste Monolage vollständig adsorbiert bevor es zur Ausbildung von Mehrschichten kommt, so ist $C \gg 1$ und es kann anhand des Achsenabschnittes und der Steigung mit Gleichung 3.4 die BET-Oberfläche berechnet werden.

Außerdem ist es möglich, aus Physisorptionsisothermen, mit Hilfe unterschiedlicher Methoden, Porengrößenverteilungen zu berechnen. Die ist beispielsweise mit der BJH-Methode nach Barrett, Joyner und Halenda möglich.^[150] Diese Methode ist für Poren mit Durchmessern > 4 nm geeignet, liefert allerdings für Poren < 4 nm zu große Werte. Außerdem kann die Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theorie, DFT) unter Verwendung eines geeigneten Kernels genutzt werden. Der Kernel beinhaltet Informationen zu theoretischen Isothermen, die auf Grundlage der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens berechnet wurden. Durch den Abgleich der experimentellen Isotherme mit den theoretischen Isothermen, kann eine Porengrößenverteilung bestimmt werden. Entscheidend für die Qualität der Ergebnisse ist die Nutzung von Berechnungsmethoden, die an die vorhandenen Porenformen und Oberflächenbeschaffenheit angepasst sind. Für Kohlenstoffe mit inhomogenen Oberflächen wurden die QSDFT-Kernel (Quenched Solid Density Functional Theorie) entwickelt. Sie finden für Stickstoffadsorption auf porösen Kohlenstoffoberflächen breite Anwendung, werden aber auch für kohlenstoffhaltige Polymere genutzt. Die Entwicklung eines Kernels erfordert die Berechnung einer großen Anzahl von Isothermen zu Materialien mit definierten Porengrößen und -formen. Für Materialien mit sehr variablen Eigenschaften, wie etwa Kompositen aus Salzen und Polymeren, liegen keine spezifischen Kernel vor. Zum Vergleich der Materialien untereinander, können vorhandene Kernel genutzt werden, der Vergleich mit anderen Materialien ist allerdings nur bedingt möglich.

4 Motivation und Zielsetzung

Auf Basis der dargestellten Grundlage sollen Materialien synthetisiert werden, welche die Herausforderungen, die sich im Bereich der thermochemischen Wärmespeicherung mit Salzhydraten ergeben, berücksichtigen. Die vorgestellten analytischen Methoden sollen genutzt werden, um die dargestellten Materialien zu analysieren und einen umfassenden Überblick der Eigenschaften zu erhalten.

Die breite Verwendung von Salzhydraten zur thermochemischen Wärmespeicherung wird durch die große Diskrepanz zwischen theoretischer Speicherdichte und praktisch erzielbaren Ergebnissen behindert. Problematisch stellt sich die Aggregation und die Ausbildung von Passivierungsschichten bei der Verwendung der reinen Salze dar. Die auftretenden Probleme konnten teilweise durch die Einlagerung der Salzhydrate in Kompositmaterialien behoben werden. Üblicherweise werden die Salze durch Imprägnierung in eine poröse Trägerstruktur eingebracht, um Kompositmaterialien zu erhalten. Ein Großteil der Komposite liefert allerdings stark reduzierte Speicherdichten und zeigt mangelnde Zyklenstabilität. Dies ist einerseits durch geringe Salzanteile und andererseits durch Leaching des Salzes im Verlauf mehrerer Zyklen begründet. Für eine großflächige Anwendung der thermochemischen Wärmespeicherung müssen vor allem die bisher unzureichenden Eigenschaften der Materialien optimiert werden. Die niedrigen praktisch erzielten Speicherdichten rechtfertigen den großen technologischen Aufwand für die Umsetzung nicht und die geringe Zyklenstabilität macht die potentiell vielversprechenden Systeme finanziell unattraktiv. Systeme, die im Labormaßstab erfolgreich erscheinen, sind aufgrund ihrer unzureichenden makroskopischen Strukturierung, ihres Preises oder komplexer Synthesen oft nicht in praxisorientierten Anlagen einsetzbar. Um die thermochemische Wärmespeicherung weiter voranzutreiben, müssen in erster Linie Materialien entwickelt werden, die sowohl aus chemischer Sicht als auch aus ökonomischer und prozesstechnischer Sicht attraktiv erscheinen.

In der vorliegenden Arbeit soll ein neuartiger Ansatz entwickelt werden, um Komposite aus thermochemisch aktiven Salzhydraten und porösen Trägerstrukturen zu synthetisieren. Unter Verwendung eines Bottom-Up-Ansatzes soll das Salz während der Synthese der Trägerstruktur eingelagert werden, um so stabilere Komposite darzustellen und die Syntheseführung zu vereinfachen. Es wird vermutet, dass auf diesem Wege höhere Salzbeladungen erreicht werden können und das Salz homogener in die Trägerstruktur eingebracht werden kann. Außerdem ist denkbar, dass Leachingeffekte minimiert werden können, da das Salz stabiler in das Komposit eingebunden ist. Es soll ein flexibler Ansatz

ausgearbeitet werden, der die Einbringung von verschiedenen Salzen durch eine einfache Synthese ermöglicht. Die Syntheseroute soll leicht skalierbar sein, um große Mengen des Kompositmaterials herstellen zu können und die verwendeten Edukte sollen günstig sowie toxikologisch unbedenklich sein. Das Material soll als schüttbares Granulat anfallen, um eine gute Durchströmbarkeit zu ermöglichen, die eine praxisorientierte Anwendung großer Materialvolumina erlaubt. Außerdem soll während der Synthese auf energieintensive Prozesse verzichtet werden. Die erfolgreich synthetisierten Kompositmaterialien sollen in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften eingehend analysiert werden. Die Struktur und Porosität der Komposite soll untersucht und die Verteilung des Salzes innerhalb der Trägerstruktur analysiert werden. Die Prozesse, die während der Hydratation und Dehydratation des eingelagerten Salzes ablaufen, sollen mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Methoden aufgeklärt und mit denen des reinen Salzes verglichen werden, um mögliche Einflüsse durch die Einlagerung zu identifizieren.

Zielsetzung der Arbeit ist die Synthese von Kompositmaterialien mit unterschiedlichen eingelagerten Salzen, die zur thermochemischen Wärmespeicherung genutzt werden können. Hierbei haben sich auf Basis von Vorversuchen und umfassender Literaturrecherche die Salze MgSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 und SrCl_2 als besonders vielversprechend dargestellt. Als Ausgangsmaterialien für die Komposite sollen Phenol und Resorcin untersucht werden, da literaturbekannte Syntheserouten mesoporösen Polymeren liefern, die sich möglicherweise gut als Trägerstrukturen eignen und die Entwicklung eines Bottom-Up-Ansatzes erlauben. Außerdem sollen Synthesen auf Alginatbasis untersucht werden, da die Möglichkeit einer einfachen makroskopischen Strukturierung besteht. Die resultierenden Komposite sollen hohe gravimetrische Speicherkapazitäten aufweisen, die auch nach wiederholter Zyklisierung erhalten bleiben. Das Material soll als Granulat vorliegen, um hohe Schüttdichten mit guter Durchströmbarkeit zu kombinieren und dadurch hohe volumetrische Speicherdichten zu erreichen.

5 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Arbeit dargestellt und diskutiert. Eingangs wird die Synthese von präformierten Vorläufersalzen besprochen, die in Bottom-Up-Ansätzen verwendet werden sollen, um Salz/Polymer Komposite zur thermochemischen Wärmespeicherung zu erhalten. Anschließend werden mesoporöse Kompositmaterialien besprochen, die auf Basis unterschiedlicher Hydroxybenzole unter Verwendung der Vorläufersalze erhalten wurden. Weiter werden zwei unterschiedliche Bottom-Up-Syntheserouten unter Verwendung von Alginat als Basis für die Trägerstruktur ausführlich beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse interpretiert. Die Flexibilität der entwickelten Syntheserouten wird anhand der Verwendung unterschiedlicher Salze aufgezeigt. Die Eignung der Komposite als thermochemische Wärmespeicher wird auf Basis der erhaltenen Ergebnisse am Ende jedes Kapitels kurz bewertet.

5.1 Vorläufersalze

Eine Möglichkeit Bottom-Up-Ansätze zu realisieren, ist die Verwendung eines Vorläufersalzes, welches als präformierte Partikel bei der Synthese der Trägerstruktur eingesetzt und so direkt in das Kompositmaterial eingebracht wird. Das Vorläufersalz kann anschließend durch post-synthetische Transformation in ein thermochemisch aktives Salz (Aktivsalz) umgesetzt werden, wodurch der Imprägnierungsschritt entfällt.

Die Verwendung von Vorläufersalzpartikeln zur Synthese thermochemisch aktiver Komposite eignet sich bei bestimmten Anforderungen an das Material. Zum einen können durch die postsynthetische Transformation Salze erhalten werden, welche nicht direkt in die Matrix eingebaut werden können. Zum anderen ist es möglich, Vorläufersalzpartikel definierter Größe herzustellen. Das Vorläufersalz wird in die Matrixstruktur eingebaut und anschließend in das gewünschte Aktivsalz transformiert. Aufgrund der räumlichen Beschränkung innerhalb des Komposits behalten die Salzpartikel während der Transformation ins Aktivsalz ihre Größe bei. Somit ist es möglich, Aktivsalzpartikel definierter Größe in das Komposit einzubringen. Die Partikelgröße kann unter Umständen einen Einfluss auf die Speicherdichte und Reaktionsgeschwindigkeit haben, da sie direkt mit den Diffusionswegen innerhalb des Salzpartikels und dem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zusammenhängt. Außerdem kann im Gegensatz zu Synthesen mit nachgeschalteter Salz-impregnierung das Verhältnis von Aktivsalz zu Trägerstruktur durch die Verwendung

definierter Mengen Vorläufersalz direkt eingestellt werden. Nachteilig ist die komplexere Syntheseführung. Geeignete Vorläufersalzpartikel müssen in einem separaten Syntheseschritt dargestellt werden und post-synthetisch transformiert werden. Zum besseren Verständnis der folgenden Abschnitte werden die hier verwendete Definitionen der Salzspezies aufgeführt:

Vorläufersalz: Ein in Wasser nicht lösliches Salz, welches in einem späteren Syntheseschritt in ein Aktivsalz umgewandelt werden kann.

Aktivsalz: Ein Salz welches durch reversible Hydratation und Dehydratation zur thermochemischen Wärmespeicherung eingesetzt werden kann.

Als Vorläufersalze werden präformierte Partikel aus Hydromagnesit und Calciumcarbonat eingesetzt, die anschließend in die Aktivsalze MgSO_4 , MgCl_2 bzw. CaCl_2 umgesetzt werden. CaSO_4 eignet sich aufgrund der sehr langsamen Reaktionskinetik und der hohen Dehydratationstemperaturen nicht als Salz zur thermochemischen Speicherung im Bereich unter $150\text{ }^\circ\text{C}$. Die verwendeten Vorläufersalze müssen einige Voraussetzungen erfüllen, damit erfolgreichen Synthesen durchgeführt werden können:

1) Das Vorläufersalz muss ein möglichst kleines Löslichkeitsprodukt in dem verwendeten Syntheselösungsmittel aufweisen. Lösliche Vorläufersalze würden bei der Einbringung in die Syntheselösung ihre Strukturierung verlieren. Schwerlösliche Salze hingegen können quantitativ in die Matrixstruktur eingebaut werden und ermöglichen somit die Kontrolle des Salzanteils und der Partikelgröße.

2) Das in der Trägerstruktur eingeschlossene Salz muss durch geeignete Behandlung in das angestrebte Aktivsalz umgewandelt werden können. Die Transformation des Vorläufersalzes muss unter Bedingungen ablaufen, welche die strukturelle Integrität des Trägermaterials nicht negativ beeinträchtigen. Außerdem kann die Transformation nicht in wässrigen Lösungsmitteln durchgeführt werden, da dies zur Lösung und Extraktion des gebildeten Aktivsalzes führen würde, da alle Salze, die gut für thermochemische Wärmespeicherung durch reversible Hydratation genutzt werden können, eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen.

3) Die während der Transformation auftretenden Zersetzungsprodukte des Vorläufersalzes sollten, abgesehen von dem resultierenden Aktivsalz, möglichst gasförmig entweichen, um inaktives Material im Komposit zu minimieren.

Unter Berücksichtigung der genannten Aspekte eignet sich die Verwendung von Hydroxiden, Oxiden oder Carbonaten des jeweils benötigten Kations. Die Umsetzung kann je nach erforderlichlichem Anion in Lösung oder in der Gasphase durchgeführt werden.

Im Folgenden soll Hydromagnesit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) als Vorläufersalz diskutiert werden. Die Synthese des Vorläufersalzes, die Modifikationsmöglichkeiten und die Transformation in MgSO_4 mit Hilfe von Schwefelsäure bzw. in MgCl_2 durch Chlorwasserstoff soll untersucht werden. Außerdem soll die Flexibilität der Syntheseroute anhand der Verwendung von CaCO_3 als Vorläufersalz kurz aufgezeigt werden. Die Vorläufersalze werden im Folgenden als P-Salz bezeichnet. P steht hierbei für <Precursor > und Salz für das jeweilige Vorläufersalz, wobei die Vorläufersalze als Mg für $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Ca für CaCO_3 abgekürzt werden.

5.1.1 Hydromagnesit

Die Synthese des Hydromagnesits ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) als Vorläufersalz erfolgt durch die Ausfällung des Salzes aus wässriger Lösung.^[151,152] Eine Lösung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird mit einer geringen Mengen aus Hydromagnesitimpfkristallen versetzt und unter starkem Rühren mit einer wässrigen Lösung von K_2CO_3 vermischt. Der auftretende Niederschlag wird für eine definierte Zeit ruhen gelassen, filtriert und getrocknet.

Die Abbildungen 5.1a bis 5.1d zeigen Aufnahmen, des gebildeten Hydromagnesits, das zu unterschiedlichen Zeiten nach der Zugabe der K_2CO_3 -Lösung entnommen wurde, die mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) angefertigt wurden. Die Abbildung 5.1f zeigt eine vergrößerte Aufnahme des Vorläufersalzes, welches nach 3 Stunden vorliegt. Die Bildung sphärischer Partikel setzt unmittelbar nach der Zugabe der K_2CO_3 -Lösung ein, wobei klar zu erkennen ist, dass einige größere, sphärische Partikel neben kleineren Partikeln vorliegen. Nach 10 Minuten hat sich der Durchmesser der kleineren Partikel verringert. Nach 20 Minuten sind nur vereinzelt kleine Partikel zu erkennen und es liegt eine dominante Partikelgröße vor, was darauf hindeutet, dass ein der Ostwald-Reifung ähnlicher Prozess abläuft. Die größeren Partikel mit relativ eng verteiltem Durchmesser weisen eine aufgebrochene sphärische Struktur auf. Der zu erkennende Riss, der fast alle Partikel durchläuft, verkleinert sich, bis nach etwa 180 Minuten eine Vielzahl von intakten, sphärischen Partikeln vorliegen. Die Oberfläche der Partikel besteht aus senkrecht auf der Kugel gewachsenen Plättchen.

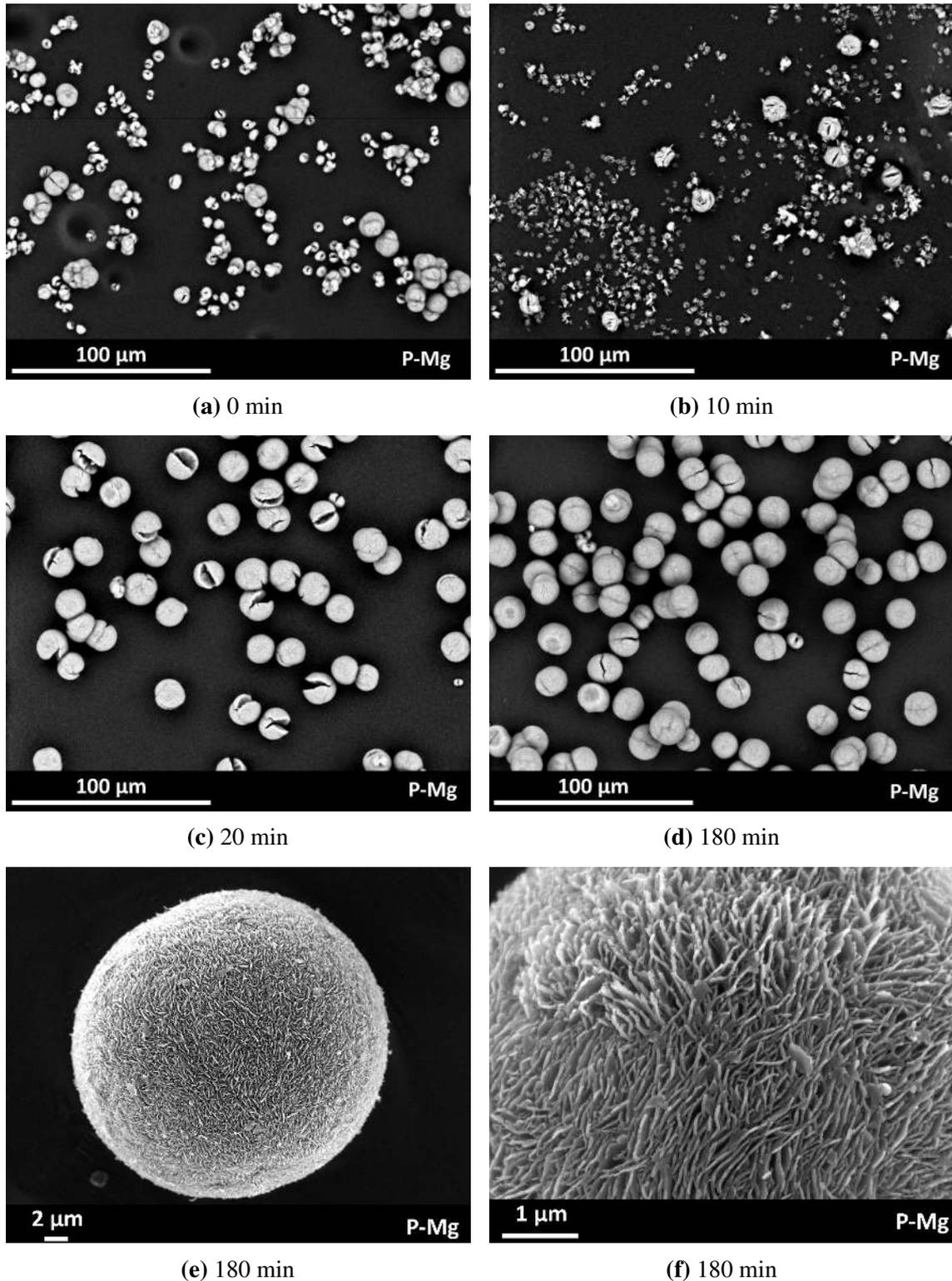


Abbildung 5.1 REM-Aufnahmen der Hydromagnesitpartikel, die der Suspension nach unterschiedlichen Reaktionszeiten, ausgehend von dem Zeitpunkt der Mischung beider Lösungen, entnommen wurden. (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 180 min, (e) und (f) Vergrößerte Aufnahme der resultierenden Partikel nach 180 min.

Die Abbildungen 5.2a bis 5.2d zeigen die Abhängigkeit der Partikelgröße und Partikelform von der Menge an zugegebenem Impfkristall, angegeben in Milligramm Impfkristall pro Gramm eingesetztem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ohne die Zugabe eines Impfkristalls kommt es zur Ausbildung großer und stark aggregierter sphärischer Partikel, die eine ausgeprägte plättchenartige Oberflächenstruktur aufweisen. Mit zunehmender Impfkristallmenge werden die Durchmesser kleiner. Unterhalb eines Durchmessers von etwa $10\ \mu\text{m}$ weicht die Form von einer sphärischen Geometrie ab. Unterhalb von etwa $5\ \mu\text{m}$ Durchmesser ist eine hantelförmige Geometrie zu beobachten. Mit abnehmender Größe steigt zudem auch der Anteil an kleineren Partikeln, die neben der dominanten Partikelgröße vorliegen.

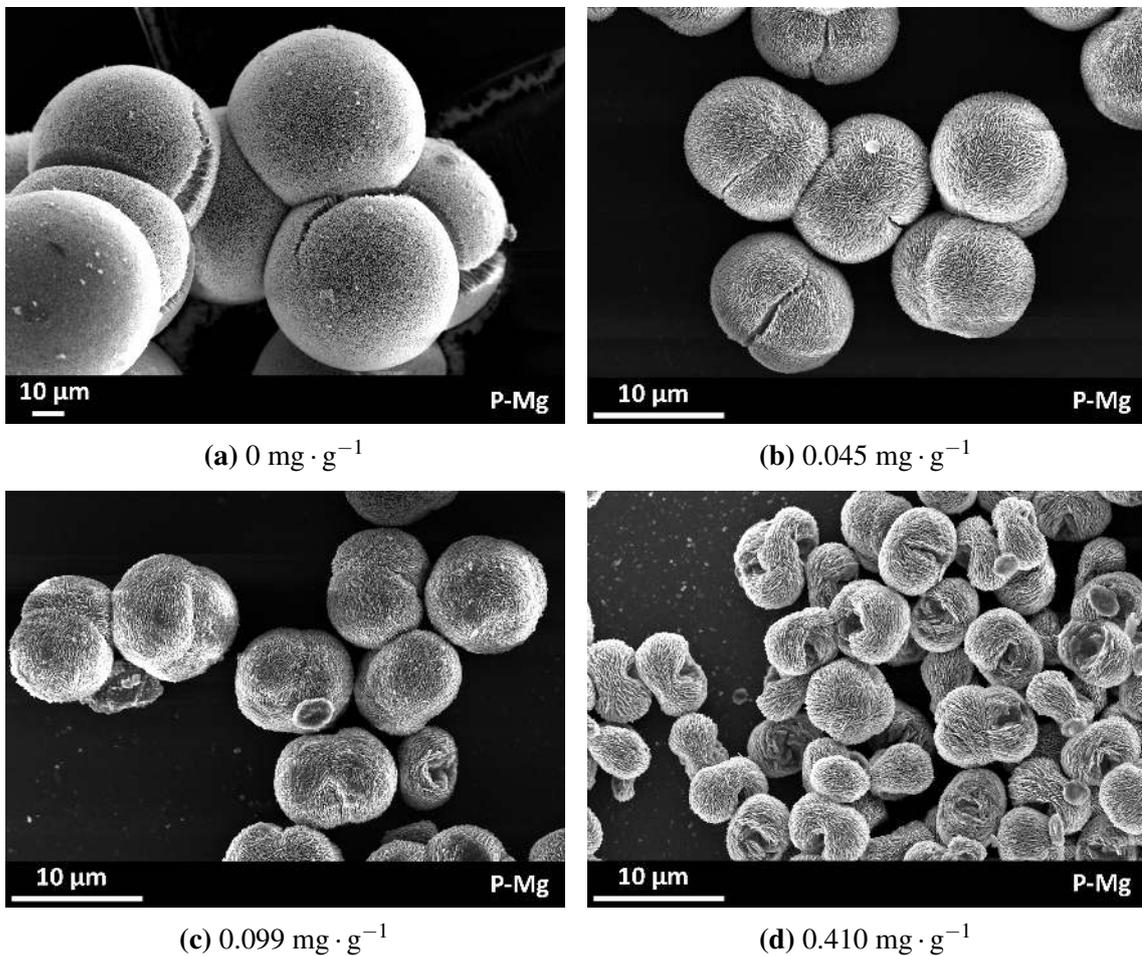


Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen der Vorläufersalzpartikel aus Hydromagnesit, die mit unterschiedlichen Mengen an Impfkristall hergestellt wurden. Angegeben ist die Masse Impfkristall in mg pro Masse eingesetztem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in g. (a) $0\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, (b) $0.045\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, (c) $0.099\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ und (d) $0.410\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Abbildung 5.3 zeigt die Größenverteilungen aus der optischen Auswertung von REM-Aufnahmen der Partikel, die in den Abbildungen 5.2b bis 5.2d zu erkennen sind. Es

wurden jeweils 100 Partikeldurchmesser ausgemessen. Aufgrund der nicht ideal sphärischen Geometrie zeigen die Verteilungen zwei Maxima, da sich die Durchmesser je nach Messrichtung unterscheiden. Es zeigt sich, dass die Partikelgröße mit Hilfe der Impfkristallmenge innerhalb relativ schmaler Grenzen eingestellt werden kann. Zu beachten ist, dass eine sphärische Geometrie der Partikel erst oberhalb von etwa $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser erreicht wird.

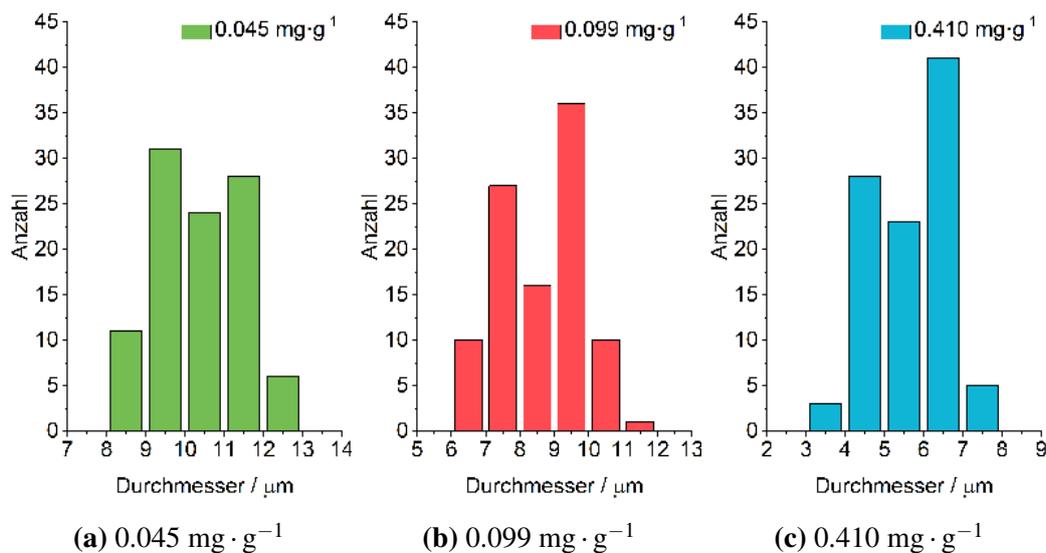


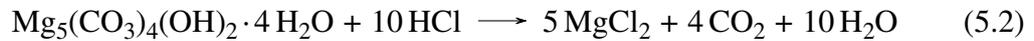
Abbildung 5.3 Durchmesser der Partikel in Abhängigkeit der Menge an Impfkristall (a) $0.045\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, (b) $0.099\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ und (c) $0.410\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Die Größen wurden durch optisches Ausmessen von jeweils 100 Partikeln in REM-Aufnahmen erzielt. Die Proben entsprechen denen der gezeigten REM-Aufnahmen.

Abbildung 5.4a zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm (powder X-ray diffraction, PXRD) der Vorläufersalzpartikel aus Hydromagnesit vor der Transformation in ein Aktivsalz und ein Referenzdiffraktogramm, das aus Einkristalldaten berechnet wurde. Abbildung 5.4b zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Salzes nach mehrtägiger Behandlung mit Schwefelsäure, welche zur Verringerung der Viskosität mit Diethylether verdünnt wurde. Die Transformation folgt dabei der Reaktionsgleichung 5.1.



Die auftretenden Reflexe können denen des $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden.^[51,52] Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben kann bei der verwendeten Dehydratationstemperatur von $130\ ^\circ\text{C}$ keine vollständige Dehydratation zum wasserfreien Salz erwartet werden. Die Umsetzung läuft erfolgreich ab und das gewünschte Aktivsalz wird gebildet.

In Abbildung 5.4c ist ein Diffraktogramm des Salzes nach mehrtägiger Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu erkennen. Die Transformation des Vorläufersalzes folgt dabei der Reaktionsgleichung 5.2.



Die Reflexe stimmen mit Reflexen von $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ überein. Vermutlich nimmt das Salz während der Probenpräparation und der Messung Wasser aus der Luft auf, was zur Bildung der beobachteten Hydratspezies führt. Auch die Transformation des reinen Hydromagnesit zu MgCl_2 läuft erfolgreich ab und liefert das Aktivsalze.

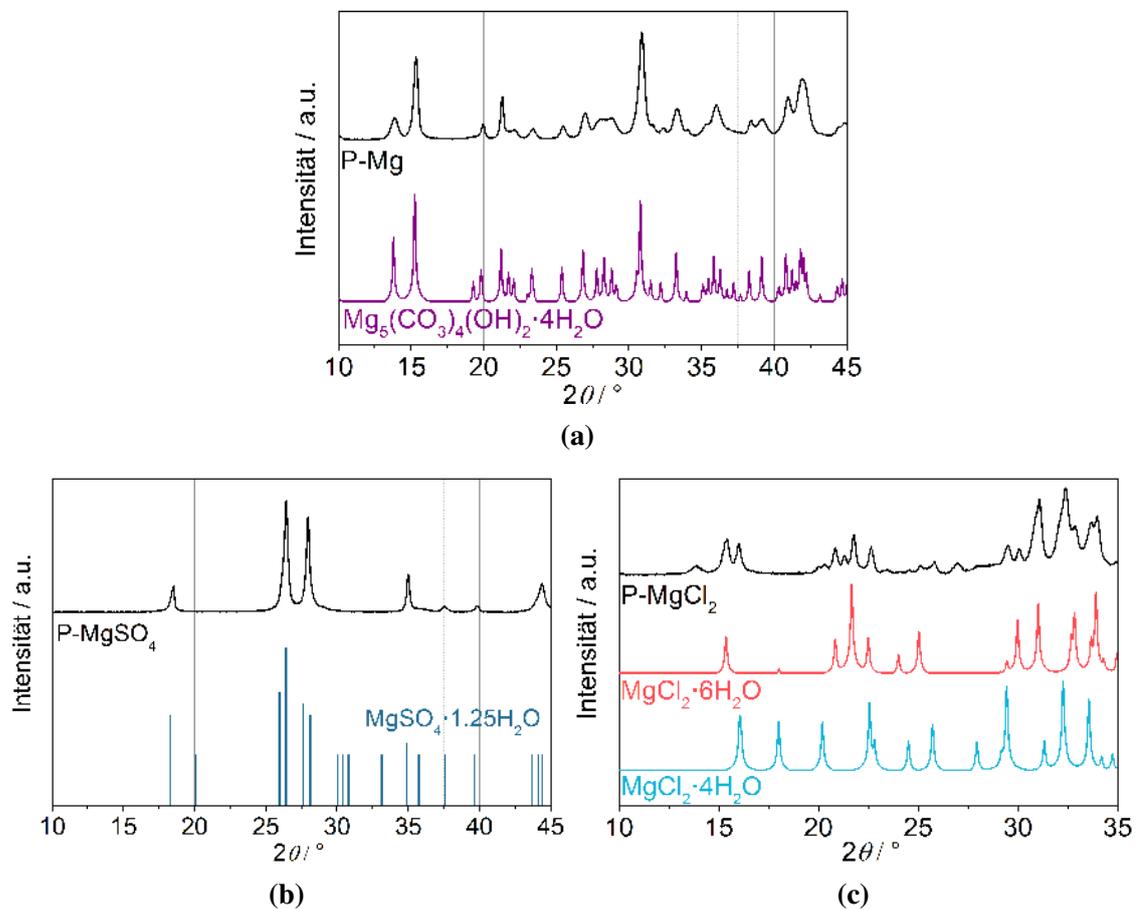


Abbildung 5.4 Röntgenpulverdiffraktogramme der Salzpartikel. (a) Vorläufersalz vor der Umsetzung, (b) nach der Umsetzung mit Schwefelsäure und (c) nach der Umsetzung mit Chlorwasserstoff. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert bzw. der ICDD Datenbank entnommen. $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Nr. 920, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Nr. 47161, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Nr. 262265 und $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: pdf 00-028-0631.

Vorläufersalzpartikel aus Hydromagnesit können in sphärischer Form und unterschiedlichen Durchmessern dargestellt und anschließend in zwei unterschiedliche Aktivsalze

umgewandelt werden. Die Salzpartikel sind wasserunlöslich und können daher als Suspension mit wässrigen Lösungsmittel eingesetzt werden. Das bei der Transformation durch Säure gebildete H_2O kann als Kristallwasser eingelagert und später ausgetrieben werden, das CO_2 kann gasförmig entweichen. Die Zersetzungsprodukte führen daher nicht zur irreversiblen Verunreinigung des Komposits.

5.1.2 Calciumcarbonat

Die Synthese des Calciumcarbonats ($CaCO_3$) als Vorläufersalz erfolgt durch die Ausfällung des Salzes aus wässriger Lösung. Eine Lösung von $CaCl_2$ wird und unter starkem Rühren mit einer wässrigen Lösung von Na_2CO_3 vermischt. Der auftretende Niederschlag wird für eine definierte Zeit ruhen gelassen, filtriert und getrocknet.

Die Abbildungen 5.5a und 5.5b zeigen Vorläufersalzpartikel aus Calciumcarbonat. Die Partikel weisen eine annähernd kubische Geometrie mit Kantenlängen von etwa $10 \mu m$ auf, sind allerdings teilweise aggregiert. Idealerweise liegen die Vorläufersalzpartikel als vollständig isolierte Einheiten vor; eine kettenartige Aggregation wie in der REM-Aufnahme zu erkennen, ist für den Einsatz als Vorläufersalz dennoch geeignet. Entscheidend ist, dass innerhalb der verwendeten Trägerstruktur keine Salzaggregate mit großen Durchmessern entstehen. Werden die vorliegenden Ketten in einer Trägerstruktur eingeschlossen, kann das Auftreten solcher Aggregate unterbunden werden.

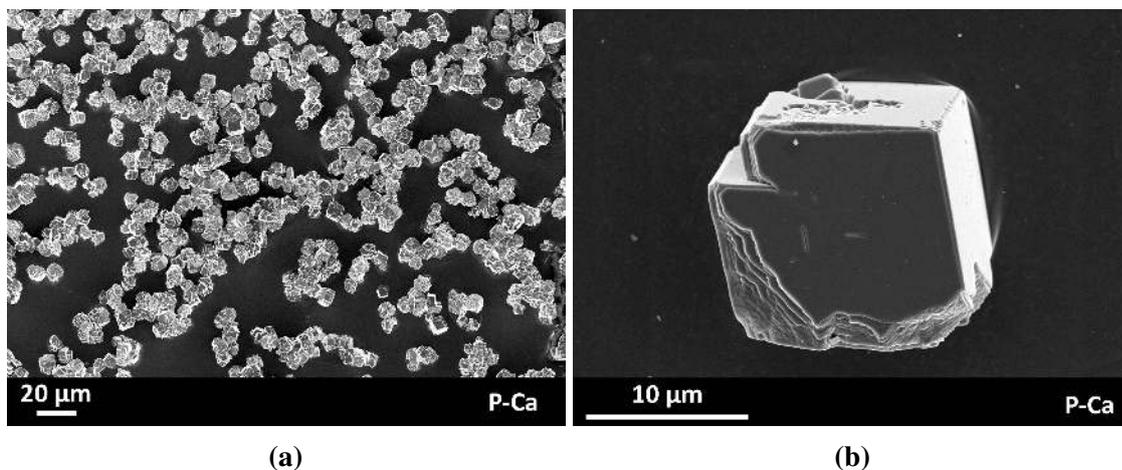


Abbildung 5.5 REM-Aufnahmen der Vorläufersalzpartikel aus Calciumcarbonat in unterschiedlicher Vergrößerung. (a) Übersichtsaufnahme. (b) Einzelner Calciumcarbonatpartikel.

Die Abbildungen 5.6a zeigt ein P-XRD der Vorläufersalzpartikel aus Calciumcarbonat. Die Reflexe decken sich mit denen des CaCO_3 (Calcit). Abbildung 5.6b zeigt ein P-XRD nach der Transformation des Vorläufersalzes mit Hilfe von Chlorwasserstoff. Die auftretenden Reflexe lassen sich dem $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zuordnen. Die Transformation folgt dabei der Reaktionsgleichung 5.3.

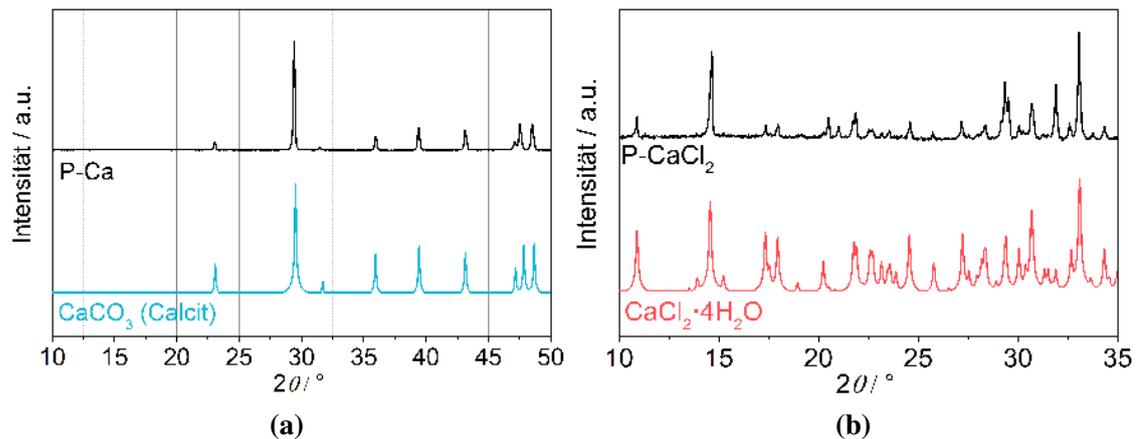


Abbildung 5.6 Röntgenpulverdiffraktogramme der Salzpartikel. (a) Vorläufersalz vor der Umsetzung und (b) nach der Umsetzung mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. CaCO_3 : Nr. 18164 (Calcit), $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Nr. 1531.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich auch CaCO_3 als Vorläufersalz zur Synthese thermochemisch aktiver Komposite eignet, da es in strukturierten Partikeln annähernd einheitlicher Größe erhalten werden und mit Hilfe von Chlorwasserstoff in das Aktivsalz CaCl_2 umgewandelt werden kann. Bemerkenswert ist die Identifikation des Salzes als Tetrahydrat. Aufgrund der starken Wasseraufnahme ist diese Hydratstufe schwer in P-XRD zu identifizieren, da sich gewöhnlich während der Probenpräparation eine amorphe Zwischenstufe bildet. CaCO_3 soll als Vorläufersalz nicht umfangreich untersucht werden, sondern lediglich beispielhaft für die Synthese eines Komposits genutzt werden, um die Flexibilität des Ansatzes zu beweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass auf einfachem Wege unterschiedliche Vorläufersalzpartikel dargestellt und in Aktivsalze umgesetzt werden können. Im Folgenden sollen mit Hilfe des Hydromagnesits unterschiedliche Syntheserouten für Bottom-Up-Ansätze thermochemisch aktiver Komposite durchgeführt werden.

5.2 Hydroxybenzolbasierte Systeme

Hydromagnesit soll im Folgenden als prästrukturiertes Vorläufersalz zur Synthese von Kompositen in einem Bottom-Up-Ansatz eingesetzt werden. Hierzu werden zwei unterschiedliche Hydroxybenzole als Basis für die Trägerstruktur eingesetzt.

Materialien, die auf der Polymerisation der Hydroxybenzole Phenol oder Resorcin mit Formaldehyd basieren, bieten den Vorteil, dass die Synthesebedingungen gut untersucht sind und die Reaktionen vergleichsweise einfach kontrolliert werden können. Es sind unterschiedliche Synthesewege bekannt, welche die Darstellung poröser Polymere und daraus resultierender poröser Kohlenstoffstrukturen ermöglichen. Im Folgenden sollen Phenol und Resorcin in einem Weichtemplatverfahren eingesetzt werden, um mit Hilfe eines Bottom-Up-Ansatzes Polymer/Salz-Komposite für die thermochemische Wärmespeicherung darzustellen. Während der Synthese soll Hydromagnesit als Vorläufersalz eingebracht und in einem nachgeschalteten Schritt durch Behandlung mit Schwefelsäure in MgSO_4 transformiert werden. Ein der Synthese zugesetztes SDA soll für die Ausbildung eines geordneten Systems sorgen, welches nach der Entfernung des SDA für ein Porensystem innerhalb der Trägerstruktur sorgen, das die Zugänglichkeit des eingelagerten Salzes für Gase erlaubt. Gleichzeitig soll das erhaltene Komposit eine ausreichende Stabilität aufweisen, um eine Aggregation des Salzes im Verlauf mehrerer Hydratations- und Dehydratationszyklen zu verhindern.

Die durchgeführten Syntheserouten verlaufen nach dem in Abbildung 5.7 dargestellten Schema. Die phenolbasierte Route bedient sich einer basischen Präpolymerisation der Monomere zu einem Resol, die resorcinbasierte Route nutzt die säurekatalytische Bildung eines novolakähnlichen Polymers aus (vergleiche Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 40). Beide Syntheserouten basieren auf der Ausbildung eines Präpolymers, welches in Gegenwart eines SDA mit dem Vorläufersalz vermischt und anschließend thermisch bis zur Ausbildung einer stabilen Struktur vernetzt wird. Als SDA wurde das Blockcopolymer Pluronic[®] F-127 eingesetzt. Dieses sauerstoffhaltige Tensid wurde nach der thermischen Vernetzung des Präpolymers unter Schutzgas zersetzt, um es aus den gebildeten Poren zu entfernen. Im letzten Syntheseschritt wurde das eingelagerte Hydromagnesit durch Behandlung mit Schwefelsäure in MgSO_4 umgesetzt.

Eingangs sollen die reinen hydroxybenzolbasierten Polymere synthetisiert und in Bezug auf ihre Porosität analysiert werden, um deren Eignung als Trägerstruktur zu untersuchen. Anschließend sollen die darauf basierenden Komposite diskutiert werden.

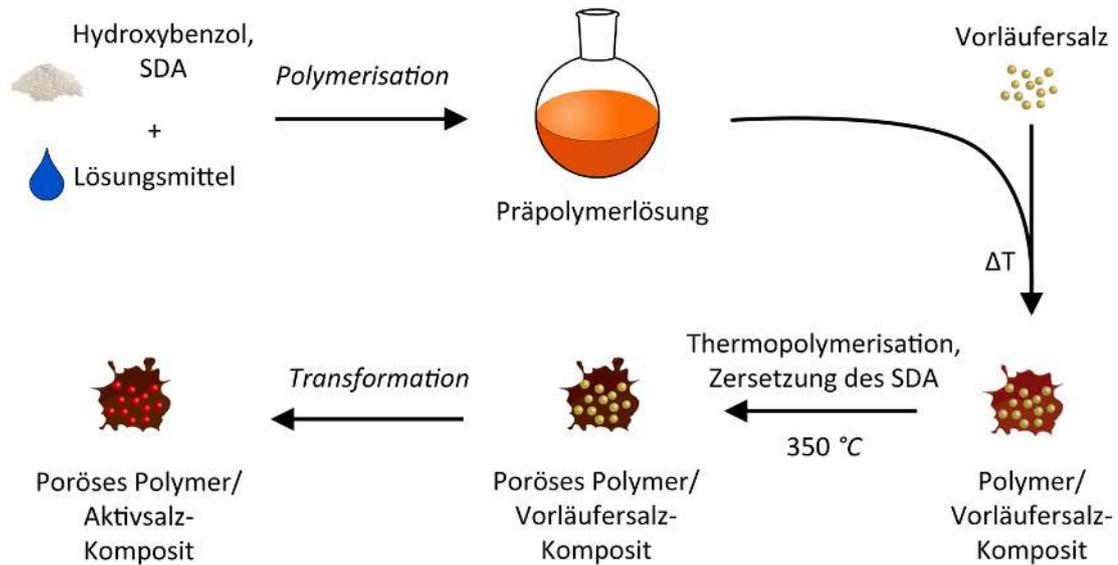


Abbildung 5.7 Schematische Darstellung der Bottom-Up-Synthese von Polymer/Salz-Kompositen mit Hydroxybenzolen und einem Vorläufersalz.

Die Untersuchung der makroskopischen Morphologie soll mit Hilfe von REM-Aufnahmen durchgeführt werden. Die makroskopische Strukturierung des Materials ist entscheidend für den Transport von Gasen (trockene bzw. feuchte Luft) innerhalb des Komposits. Angestrebt ist ein System, welches ausreichend Porosität liefert, um die Gasdiffusion zu ermöglichen, gleichzeitig aber eine hohe Stabilität bietet, um einer Volumenänderungen während der wiederholten Hydratation und Dehydratation stand zu halten. Die jeweils vor und nach der Transformation des Vorläufersalzes vorliegende Salzspezies soll durch P-XRD nachgewiesen werden. Außerdem soll mittels Kalorimetrie die Wärmespeicherkapazität der Materialien untersucht werden. Für die Anwendung als thermochemischer Wärmespeicher sind die Speicherkapazität und das Verhalten bei der Wärmefreisetzung von zentraler Bedeutung. Hierzu sollen Hydratationsexperimente bei definierten Luftfeuchte in einem TIAN-CALVET-Kalorimeter durchgeführt werden.

Neben der Durchführung der genannten analytischen Methoden, soll bewertet werden, ob die Syntheserouten ausreichend große Mengen eines stabilen Materials liefern, welches für die thermochemische Speicherung eingesetzt werden kann. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Skalierbarkeit der Synthese und auf der Möglichkeit, die resultierenden Materialien in Schüttungen einzusetzen, um große Speicherdichten zu erzielen.

5.2.1 Phenolbasierte Polymere als Trägerstruktur

5.2.1.1 Phenolbasierte Resole

Die Synthese von porösen Polymeren mit Hilfe des Blockcopolymers Pluronic[®] F-127 als SDA auf Phenolbasis erfolgt in vier Schritten. Ein Präpolymer aus Phenol und Formaldehyd (Resol) wurde unter basischen Bedingungen in Lösung synthetisiert. Der pH-Wert der Präpolymerlösung wurde anschließend auf etwa 7 eingestellt und die Lösung wurde mit dem SDA versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel, durch Ausbringung der Lösung auf eine große Oberfläche, langsam verdampft. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen SDA und Präpolymer bildeten sich im Verlauf der steigenden Konzentration Mizellen aus (Kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus). Das resultierende Polymer wird thermisch vernetzt, der SDA unter Schutzgas entfernt und das poröse Polymer erhalten, welches im Folgenden als Phe für <Phenol> bezeichnet wird.

Im Folgenden soll das so dargestellte Polymer kurz besprochen werden. Hierbei liegt der Fokus auf der Analyse der Porosität und der inneren Oberfläche mit Hilfe von Stickstoffphysisorption. Die Porendurchmesser und das Porenvolumen sind für die Gaspermeabilität des Polymers verantwortlich und die innere Oberfläche kann durch Adsorption von Wasser möglicherweise zur Wärmespeicherkapazität beitragen.

Stickstoffphysisorption

Abbildung 5.8 zeigt die Adsorptions- und die Desorptionsisotherme des phenolbasierten Polymers, welches zur Entfernung des SDA für 5 Stunden bei 350 °C unter Argon behandelt wurde.

Die Isotherme entspricht dem Typ IV(a) mit einer dem Typ H5 ähnlichen Hysterese. Die Mikroporosität resultieren vermutlich aus der Zersetzung von PEO-Blöcken des Blockcopolymers, welche in die Polymerstruktur hineinragen und bei der thermischen Behandlung entfernt werden. Die beobachtete Hysterese deutet auf, während der Adsorption ablaufende, verzögerte Kapillarkondensation von Stickstoff in Mesoporen hin. Auch unterhalb von 0.4 p/p_0 schließt die Hysterese nicht vollständig. Die schwach ausgeprägte Hysterese im Bereich geringer Relativdrücke kann durch das Quellen des Phe-Polymers bedingt sein. Während der Adsorption wird Stickstoff eingelagert, welcher aufgrund von strukturellen Änderung innerhalb des Polymers nicht während der Desorption entfernt werden kann. Dieses Verhalten wurde auch von anderen Gruppen für phenolbasierte Polymere beobachtet.^[153]

Die Verwendung des SDA in den eingesetzten Konzentrationen lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dem Mesoporensystem um zylindrische Poren handelt. Der Beobachtete Anstieg der Isotherme im Bereich kleiner Relativdrücke deutet auf Mikroporen hin, die aus der Zersetzung von Kettenenden des SDA resultieren, die in das Polymer hineinragen. Mangels eines für Polymere optimierten Kerns wird ein Kohlenstoffkern für Schlitzporen kleiner als 2 nm und zylindrische Poren größer als 2 nm angewendet, der Oberflächeninhomogenität berücksichtigt (N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores QSDFT)). Abbildung 5.9a zeigt die resultierende Porengrößenverteilung aus dem Adsorptionsast und Abbildung 5.9b diejenige aus dem Desorptionsast.

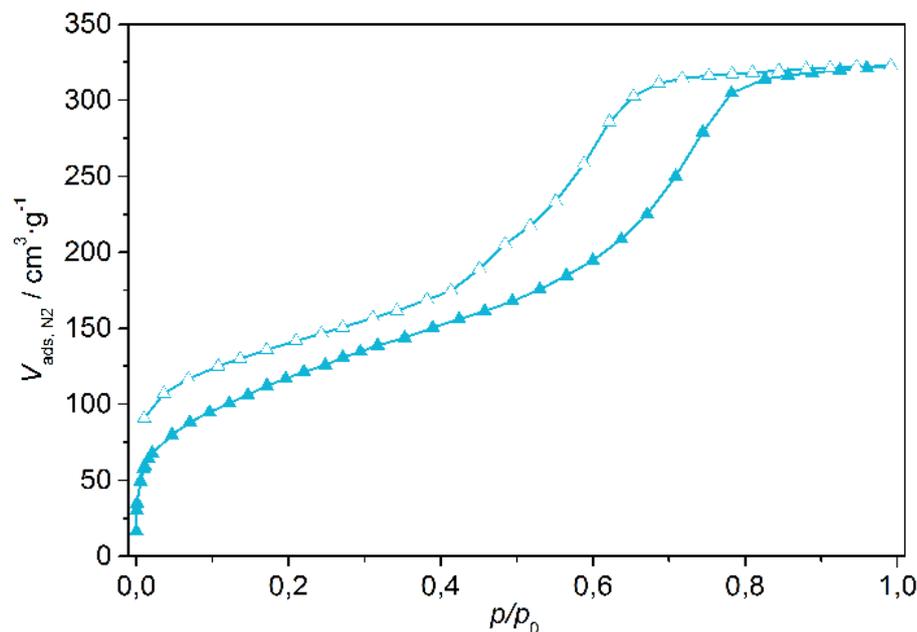


Abbildung 5.8 Isothermen der Stickstoffphysorption des Phe-Polymers bei 77 K. Der Adsorptionsast ist mit vollen Symbolen, der Desorptionsast mit leeren Symbolen gekennzeichnet. Das Polymer wurde zur Entfernung des SDA für 5 Stunden bei 350 °C unter Argon behandelt.

Die dargestellten Porengrößenverteilungen können nicht im Detail interpretiert werden, da der verwendete Kern nicht auf das Material zugeschnitten ist. Für eine detaillierte Interpretation der Mikroporosität wären Messungen mit einem Adsorptiv wie Kohlenstoffdioxid oder Argon besser geeignet. Die Porengrößenverteilung aus Adsorptions- und Desorptionsast deutet auf ein mesoporöses System hin. Unter Verwendung des genannten Kerns ergibt sich eine Porengröße von 4 nm und 8 nm, welche absolut gesehen vermutlich fehlerbehaftet ist, aber zum Vergleich mit ähnlichen Systemen genutzt werden kann.

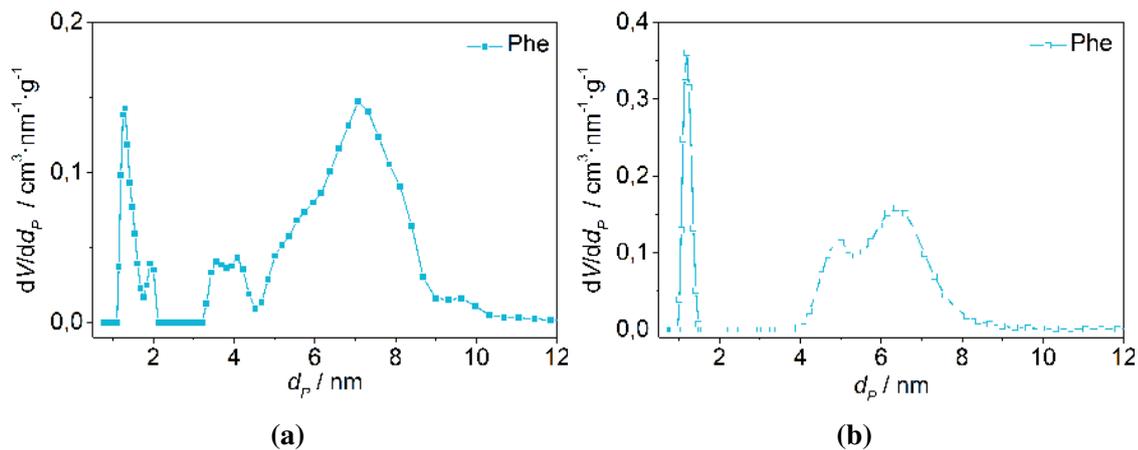


Abbildung 5.9 Porengrößenverteilung des Phe-Polymers basierend auf dem QSDFT-Kernel für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff für (a) den Adsorptionsast und (b) den Desorptionsast.

Tabelle 5.1 stellt die aus den Isothermen und den Porengrößenverteilungen bestimmte BET-Oberfläche, die Porenvolumina und Porendurchmesser des phenolbasierten Polymers dar. Das Polymer scheint als Matrix für einen Bottom-Up-Ansatz geeignet zu sein. Die hohe Oberfläche kann möglicherweise zur adsorptiven Wärmespeicherung genutzt werden und die Mesoporen sollten für eine gute Zugänglichkeit des eingelagerten Salzes für Gase sorgen.

Tabelle 5.1 Ermittelte BET-Oberfläche (S_{BET}), Porenvolumen (V_p) und Porendurchmesser (d_p) des reinen phenolbasierten Polymers. Porenvolumen und Porendurchmesser wurden mit Hilfe des QSDFT-Kernels für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff bestimmt.

Probe	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p(\text{Ads})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Ads})$ nm	$V_p(\text{Des})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Des})$ nm
Phe	435	0.48	3-9	0.48	4-8

5.2.1.2 Phenolbasierte Komposite (P-C-Phe-MgSO₄)

Auf Basis des dargestellten Polymers soll ein Kompositmaterial mit Hilfe eines Bottom-Up-Ansatzes synthetisiert werden. Eine wässrige Suspension aus Vorläufersalzpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 10 μm wurde für 24 h zur Sedimentation ruhen gelassen und bei 60 °C getrocknet. Die gebildeten Monolithe waren ausreichend stabil, um sie mit der Lösung aus Präpolymer und SDA zu imprägnieren und das Lösungsmittel an Luft verdampfen zu lassen. Das Polymer lagerte sich auf der Oberfläche der Vorläufersalzpartikel an und es bildete sich eine stabile monolithische Struktur. Die gebildeten Komposite werden als P-C-Phe-Salz bezeichnet. Hierbei steht P für \langle Precursor \rangle , C für \langle Composite \rangle , Phe für \langle Phenol \rangle und Salz für das jeweils eingelagerte Salz. Nach der Thermopolymerisation und der thermischen Zersetzung des SDA lag das Vorläufersalz als Mischung aus Hydromagnesit und Magnesiumoxid vor, da es während der thermischen Behandlung zur partiellen Zersetzung des verwendeten Hydromagnesits kam. Analog zum Hydromagnesit kann aber auch das Magnesiumoxid durch Behandlung mit Schwefelsäure in das thermochemisch aktive MgSO₄ umgesetzt werden.

Die Morphologie des Komposits soll anhand von REM-Aufnahmen untersucht, die Porosität mit Hilfe von Physisorptionsisothermen analysiert und eine Bewertung der thermochemischen Speichereigenschaften anhand von kalorimetrischen Daten vorgenommen werden.

Rasterelektronenmikroskopie

Für eine erfolgreiche thermochemische Speicherung durch reversible Hydratation und Dehydratation ist es notwendig, dass das eingelagerte Salz für Wasserdampf zugänglich ist. Einerseits muss das Polymer für Wasserdampf permeabel sein, andererseits muss eine schnelle Gasdiffusion innerhalb der einzelnen Monolithe möglich sein. Die Zugänglichkeit des Salzes soll durch Mesoporen innerhalb des Polymers und die Diffusion durch Makroporen innerhalb der Monolithe zustande kommen.

Abbildung 5.10 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits aus Vorläufersalz und Polymer. Die einzelnen Vorläufersalzpartikel sind jeweils von einer dünnen Polymerschicht überzogen und weisen große Zwischenräume mit Durchmessern von mehreren Mikrometern auf, die die Diffusion von Gasen erleichtern.

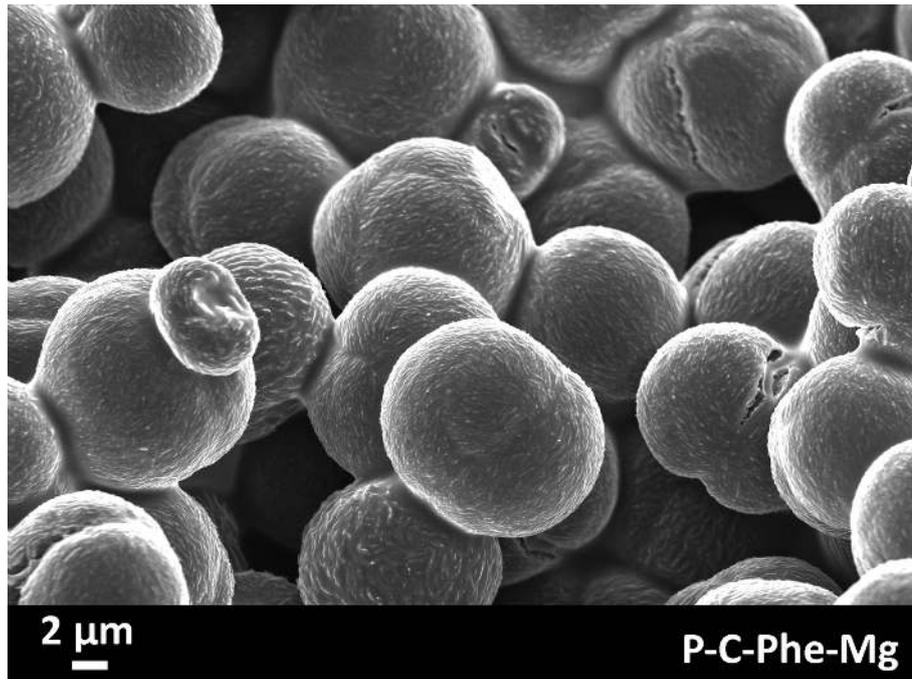


Abbildung 5.10 REM-Aufnahme des Komposits aus Vorläufersalzpartikeln (MgO - bzw. $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und dem phenolbasierten Polymer. Dargestellt ist eine Bruchfläche.

Abbildung 5.11 zeigt das Material nach der Transformation mit Schwefelsäure. Die gezeigte Aufnahme bildet daher das Komposit aus MgSO_4 und Polymer ab.

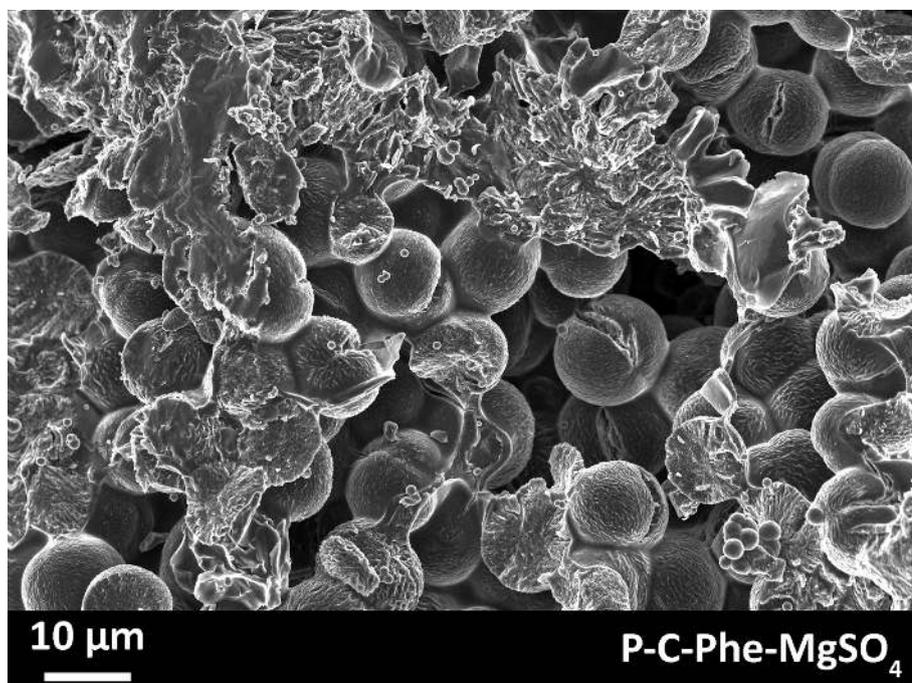


Abbildung 5.11 REM-Aufnahme des Komposits nach der Umsetzung mit Schwefelsäure. Dargestellt ist eine Bruchfläche des Komposits mit eingelagertem MgSO_4 . Es sind Salzablagerungen innerhalb der Makroporen zu erkennen, das poröse System ist allerdings weiterhin intakt.

Neben den sphärischen Salzpartikeln lassen sich beim transformierten Komposit in den Makroporen Ablagerungen des transformierten Salzes erkennen. Während der Umsetzung mit Schwefelsäure kommt es zur Lösung des Vorläufersalzes und zur Kristallisation von MgSO_4 . Im Verlauf der Transformation und damit einhergehenden Lösungsbildung weisen die Ionen in der Schwefelsäure einer begrenzten Mobilität auf. Diese Mobilität in Kombination mit der während der Umsetzung auftretenden Volumenzunahme des Salzes sorgt für die beobachteten Ablagerungen in den Makroporen. Dennoch liegt weiterhin eine makroporöse Struktur vor, in der ein Großteil des eingelagerten Salzes als sphärische Partikel eingebracht sind.

Zur Analyse der reinen Matrix wurde die Trägerstruktur durch Extraktion mit Wasser vom löslichen MgSO_4 befreit und ebenfalls im REM untersucht. Die Restmasse nach der Extraktion beträgt 27 Gew.-%, was dem Polymeranteil im Komposit entspricht. Abbildung 5.12 zeigt die Aufnahme der reinen Matrix. Es ist eine makroporöse Struktur zu erkennen, die eine Vielzahl annähernd sphärischer Poren aufweist, die aus der Strukturierung durch das Salz resultiert. Die Extraktion des Salzes unter Erhalt der Matrixstruktur hat den Vorteil, dass die gebildete Matrix in ihrer vorliegenden Form ebenfalls kalorimetrisch untersucht werden und so der Beitrag zur Wärmespeicherung bestimmt werden kann.

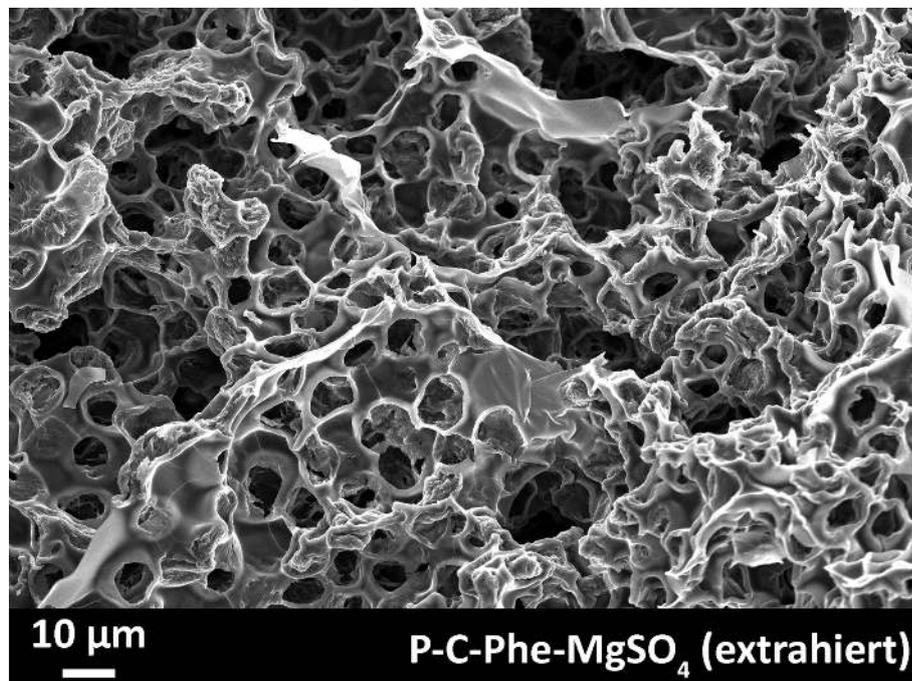


Abbildung 5.12 REM-Aufnahme der reinen Matrix. Das Aktivsalz wurde durch Extraktion mit Wasser entfernt.

Röntgenbeugung

Zur Identifikation der eingelagerten Salzspezies und zur Validierung der erfolgreichen Umsetzung wurden Röntgenpulverdiffraktogramme des Komposits vor und nach der Umsetzung mit Schwefelsäure durchgeführt (siehe Abbildung 5.13). Einerseits ist zu erkennen, dass sich das Hydromagnesit, welches mit dem Präpolymer versetzt wurde, während der thermischen Entfernung des SDA teilweise zu Magnesiumoxid zersetzt hat. Andererseits ist zu erkennen, dass es trotz Zersetzung des Vorläufersalzes zur erfolgreichen Transformation in das Aktivsalz kommt. Die Darstellung zeigt das Komposit P-C-Phe-MgSO₄, welches bei 130 °C getrocknet wurde. Es sind Reflexe zu erkennen, die mit denen des MgSO₄ · H₂O und des MgSO₄ · 1.25H₂O übereinstimmen. Die vollständige Dehydratation des Salzes zum Monohydrat ist erst bei höheren Temperaturen und langen Trocknungszeiten möglich.

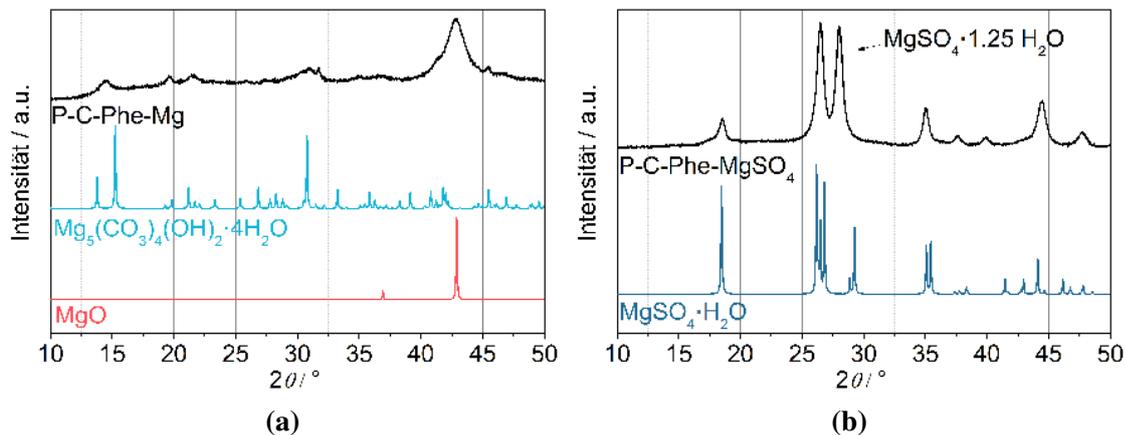


Abbildung 5.13 (a) Röntgenpulverdiffraktogramme des Komposite P-C-Phe-Mg und (b) des Komposits P-C-Phe-MgSO₄. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O: Nr. 920, MgO: Nr. 52026 und MgSO₄ · H₂O: Nr. 68345.

Stickstoffphysisorption

Es wurde anhand von Isothermen der Stickstoffphysisorption gezeigt, dass das verwendete Polymer mesoporös ist und sich daher als Trägerstruktur eignet. Im Folgenden soll überprüft werden, ob auch das Kompositmaterial porös ist. Hierbei ist sowohl das Kompositmaterial mit dem eingelagerten Vorläufersalz als auch das Komposit mit eingelagertem Aktivsalz von Interesse. Die Porosität des ersten ist entscheidend, um eine vollständige Transformation des Vorläufersalzes mit der Schwefelsäure zu erreichen, die Porosität des zweiten ist notwendig um eine gute Zugänglichkeit des daraus resultierenden Aktivsalzes zu ermöglichen. Abbildung 5.14 zeigt die Isothermen des reinen Polymers, des Komposits aus Polymer und MgO (bzw. Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O) und des transformierten

Komposits mit eingelagertem MgSO_4 . Zu beachten ist, dass die adsorbierten Volumina als gravimetrische Werte angegeben sind, daher von der Gesamtmasse beeinflusst werden. Sowohl die Einlagerung des Vorläufersalzes, als auch dessen Transformation führt zu einer Gewichtszunahme durch das Einbringen unporöser Masse. Die Abnahme des adsorbierten Volumens vom reinen Polymer bis zum finalen Komposit ist daher mit der Zunahme des Gewichts zu erklären. Gut ist anhand der Hysterese zu erkennen, dass es sich bei allen Proben um mesoporöse Materialien handelt. Die auftretende Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast ist bei den Kompositen leicht zu höheren Relativdrücken verschoben. Die Ausbildung des Porensystems kann durch das vorliegende Salz beeinflusst werden, da es zu Wechselwirkungen zwischen dem SDA und dem polaren Salz kommen kann. Außerdem liegt durch den hohen Anteil an Hydromagnesitpartikeln mit sphärischer Morphologie und plättchenartiger Struktur eine, im Vergleich zum reinen Polymer, veränderte, inhomogenere Oberfläche vor auf der sich das Präpolymer und der SDA anlagern. Es ist daher nicht zu erwarten, dass die Porengröße im Kompositmaterial genau der Porengröße des reinen Polymers entspricht.

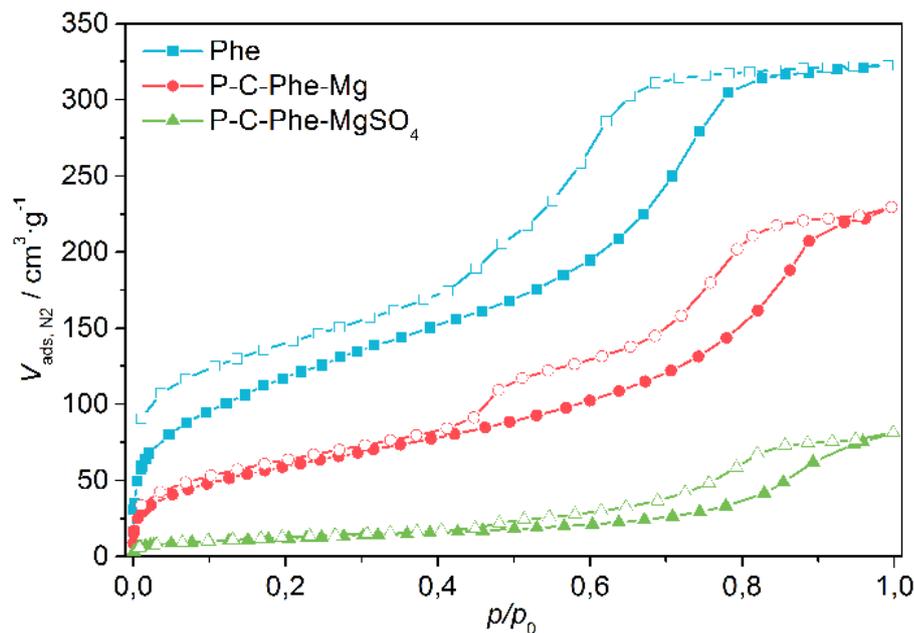


Abbildung 5.14 Isothermen der Stickstoffphysisorption des Phe-Polymers und der Komposite bei 77 K. Die Adsorptionsäste sind mit vollen Symbolen, die Desorptionsäste mit leeren Symbolen gekennzeichnet.

Für die Interpretation der Porengrößen ist analog zu beachten, dass die aufgeführten Werte gravimetrische Werte sind und daher von der Gesamtmasse abhängen. Des Weiteren wird zur besseren Vergleichbarkeit für alle Materialien ein Kohlenstoffkernel verwendet (N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores QSDFT)). Im Falle des reinen Polymers ist die Verwendung des genannten Kernels vertretbar, da es sich um eine kohlenstoffhaltige Verbindung

handelt. Im Fall der beiden Komposite unterscheidet sich die Oberflächenchemie stark von der des Kohlenstoffs. Die Porengrößenverteilungen können daher nur als Anhaltspunkte für die Interpretation der Porengröße und Verteilung verwendet werden.

Abbildung 5.15a zeigt die Porengrößenverteilungen aus den Adsorptionsisothermen. Das Komposit aus Polymer und Vorläufersalz weist Mesoporen im Bereich von etwa 3 nm bis 15 nm auf. Das entspricht einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung im Vergleich zum reinen Polymer. Unter Berücksichtigung der veränderten Bedingungen durch die Anwesenheit des Vorläufersalzes, erscheint diese Verbreiterung der Verteilung in einem realistischen Bereich zu liegen. Nach der Transformation sind die kleineren Mesoporen bis etwa 6 nm nicht mehr erkennbar. Wie bereits beschrieben ist es schwierig derartige Effekte zu interpretieren, da der verwendete Kernel nicht für das untersuchte Material entwickelt wurde. Eine mögliche Erklärung könnte aber die Einlagerung von Salz in kleinen Mesoporen sein. Während der Transformation des Vorläufersalzes bildet sich eine Salzlösung. Die Ionen weisen aufgrund der Lösungsbildung eine bedingte Mobilität innerhalb des Komposits auf. Aufgrund von stärkeren Wechselwirkung zwischen Salzlösung und Porenwand, kommt es während der Trocknung vor allem in den Mesoporen zur Anlagerung der Lösung und schließlich zum Ausfallen des Salzes. Dies könnte zum Verstopfen kleiner Mesoporen führen, sodass diese nicht für die Stickstoffsorption zugänglich sind.

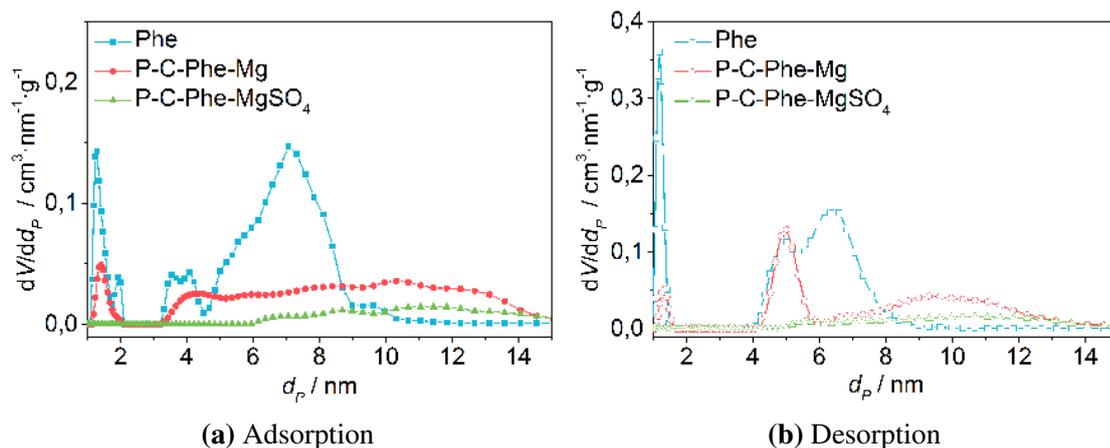


Abbildung 5.15 Porengrößenverteilung des phenolbasierten Polymers und der Komposite basierend auf dem QSDFT-Kernel für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff für den Adsorptionsast (a) und den Desorptionsast (b).

Abbildung 5.15b zeigt die Porengrößenverteilung aus dem Desorptionsast. Abgesehen von dem lokalen Maximum der Verteilung der Porengrößen des Komposits mit eingelagertem Vorläufersalz bei etwa 5 nm folgen die Verteilungen dem oben beschriebenen Muster.

Das lokale Maximum der Porengrößenverteilung bei etwa 5 nm kann durch Poreblocking hervorgerufen werden. Das Ausbleiben des Maximums in der Verteilung für das transformierte Komposit unterstützt die Vermutung, dass es während der Transformation zum Verstopfen (clogging) der kleinen Mesoporen kommt und daher kein Poreblocking durch diese Poren hervorgerufen werden kann.

In Tabelle 5.2 sind die aus der Isotherme und den Porengrößenverteilungen erhaltene BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche durch den Zusatz des Vorläufersalzes und die Umsetzung zum Aktivsalz abnimmt. Alle untersuchten Proben weisen Mesoporen auf. Wird angenommen, dass das Vorläufersalz während der Kompositsynthese keinen Gewichtsverlust erfährt und unporös ist und wird weiterhin angenommen, dass das Aktivsalz unporös ist, kann, ausgehend von der Oberfläche des reinen Phe-Polymers, eine theoretische Oberfläche berechnet werden. Für die Berechnung wurden der Vorläufersalzanteil von 65 Gew.-% und die Gewichtszunahme bei der Umsetzung zum Aktivsalz von 48 % verwendet. Daraus ergibt sich nach der Umsetzung des Vorläufersalzes ein Polymeranteil von 27 Gew.-% der sich mit den experimentellen Ergebnissen deckt. Die berechnete Oberfläche für P-C-Phe-Mg liegt leicht unterhalb der experimentell bestimmten. Grund hierfür ist vermutlich die partielle Zersetzung des Vorläufersalzes während der Kompositsynthese und ein damit einhergehender, fehlerbehafteter Massenanteil von 65 Gew.-%. Die theoretische Oberfläche für P-C-Phe-MgSO₄ liegt weit oberhalb der experimentell bestimmten, was auf ein Verstopfen von Poren und eine damit einhergehende Unzugänglichkeit der Polymeroberfläche hindeutet.

Tabelle 5.2 Ermittelte BET-Oberflächen (S_{BET}), Porenvolumen (V_p) und Porendurchmesser (d_p) des phenolbasierten Polymers, des Komposits mit Vorläufersalz und des transformierten Komposits. $S_{BET}(\text{theo.})$ gibt die theoretische Probenoberfläche der Materialien an, die sich aus der Gewichtszunahme ergeben, wenn angenommen wird, dass das Vorläufersalz und das daraus resultierende Aktivsalz unporös sind. Porenvolumen und Porendurchmesser wurden mit Hilfe des QSDFT-Kernels für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff bestimmt.

Probe	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{BET}(\text{theo.})$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p(\text{Ads})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Ads})$ nm	$V_p(\text{Des})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Des})$ nm
Phe	435	435	0.48	3-9	0.48	4-8
P-C-Phe-Mg	220	152	0.34	3-15	0.34	4-15
P-C-Phe-MgSO ₄	43	118	0.12	6-15	0.12	5-15

Kalorimetrie

Abbildung 5.16 zeigt kalorimetrische Messungen des Komposits P-C-Phe-MgSO₄ und der reinen Matrix, die durch Extraktion des Salzes aus dem Komposit erhalten wurde. Die Speicherkapazität der reinen Matrix wurde in der Darstellung auf die Masse des gesamten Komposits bezogen. Der Massenanteil von 0.27 Gew.-% der Matrix am Komposit wurde daher berücksichtigt. Die Darstellung soll verdeutlichen, welchen Anteil die Matrix idealerweise an der Speicherkapazität des Kompositmaterials hat. Es muss berücksichtigt werden, dass durch die Extraktion des eingelagerten Salzes Oberflächen der Matrix freigelegt werden könnten, die im Komposit nicht an der adsorptiven Wärmespeicherung beteiligt sind.

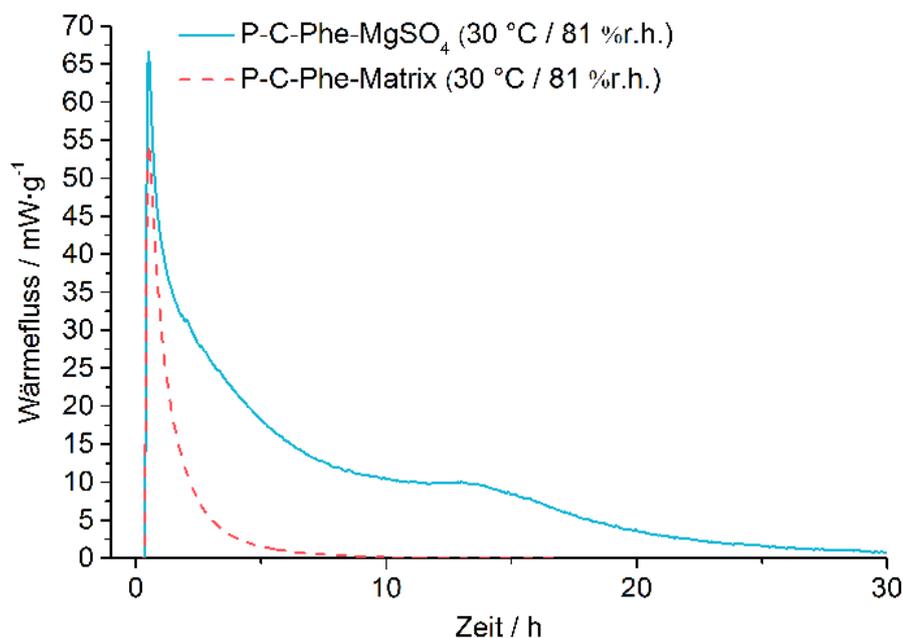


Abbildung 5.16 Kalorimetrische Untersuchung des Kompositmaterials und der reinen Matrix bei 30 °C, 81 %r.h. und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Dargestellt ist der Wärmefluss in Abhängigkeit zur Zeit während der Hydratation des Kompositmaterials. Der Wärmefluss der Matrix wurde auf eine Masse von 0.27 g und der des Komposits auf eine Masse von 1 g normiert. 0.27 entspricht dem Massenanteil der Matrix am Komposit und soll deren Beitrag zur Wärmespeicherung verdeutlichen.

Die Messungen wurden bei 30 °C und 81 %r.h. (relative Feuchte) durchgeführt. Im Falle des Komposits mit eingelagertem MgSO₄ ist unter den verwendeten Bedingungen die Hydratation zum Heptahydrat zu erwarten (vergleiche Abbildung 2.4). Der starke Anstieg des Wärmeflusses zu Beginn der Messung lässt sich auf die Adsorption von Wasser an der Probenoberfläche zurückführen. Im Falle der reinen Matrix ist dies der einzige exotherme Prozess, der zur Wärmespeicherung beiträgt. Im Falle des Komposits kommt es im Anschluss an die Adsorption zum vergleichsweise langsamen Abfall des Wärmestroms,

der durch die Hydratation des eingelagerten Salzes hervorgerufen wird, bis nach etwa 30 Stunden keine Wärmefreisetzung mehr beobachtet wird.

Der Vergleich der beiden kalorimetrischen Messung zeigt, dass der durch Adsorption an der Oberfläche hervorgerufene Wärmefluss, der für beide Proben erkennbar ist, wesentlich höher ist, als derjenige, der aus der Hydratation des Salze resultiert. Dieser Anteil ist nur für die Probe mit eingelagertem Salz zu erkennen. Das ist vermutlich durch die langsame Hydratationskinetik des Salzes bedingt.^[48]

Sowohl das Komposit als auch die reine Matrix zeigen hohe gravimetrische Speicherkapazitäten (Tabelle 5.3). Zu beachten ist, dass das Volumen der Probe sich durch die Extraktion des Salzes nicht ändern, das Gewicht aber stark reduziert wird. Das geringe Probenvolumen erlaubt keine Bestimmung der Schüttdichte, anhand des Massenverlustes von etwa 73 Gew.-% bei der Extraktion kann aber geschätzt werden, dass die volumetrische Speicherdichte des Komposits etwa um den Faktor 4 höher liegt als die der reinen Matrix. Das eingelagerte Salz erhöht die volumetrische Speicherdichte daher merklich.

Tabelle 5.3 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits P-C-Phe-MgSO₄ und der daraus erhaltenen reinen Matrix bei 30 °C und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Die Probenmasse gravimetrische Speicherkapazität. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

Probe	rel. Feuchte %	Probenmasse mg	Wärme kJ	Speicherkapazität kJ · g ⁻¹
P-C-Phe-MgSO ₄	81	296	0.32	1.10
Matrix	81	158	0.13	0.85

Erste Ergebnisse zur Zyklisierung von phenolbasierten Kompositen zeigen eine Konstante Wasseraufnahme von etwa 30 Gew.-%, allerdings kommt es im Verlauf von 20 Zyklen zum vollständigen Zerfall der Kompositstruktur. Die zu Anfang der Zyklisierung vorliegenden Monolithe liegen nach 20 Zyklen als Pulver vor. Die Bedingungen die für die Zyklisierung verwendet wurden sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

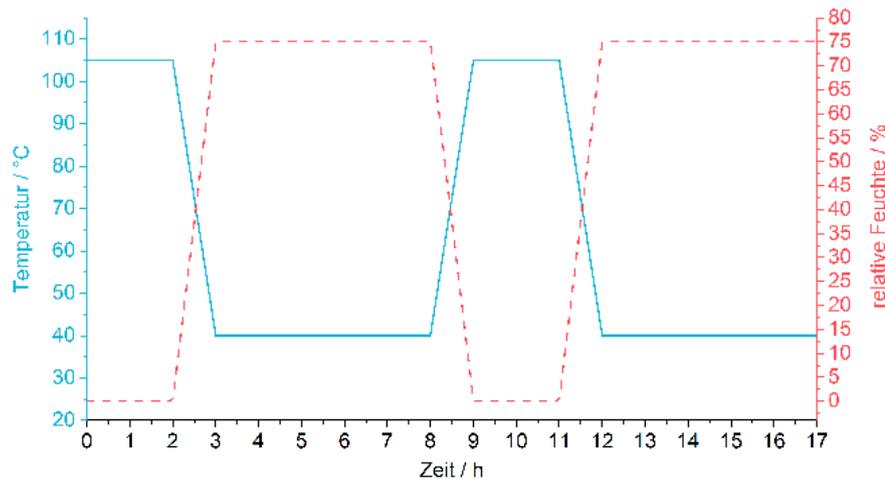


Abbildung 5.17 Temperatur- und Feuchteprofil zur Zyklisierung des Komposits P-C-Phe-MgSO₄. Die Temperatur ist als durchgehende Linie, die relative Feuchte als unterbrochene Linie dargestellt.

Bewertung

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese eines Komposits aus MgSO₄ und einer phenolbasierten Trägerstruktur mit Hilfe eines Bottom-Up-Ansatzes möglich ist. Die Umsetzung des eingebrachten Vorläufersalzes konnte erfolgreich durchgeführt werden. Der Zerfall der makroskopischen Strukturierung des Materials während der Zyklisierung ist für eine Anwendung allerdings problematisch. Die Instabilität wird auf den dünnen Polymerfilm zurückgeführt, der die einzelnen Salzpartikel umschließt und eventuell durch Volumenänderungen im Verlauf der Zyklen beschädigt wird. Aufgrund des Porenbildungsprozesses ist eine hohe Verdünnung der Präpolymerlösung notwendig und eine höhere Polymerkonzentration nicht umsetzbar. Außerdem bedient sich die verfolgte Syntheseroute eines Porenbildungsprozesses, der zeit- und raumintensiv ist und daher eine Aufskalierung erschwert. Trotz der erfolgreichen Synthese eines Polymer/Salz-Komposits durch einen Bottom-Up-Ansatz werden die phenolbasierten Synthesen daher nicht weiter verfolgt.

5.2.2 Resorcinbasierte Polymere als Trägerstruktur

5.2.2.1 Resorcinbasierte Novolake

Vergleichbar zur Synthese der phenolbasierten Systeme soll ein resorcinbasiertes Polymer mit Hilfe eines SDA als poröses Trägermaterial dargestellt werden. Ein grundlegender Unterschied ist, dass die Porenbildung nicht durch die langsame Verdampfung des Lösungsmittels hervorgerufen wird, sondern das Präpolymer in Lösung dargestellt und anschließend direkt, zusammen mit dem SDA, thermopolymerisiert werden kann. Dies verringert zum einen den synthetischen Aufwand und erleichtert eine Aufskalierung. Zum anderen können höher konzentrierte Polymerlösungen für die Komposit synthese eingesetzt werden. Auf diesem Wege soll die Stabilität der erhaltenen Systeme erhöht werden.

Resorcin und Formaldehyd wurden unter sauren Bedingungen in Gegenwart von Pluronic[®] F-127 polymerisiert. Die gebildete Polymerphase trennte sich mit fortschreitender Polymerisation von der Lösungsmittelphase und konnte isoliert und thermopolymerisiert werden. Das sauerstoffreiche SDA wurde unter Schutzgas bei erhöhter Temperatur zersetzt und ein poröses Polymer konnte erhalten werden, welches als Res für <Resorcin> bezeichnet wird. Im Folgenden wird das erhaltene Polymer kurz besprochen und die mit dem Polymer dargestellten Komposite werden diskutiert.

Stickstoffphysisorption

Abbildung 5.18 zeigt die Adsorptions- und Desorptionsisothermen des resorcinbasierten Polymers bei 77 K. Zum Vergleich sind die Isothermen des phenolbasierten Polymers erneut abgebildet. Die Isotherme des Res-Polymers entspricht dem Typ IV(a) mit einer H1 Hysterese. Anders als beim phenolbasierten Polymer schließt die Hysterese vollständig. Möglicherweise weist das Res-Polymer einen höheren Vernetzungsgrad und damit geringere Flexibilität auf, was ein Quellen verhindert. Vergleichbar zum phenolbasierten System liegt die Vermutung nahe, dass die beobachteten Mikroporen aus der Verbrennung von hydrophilen Kettenenden des Blockcopolymers resultieren, die in das Polymer eingelagert wurden und die Mesoporen durch die Mizellenstruktur gebildet wurden.

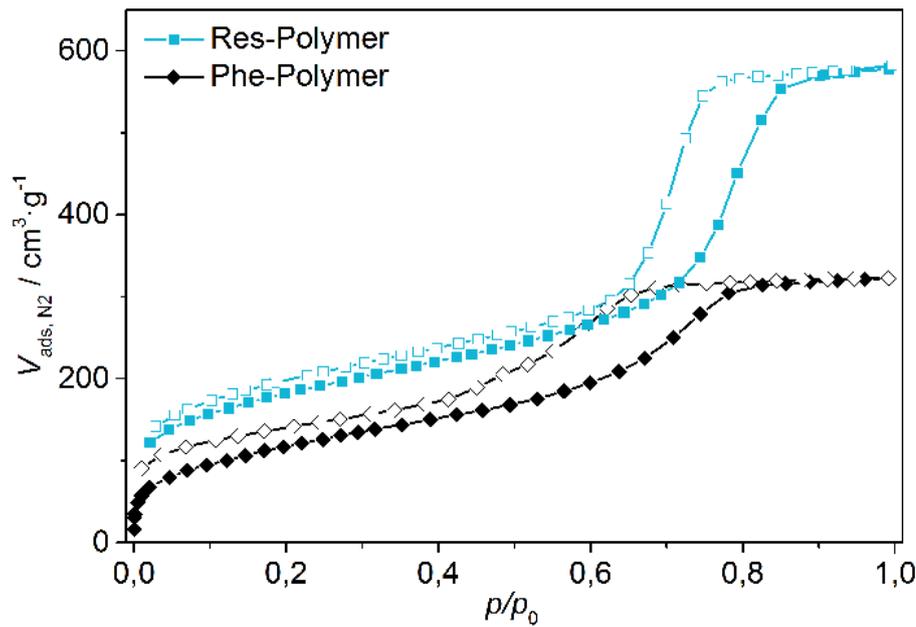


Abbildung 5.18 Isothermen der N_2 -Physisorption des Res-Polymers und des Phe-Polymers bei 77 K. Die Adsorption ist mit vollen Symbolen und die Desorption mit leeren Symbolen gekennzeichnet.

Die Porengrößenverteilungen des Res-Polymers aus dem Adsorptions- und Desorptionsast sind in Abbildung 5.19a und 5.19b im Vergleich zu denen des Phe-Polymers dargestellt.

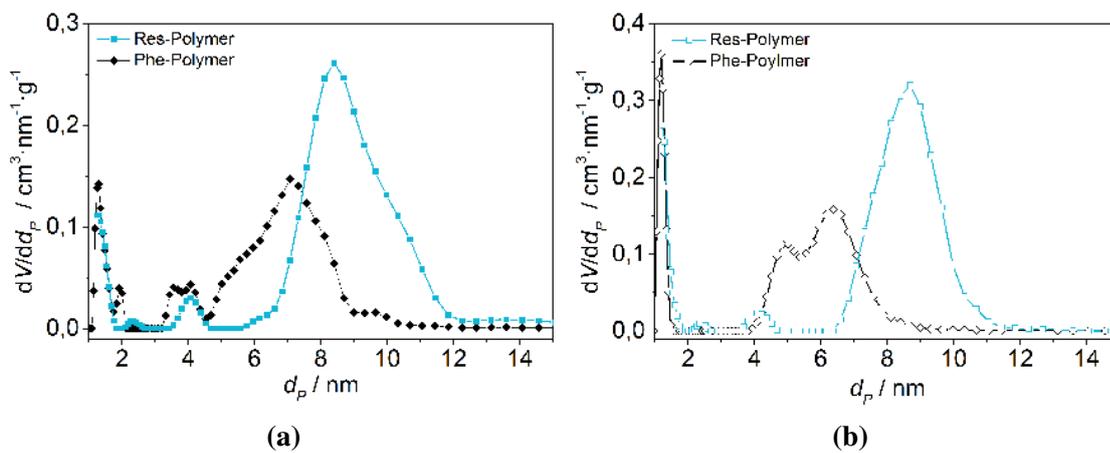


Abbildung 5.19 Porengrößenverteilung des Res-Polymers aus dem QSDFT-Kernel für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff für den Adsorptionsast (a) und den Desorptionsast (b).

Die Verteilungen wurden jeweils mit einem für Kohlenstoff entwickelten Kernel bestimmt (N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores QSDFT)). Im Vergleich weist das Res-Polymer Poren mit einem größeren Mittleren Durchmesser auf. Abgesehen davon ähneln sich die Verteilungen. Vergleichbar mit den Verteilungen im phenolbasierten System ist eine

detaillierte Interpretation aufgrund des verwendeten Kernels nur bedingt aussagekräftig.

Tabelle 5.4 stellt die aus den Isothermen und den Porengrößenverteilungen bestimmten BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser des reinen Res-Polymers im Vergleich zum Phe-Polymer dar. Das Res-Polymer scheint als Matrix für einen Bottom-Up-Ansatz geeignet zu sein. Die hohe Oberfläche kann möglicherweise zur adsorptiven Wärmespeicherung genutzt werden und die Mesoporen sollten für eine gute Zugänglichkeit des eingelagerten Salzes sorgen.

Tabelle 5.4 Ermittelte BET-Oberfläche (S_{BET}), Porenvolumen (V_p) und Porendurchmesser (d_p) des resorcinbasierten Polymers. Porenvolumen und Porendurchmesser wurden mit Hilfe des QSDFT-Kernels für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff bestimmt.

Probe	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p(\text{Ads})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Ads})$ nm	$V_p(\text{Des})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Des})$ nm
Res	654	0.86	6-12	0.86	6.5-11
Phe	435	0.48	3-9	0.48	4-8

5.2.2.2 Resorcinbasierte Komposite (P-C-Res-MgSO₄)

Analog zum phenolbasierten Polymer wurde mit dem resorcinbasierten Polymer und den Hydromagnesitpartikeln ein Kompositmaterial dargestellt. Vorläufersalzpartikel aus Hydromagnesit mit einem Durchmesser von etwa 10 μm wurden mit dem synthetisierten Präpolymer vermischt und das Polymer wurde thermisch vernetzt. Nach der Zersetzung des SDA unter Argon bei 350 °C wurden die Vorläufersalzpartikel mit Hilfe von Schwefelsäure in MgSO₄ transformiert. Die gebildeten Komposite werden als P-C-Res-Salz bezeichnet. Hierbei steht P für «Precursor», C für «Composite», Res für «Resorcin» und das Salz für das jeweils eingelagerte Salz. Auch im Falle des resorcinbasierten Polymers kam es während der thermischen Entfernung des SDA zur Zersetzung von Teilen des Hydromagnesits zu MgO. Im Folgenden soll die Struktur des Kompositmaterials untersucht werden und dessen Eignung für thermochemische Wärmespeicherung besprochen werden.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Das resorcinbasierte System wurde ausgewählt, da die Syntheseroute die Verwendung hochkonzentrierter Präpolymerlösungen ermöglicht. Die hohe Konzentration an Polymer in der Präpolymerlösung soll für eine stabilere Struktur des Kompositmaterials sorgen. Abbildung 5.20 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits mit eingelagertem Vorläufersalz. Die Vorläufersalzpartikel sind von einer kontinuierlichen Trägerstruktur umschlossen, abgesehen von den Partikeln an der Oberfläche, die im Verlauf der Probenpräparation

aufgebrochen sind.

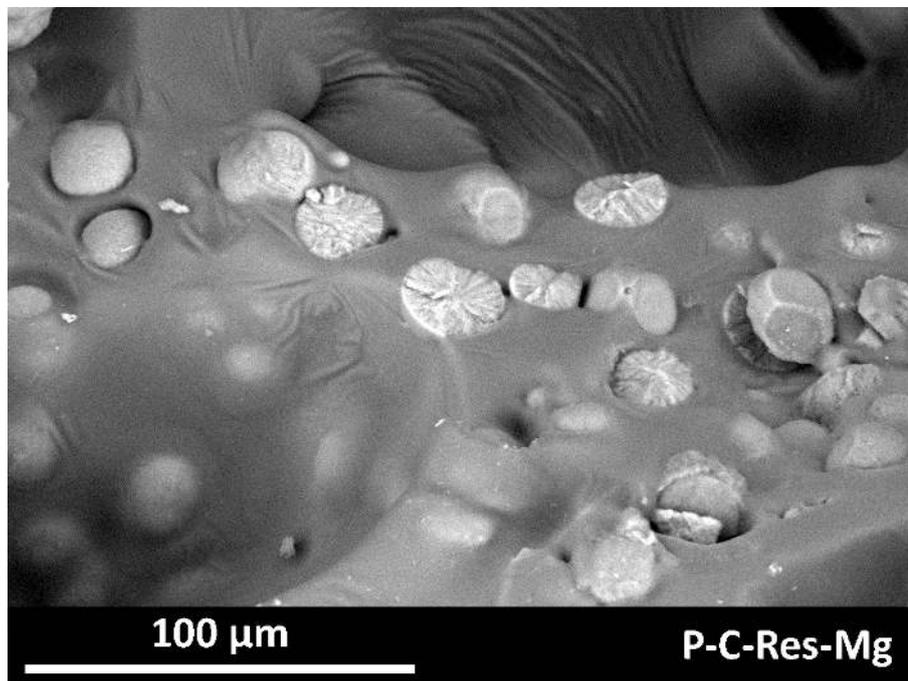


Abbildung 5.20 REM-Aufnahme des Komposits mit eingelagertem Vorläufersalz. Neben vollständig eingeschlossenen Vorläufersalzpartikeln sind aufgebrochene Partikel an der Bruchkante zu erkennen.

Abbildung 5.21 zeigt das Kompositmaterial nach der Transformation.

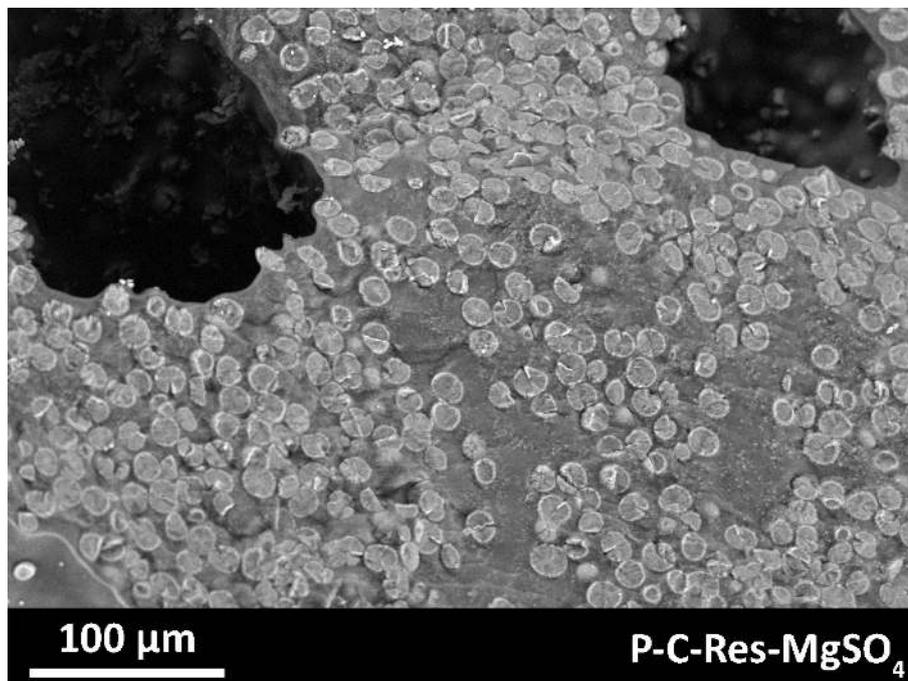


Abbildung 5.21 REM-Aufnahme des Komposits mit eingelagertem MgSO_4 . Dargestellt ist eine Bruchfläche, an der eine Vielzahl aufgebrochener Salzpartikel zu erkennen sind.

Das Komposit wurde mit Schwefelsäure behandelt, um das eingelagerte Hydromagnesit in MgSO_4 zu transformieren. Es ist zu erkennen, dass das Komposit seine makroskopische Struktur beibehält und weiterhin Salzpartikel in der Polymermatrix eingeschlossen sind. Die aufgebrochenen sphärischen Salzpartikel weisen eine helle äußere Schale und einen dunkleren Kern auf. Möglicherweise ist es nicht zur vollständigen Transformation des Salzes gekommen, wobei der Kern der Salzpartikel nicht umgesetzt wurde.

Zur Überprüfung des Transformationsgrades wurden Aufnahmen des Kompositmaterials mit Hilfe der Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) angefertigt. Abbildung 5.22 zeigt eine REM-Aufnahme und eine EDX-Analyse an einer Bruchkante des Komposits. Dargestellt ist die Verteilung von Schwefel innerhalb des Kompositmaterials. Bei vollständiger Umsetzung des Hydromagnesits zum MgSO_4 sollten alle Salzpartikel eine gleichmäßige Schwefelverteilung aufweisen. Es ist klar zu erkennen, dass nur in der Kugelschale Schwefel detektiert werden kann, was dafür spricht, dass die Umsetzung zwar abläuft, allerdings nicht bis in den Kern der einzelnen Vorläufersalzpartikel vordringt. Einerseits kann dies durch mangelnde Diffusion der Schwefelsäure innerhalb des Komposits verursacht werden, andererseits ist es möglich, dass die mit der Transformation verbundene Volumenzunahme des Salzes eine vollständige Umsetzung erschwert, da die Polymermatrix eine Ausdehnung verhindert. Im Falle des Phe-Polymers scheint dies aufgrund des dünnen Polymerfilms, welcher das Salz einschließt, und der vermutlich höheren Flexibilität kein Problem darzustellen.

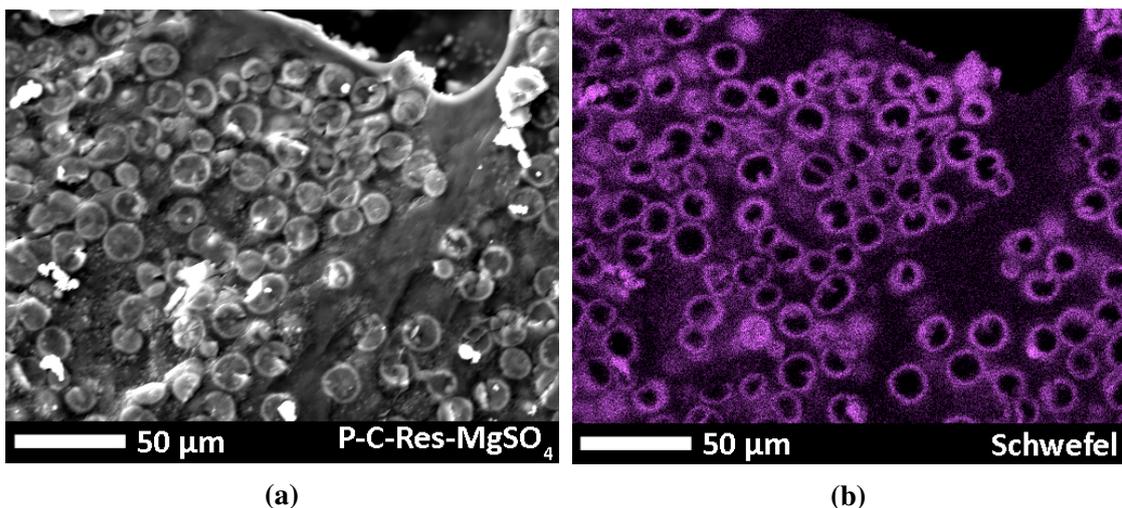


Abbildung 5.22 EDX-Analyse des transformierten Komposits P-C-Res-MgSO₄. a) REM-Aufnahme des Bereichs, der mittels EDX analysiert wurde. b) Verteilung von Schwefel (lila) im untersuchten Bereich.

Röntgenbeugung

Die im EDX gemachte Beobachtung kann teilweise durch Röntgenpulverdiffraktogramme unterstützt werden. Abbildung 5.23 zeigt Diffraktogramme des Komposits vor und nach der Transformation mit Schwefelsäure. Vor der Umsetzung ist neben Reflexen, die dem Hydromagnesit zugeordnet werden können, auch ein Reflex zu sehen, der mit MgO übereinstimmt. Nach der Umsetzung können die Reflexe $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden. Reflexe des Vorläufersalzes Hydromagnesit lassen sich nach der Umsetzung nicht mehr identifizieren. Der beobachtete Reflex bei $43^\circ 2\theta$ kann allerdings nicht klar zugeordnet werden und entspricht möglicherweise dem dominanten Reflex des MgO. Im Falle des phenolbasierten Komposits ist ein derartiger Reflex nicht zu erkennen. In Zusammenhang mit der durchgeführten EDX-Analyse muss geschlossen werden, dass die Umsetzung nicht vollständig abläuft.

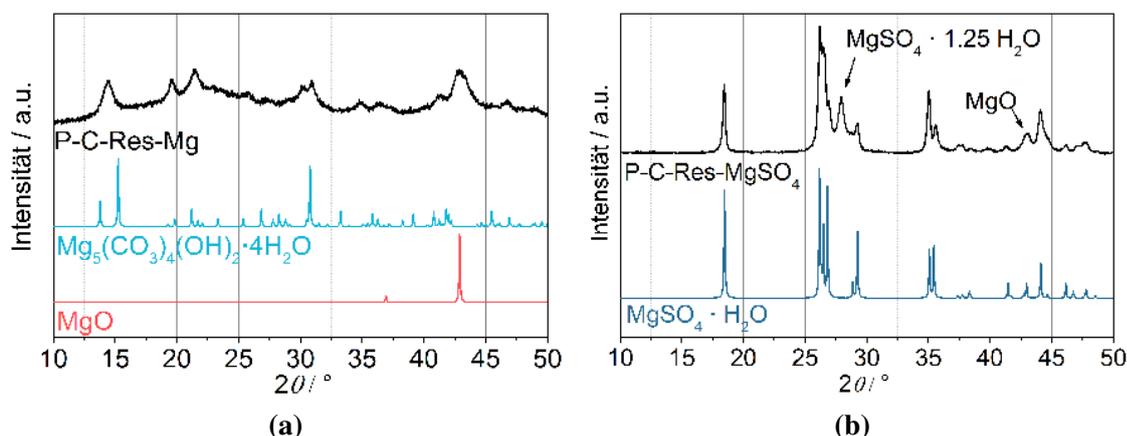


Abbildung 5.23 (a) Röntgenpulverdiffraktogramme des Komposits P-C-Res-Mg und (b) des Komposits P-C-Res-MgSO₄. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O: Nr. 920, MgO: Nr. 52026 und MgSO₄·H₂O: Nr. 68345.

Stickstoffphysisorption

Abbildung 5.24 zeigt die Isothermen des Polymers, des Komposits aus Polymer und Vorläufersalz und das Komposit mit eingelagertem MgSO₄. Analog zum phenolbasierten System muss beachtet werden, dass sowohl die Einlagerung des Vorläufersalzes, als auch dessen Transformation zu einer Gewichtszunahme durch unporöse Masse führt und daher Auswirkungen auf die massenbezogenen Messwerte hat. Für das Komposit aus Vorläufersalz und Polymer ist weiterhin eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast zu erkennen, allerdings ist das adsorbierte Volumen stark reduziert. Die Isothermen für das Kompositmaterial mit eingelagertem Aktivsalz deuten auf ein unporöses Komposit hin.

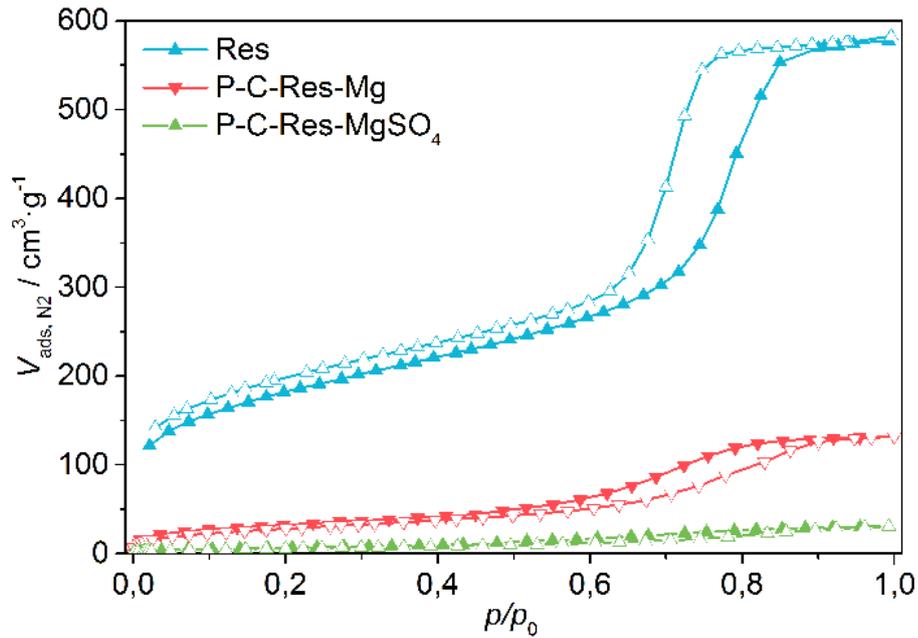


Abbildung 5.24 Isothermen der Stickstoffphysorption des resorcinbasierten Polymers und der Komposite bei 77 K. Die Adsorptionsäste sind mit vollen Symbolen, die Desorptionsäste mit leeren Symbolen gekennzeichnet.

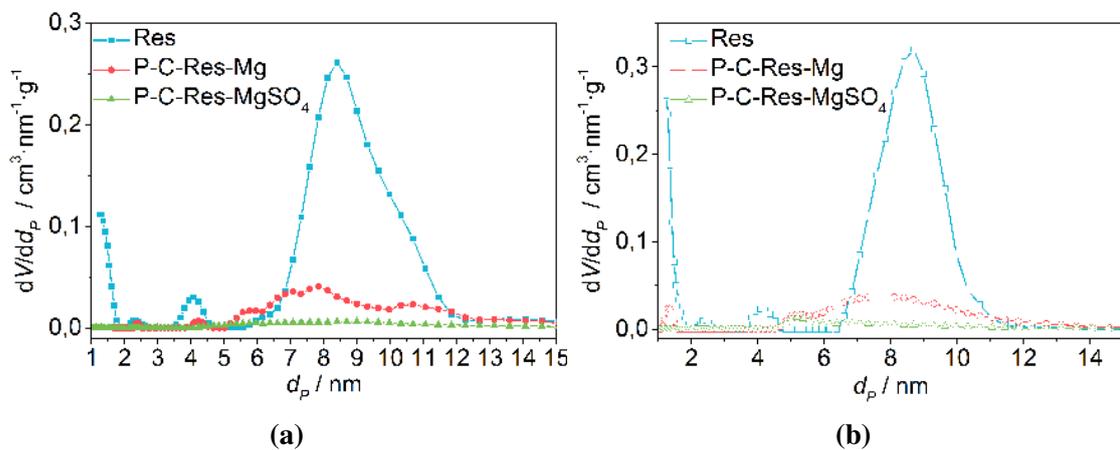


Abbildung 5.25 Porengrößenverteilung des resorcinbasierten Polymers, des Komposites P-C-Res-Mg und des Komposites P-C-Res-MgSO₄ basierend auf dem QSDFT-Kernel für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff für den Adsorptionsast (a) und den Desorptionsast (b).

Die Interpretation der in Abbildung 5.25 gezeigten Porengrößenverteilungen kann wie in vorausgegangenen Abschnitten nicht detailliert durchgeführt werden. Die Verteilungen wurden der Vergleichbarkeit halber mit einem Kernel für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff bestimmt. (N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores QSDFT)). Während für das Komposit aus Vorläufersalz und Polymer noch Poren im ursprünglichen Porenbereich der reinen Polymers zu erkennen sind, muss das Komposit aus Aktivsalz und

Polymer als unporös angesehen werden. Es ist denkbar, dass es während der Transformation des Vorläufersalzes durch die Volumenzunahme zum Verstopfen der Mesoporen kommt.

In Tabelle 5.5 sind die aus der Isotherme und den Porengrößenverteilungen erhaltenen BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche durch den Zusatz des Vorläufersalzes abnimmt. Wird angenommen, dass das Vorläufersalz während der Kompositsynthese keinen Gewichtsverlust erfährt und unporös ist, kann eine theoretische Oberfläche des Polymers im Komposit berechnet werden. Für die Berechnung wurde der Vorläufersalzanteil von 67 Gew.-% verwendet. Die berechnete Oberfläche für P-C-Res-Mg liegt deutlich oberhalb der experimentell bestimmten. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Vorläufersalz einen negativen Einfluss auf den Porenbildungsmechanismus ausübt und das Polymer im Kompositmaterial eine geringere Oberfläche aufweist als das reine Polymer. Trotz der höheren Oberfläche des reinen Res-Polymers im Vergleich zum Phe-Polymer, weist das Komposit aus resorcinbasiertem Polymer und Vorläufersalz eine überproportional geringere Oberfläche auf, als das Komposit aus phenolbasiertem Polymer und Vorläufersalz. Die Oberfläche des Res-Polymers wird durch den Zusatz des Vorläufersalzes stark reduziert. Es ist denkbar, dass die Zugänglichkeit des Vorläufersalzes innerhalb des Res-Polymers im Vergleich zum Phe-Polymer schlechter ist. Das könnte ein Grund für die unvollständige Transformation sein.

Tabelle 5.5 Ermittelte BET-Oberflächen (S_{BET}), Porenvolumen (V_p) und Porendurchmesser (d_p) des resorcinbasierten Polymers, des Komposits mit Vorläufersalz und des transformierten Komposits. $S_{BET}(\text{theo.})$ gibt die theoretische Probenoberfläche der Materialien an, die sich aus der Gewichtszunahme ergeben, wenn angenommen wird, dass das Vorläufersalz unporös ist. Porenvolumen und Porendurchmesser wurden mit Hilfe des QSDFT-Kernels für schlitzförmige und zylindrische Poren in Kohlenstoff bestimmt.

Probe	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{BET}(\text{theo.})$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p(\text{Ads})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Ads})$ nm	$V_p(\text{Des})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_p(\text{Des})$ nm
Res	654	654	0.86	6-12	0.86	6.5-11
P-C-Res-Mg	105	216	0.20	5-12	0.20	4.5-12
P-C-Res-MgSO ₄	-	163	-	-	-	-
Phe	435	435	0.48	3-9	0.48	4-8
P-C-Phe-Mg	220	152	0.34	3-15	0.34	4-15
P-C-Phe-MgSO ₄	43	118	0.12	6-15	0.12	5-15

Kalorimetrie

Abbildung 5.26 zeigt die im Kalorimeter aufgezeichneten Wärmeflüsse der Komposite P-C-Res-MgSO₄ und P-C-Phe-MgSO₄ im Verlauf der Hydratation bei 81 %r.h. Der

Kurvenverlauf beider Proben ähnelt sich, wobei der initiale Wärmefluss der Probe mit phenolbasiertem Polymer stärker ausgeprägt ist. Zu Beginn der Messung kommt es bei beiden Proben zu einem hohen Wärmefluss, der schnell abnimmt. Die kurzzeitig auftretende starke Wärmefreisetzung ist vermutlich auf die Adsorption von Wasser an der Polymer- und Salzoberfläche zurückzuführen. Das phenolbasierte Polymer scheint eine höhere zugängliche Oberfläche aufzuweisen. Im weiteren Verlauf setzt die Hydratation des eingelagerten MgSO_4 ein, bis nach etwa 30 Stunden kein nennenswerter Wärmefluss mehr aufgezeichnet wird.

Das Kompositmaterial P-C-Res- MgSO_4 zeigt eine vergleichbare Speicherkapazität wie das phenolbasierte Komposit. Dies ist überraschend, da sowohl die EDX-Analyse als auch das Röntgenpulverdiffraktogramm darauf hindeuten, dass die Umsetzung zum MgSO_4 nicht vollständig abgelaufen ist. Bei der Interpretation muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Umsetzung des Vorläufersalzes mit einer Gewichtszunahme des Materials einhergeht. Durch die Umsetzung des Vorläufersalzes in das Aktivsalz steigt zwar die absolute Speicherkapazität des Komposits, gleichzeitig kommt es allerdings zu einer Gewichtszunahme. Diese Gewichtszunahme kompensiert die zusätzliche Speicherkapazität mindestens teilweise.

Es ist zu erwarten, dass sich die Umsetzung des Vorläufersalzes in das Aktivsalz stark auf die volumetrische Speicherdichte auswirkt, da diese nicht mit einer Volumenänderung der Materialschüttung einhergeht und zusätzliche Speicherkapazität nicht kompensiert wird. Verdeutlicht wird dieser Effekt bei der Untersuchung des phenolbasierten Komposits und der extrahierten Matrix in Tabelle 5.3 auf Seite 89. Trotz der vollständigen Extraktion des Aktivsalzes weist die Matrix noch knapp 80 % der gravimetrischen Speicherkapazität des Komposits auf. Der Verlust der Speicherkapazität des Aktivsalzes wird hier durch die Gewichtsabnahme bei der Extraktion des Aktivsalzes kompensiert, sodass die Speicherdichte nahezu konstant bleibt. Auch in diesem Falle würde sich die Veränderung vor allem in der volumetrischen Speicherdichte widerspiegeln. Aufgrund der inhomogenen makroskopischen Struktur des Materials ist die Bestimmung von Schüttdichten nicht verlässlich durchführbar und volumetrische Speicherdichten können nicht angegeben werden.

Bedingt durch die unvollständige Transformation des Vorläufersalzes kann dessen Rückstand nicht extrahiert werden und es kann keine salzfreie Matrix erhalten und untersucht werden.

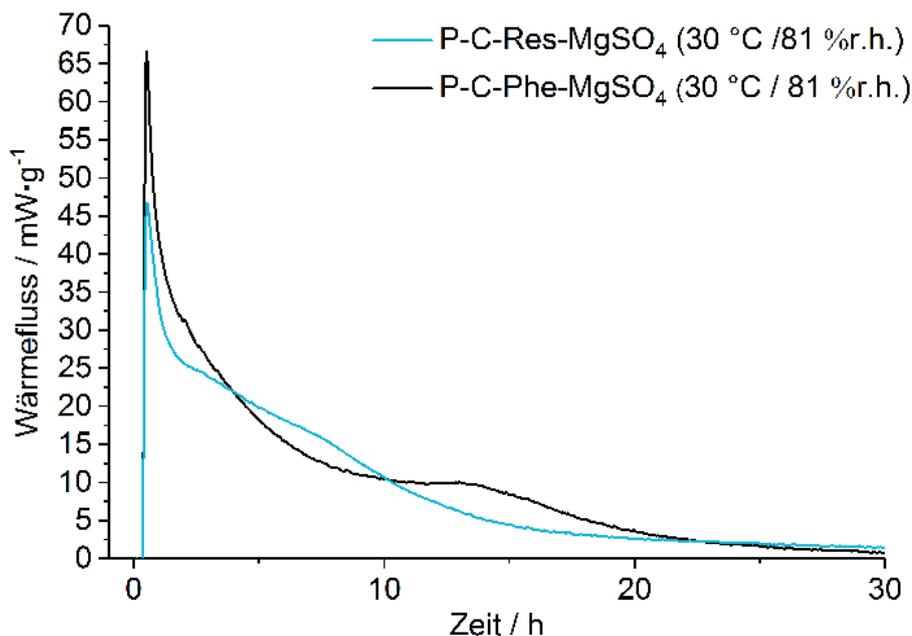


Abbildung 5.26 Kalorimetrische Untersuchung des Kompositmaterials P-C-Res-MgSO₄ bei 30 °C, 81 %r.h. und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Messung des Komposits P-C-Phe-MgSO₄ erneut abgebildet. Dargestellt ist der Wärmefluss in Abhängigkeit zur Zeit während der Hydratation des Kompositmaterials.

In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Messung unter den verwendeten Bedingungen dargestellt. Zum Vergleich sind erneut die Ergebnisse der Probe P-C-Phe-MgSO₄ aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich die bestimmten Speicherdichten, trotz leicht unterschiedlichem Verlauf der Wärmefreisetzung, stark ähneln.

Tabelle 5.6 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits P-C-Res-MgSO₄ und P-C-Phe-MgSO₄ bei 30 °C und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Die Probenmasse bezieht sich auf die Masse der hydratisierten Probe. Auf dieser Probenmasse basiert auch die gravimetrische Speicherkapazität. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

Probe	rel. Feuchte %	Probenmasse mg	Wärme kJ	Speicherkapazität kJ · g ⁻¹
P-C-Res-MgSO ₄	81	315	0.34	1.08
P-C-Phe-MgSO ₄	81	296	0.32	1.10

Bewertung

Die Bottom-Up-Synthese eines Komposits aus MgSO₄ und einer resorcinbasierten Trägerstruktur konnte eingeschränkt durchgeführt werden. Die verwendete Syntheseroute ermöglicht die Darstellung von Kompositen mit höherem Polymeranteil, REM-Aufnahmen und EDX-Analysen sowie Röntgenpulverdiffraktogramme deuten allerdings darauf hin,

dass die Umsetzung des Vorläufersalzes zum MgSO_4 nicht vollständig abläuft. Ausgehend davon muss geschlossen werden, dass die Verwendung des resorcinbasierten Polymers zur unvollständigen Transformation des eingelagerten Vorläufersalzes führt. Dies kann mit einem, durch das Vorläufersalz hervorgerufenen, gestörten Porenbildungsprozess des Polymers begründet sein. Außerdem ist es denkbar, dass die Umsetzung des Vorläufersalzes durch lange Diffusionswege innerhalb des Polymers behindert wird. Möglicherweise kommt es im Verlauf der Transformation zum Aktivsalz zur Verstopfung von Poren, die zur Umsetzung des Vorläufersalzes notwendig sind. Das würde die unporöse Struktur des Komposits mit eingelagertem Aktivsalz begründen. Die Herstellung größerer Probenmengen ist zur im Vergleich mit dem phenolbasierten Polymer einfacher, geht aber weiterhin mit einer energieintensiven Synthese einher. Das erhaltene Komposit weist eine vergleichbare Speicherkapazität auf, wie das phenolbasierte System, da sich die Auswirkung der unvollständigen Umsetzung nur bedingt in der gravimetrischen Speicherkapazität zeigen. Die zu erwartenden volumetrischen Speicherdichten werden allerdings wesentlich beeinflusst, da sich das Gesamtvolumen des Kompositmaterials durch die Transformation nicht verändert, während die absolute Speicherkapazität durch die Umsetzung zunimmt. Auch der resorcinbasierte Ansatz wurde nicht weiter verfolgt, da keine kosteneffiziente Synthese des Materials mit hoher Speicherdichte in Materialschüttungen absehbar ist.

Die beiden untersuchten hydroxybenzolbasierten Syntheserouten liefern Kompositmaterialien mit eingelagertem Aktivsalz, allerdings weisen beide Systeme unterschiedliche Probleme auf, die eine praktische Anwendung erschweren. Außerdem benötigen beide Systeme energieintensive Syntheseschritte für die Zersetzung des SDA und sind mehrstufig. Die verwendeten Routen lassen sich nur bedingt aufskalieren und eignen sich daher nicht für die Synthese großer Mengen an Kompositmaterial. Problematisch ist beispielsweise die homogene Trocknung und Temperaturbehandlung der Präpolymere bei großen Probenmengen. Außerdem beruhen beide Syntheserouten auf der Verwendung eines kostenintensiven SDA zur Porengeneration, was einen negativen Einfluss auf die Materialkosten hat. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass die Verwendung von Vorläufersalzen für die Bottom-Up-Synthese von thermochemisch aktiven Kompositen möglich ist. Die Synthese soll daher im Hinblick auf die Trägerstruktur optimiert werden. Idealerweise sollte eine Syntheseroute mit geringem Energieaufwand in wenigen Schritten zu einem gut strukturierbaren Kompositmaterial führen, welches hohe Speicherdichten aufweist. Wünschenswert ist die Vermeidung hoher Synthesetemperaturen oder schlecht skalierbarer Syntheseschritte wie beispielsweise das oberflächenabhängige, langsame Verdampfen eines Lösungsmittel im EISA-Prozess.

5.3 Alginatbasierte Systeme

Eine mögliche Alternative für die hydroxybenzolbasierten Komposite ist die Verwendung von Alginat als Ausgangsmaterial für die Trägerstruktur. Die Synthese kann in wässriger Lösung durchgeführt werden, erfordert keine energieintensiven Syntheseschritte und lässt sich hervorragend aufskalieren. Vorteilhaft ist außerdem, dass die Kompositmaterialien durch geeignete Synthesebedingungen in Form und Größe so erhalten werden können, dass sich hohe, gut reproduzierbare Schüttdichten ergeben, die bei geeigneter Speicherkapazität mit hohen Speicherdichten einhergehen.

Die Synthese alginatbasierter Systeme zur thermochemischen Wärmespeicherung beruht auf der ionotropen Gelierung von Alginaten in Gegenwart geeigneter Kationen (vergleiche Abschnitt 2.3.2.2 auf Seite 43). Wird eine Alginatlösung tropfenweise in eine Lösung gegeben, die entsprechende Kationen enthält (Geliersalzlösung), bilden sich bei geeigneter Konzentration beider Lösungen sphärische Hydrogelkugeln aus. Die makroskopische Strukturierung der Hydrogelkugeln kann durch passende Trocknungsbedingungen beibehalten und so ein Polymer/Salz-Kompositgranulat dargestellt werden. Die Größe der Granulatkugeln hängt hierbei von der Konzentration der verwendeten Lösungen und von der Tropfengröße ab und kann zwischen etwa 0.5 mm und 5 mm flexibel variiert werden. Ein herausragender Vorteil dieser Methode ist, dass ohne zusätzliche Syntheseschritte, wie etwa dem nachträglichen pelletieren, ein Granulat mit flexibler Kugelgröße dargestellt werden kann. Zur Anwendung in durchströmten Schüttungen ist die Verwendung eines solchen makroskopisch strukturierten Materials notwendig, um den Druckverlust durch die Schüttung gering zu halten und gleichzeitig eine homogene Durchströmung zu gewährleisten. Die Eigenschaften der gebildeten Hydrogele und der daraus resultierenden Trägerstrukturen hängen von unterschiedlichen Faktoren ab und sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

(a) Der **Aufbau des verwendeten Alginats** hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des gebildeten Hydrogels. Je nach Abfolge von M- und G-Blöcken kommt es zu starker oder weniger starker Vernetzung durch die ionotrope Gelierung (Kapitel 2.3.2.2 auf Seite 43). Alginat werden größtenteils durch Extraktion aus natürlichen Quellen, wie Braunalgen gewonnen und weisen je nach Herkunft und Art der Algen unterschiedliche Strukturen auf. Eine Vielzahl an Alginaten ist kommerziell erhältlich, was eine systematische Untersuchung extrem umfangreich machen würde. Der Einfluss des verwendeten Alginats auf das resultierende Hydrogel ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Untersuchungen zum Einfluss der Alginatstruktur auf die Hydrogeleigenschaften finden sich in der Literatur.^[127]

(b) Je höher die **Konzentration der verwendeten Alginatlösung** eingestellt wird, desto viskoser ist die Lösung. Die Erzeugung homogener Tropfen aus der Alginatlösung wird mit zunehmender Viskosität schwieriger, da die Förderung der Lösung durch ein Pumpensystem zunehmend kompliziert wird. Bei Alginatkonzentrationen oberhalb von 2 Gew.-% bilden die geformten Tropfen beim Eintritt in die Gelierlösung keine Kugeln aus, sondern verbleiben aufgrund der hohen Viskosität und der schnellen Gelierung in einer Tropfenform. Je geringer die Konzentration der verwendeten Alginatlösung, desto höher ist der Wasseranteil im Hydrogel und desto instabiler ist die nach der Trocknung erhaltene Trägerstruktur. Die genannten Randbedingungen definieren einen Arbeitsbereich für die Konzentration der Alginatlösung. Im Folgenden werden 2 Gew.-%-ige wässrige Alginatlösungen verwendet, da diese Konzentration einen idealen Kompromiss zwischen Verarbeitbarkeit der Lösung und Stabilität des resultierenden Trägermaterials liefert.

(c) Das **Geliersalz** hat einen Einfluss auf das Gelierverhalten und auf die Eigenschaften des resultierenden Komposits. Hierbei sollte sowohl das Kation als auch das Anion berücksichtigt werden. Beispielsweise eignen sich sowohl CaCl_2 als auch Calciumlactat aufgrund des Calciumkations hervorragend zur Gelierung von Alginatlösungen, zeigen dabei allerdings unterschiedliche Eigenschaften. Nach der Trocknung des Hydrogels verbleiben Reste des Geliersalzes im Komposit und können dessen Eigenschaften z.B. in Bezug auf thermochemische Wärmespeicherung beeinflussen. CaCl_2 , kann im Gegensatz zu Calciumlactat, durch reversible Hydratation als Wärmespeichersalz eingesetzt werden und kann daher neben der Funktion als Geliersalz direkt als thermochemisch aktives Salz (Aktivsalz) zur Wärmespeicherung maßgeblich beitragen. Analog kann SrCl_2 als Geliersalz und gleichzeitig als Aktivsalz eingesetzt werden. Salze, welche durch ionotrope Gelierung instabile Hydrogele bilden, die nicht getrocknet werden können, wie etwa MgCl_2 , sollen im Folgenden nicht als Geliersalze behandelt werden, da keine verwendbares Kompositgranulate erhalten werden können.

(d) **Die Konzentration des Geliersalzes** beeinflusst die Vernetzung des Hydrogels. Mit zunehmender Geliersalzkonzentration steigt der Vernetzungsgrad innerhalb des Hydrogels, wodurch dessen Stabilität zunimmt. Durch Diffusion aus der Geliersalzlösung in das entstehende Hydrogel steigt auch die Konzentration des Geliersalzes innerhalb des Hydrogels und damit innerhalb des nach der Trocknung gebildeten Komposits. Die Größe der Hydrogelkugeln, die gebildet werden, unterliegt ebenfalls dem Einfluss der Geliersalzkonzentration, da es durch den starken Gradienten der Ionenkonzentration zwischen wässriger Alginatlösung und Geliersalzlösung zu einer Diffusion von Wasser

aus dem Hydrogel in die Geliertsalzlösung kommt, in dessen Folge das Hydrogel schrumpft.

Die Synthese von alginatbasierten Kompositen kann auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt werden (Abbildung 5.27).

Einerseits kann das Salz, das für die ionotrope Gelierung verwendet wird, durch den Trocknungsprozess gefällt werden, sodass ein Polymer/Salz-Komposit entsteht (Kapitel 5.3.1 auf Seite 107). Wird ein Aktivsalz als Geliertsalz verwendet, können auf diesem Weg thermochemisch aktive Komposite erhalten werden.

Andererseits können prästrukturierte Vorläufersalzpartikel als zusätzlicher Bestandteil in die Synthese eingebracht werden. Dieses Vorgehen ermöglicht, entsprechend der hydroxybenzolbasierten Synthese, das Einbringen von wasserunlöslichen Salzen, die in einem nachgeschalteten Reaktionsschritt in Aktivsalze umgewandelt werden können (Kapitel 5.3.2 auf Seite 142). So kann Einfluss auf die Größe der Aktivsalzpartikel genommen werden und es können Aktivsalze verwendet werden, die keine stabilen Hydrogele mit dem Alginat bilden.

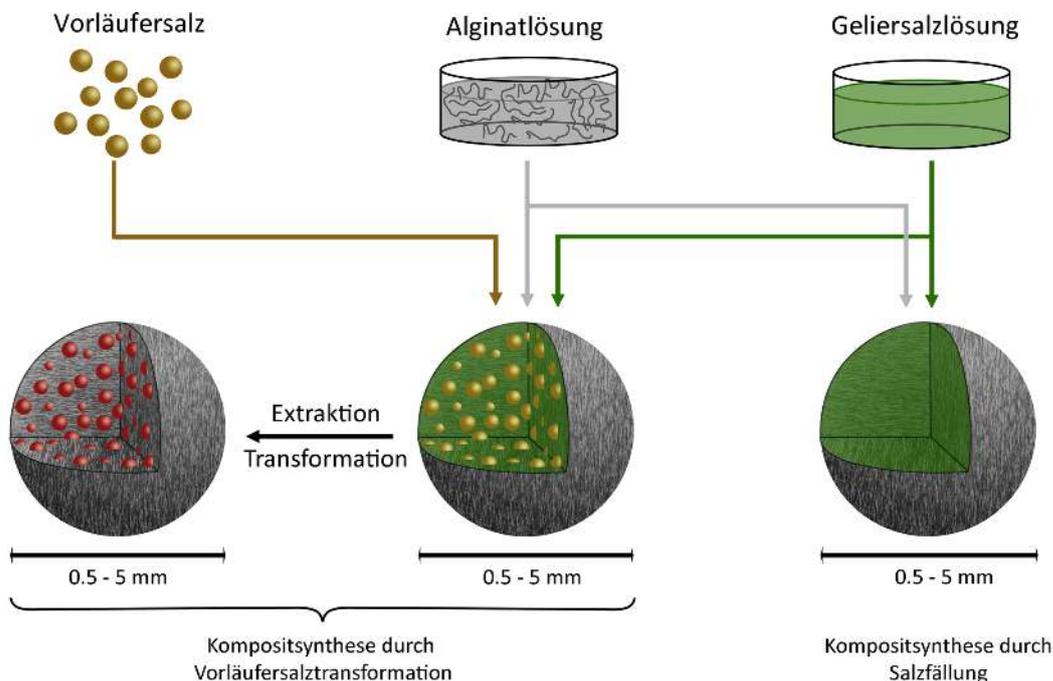


Abbildung 5.27 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Routen zur Synthese von Polymer/Salz-Kompositen für die thermochemische Wärmespeicherung. Links dargestellt ist das Komposit, das unter Verwendung eines Vorläufersalzes dargestellt wird. Das Vorläufersalz wird in der Alginatlösung suspendiert und die resultierende Suspension tropfenweise der Geliertsalzlösung zugegeben. Rechts dargestellt ist das Komposit welches aus der tropfenweise Zugabe einer Alginatlösung zu einer Geliertsalzlösung resultiert.

Im Folgenden werden die beiden Syntheserouten und die Analytik der resultierenden Materialien ausführlich beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Neben den analytischen Methoden, die für die hydroxybenzolbasierten Komposite beschrieben wurden, wie etwa die Kalorimetrie, werden weitere Untersuchungen durchgeführt. Es muss beachtet werden, dass die alginatbasierte Trägerstruktur ohne eingelagertes Salz keine Makro-, Meso- oder Mikroporosität aufweist und daher, anders als herkömmliche Trägerstrukturen wie Zeolithe oder poröse Polymere, nicht aktiv am Prozess der Wärmespeicherung teilnimmt. In Bezug auf die Stickstoffphysisorption ist die reine Matrix unporös.

Der Salzgehalt des Komposits wurde mit Hilfe von ICP-OES (induktiv gekoppeltem Plasma und optischer Emissionsspektroskopie) analysiert. Das Komposit wurde gemörsert und mit Wasser extrahiert. Die wasserlöslichen Bestandteile, wie die Aktivsalze, gehen dabei vollständig in Lösung und ihre Konzentration kann ermittelt werden. Aus Probenmasse, Lösungsmittelvolumen und analysierter Ionenkonzentration kann anschließend der Salzgehalt im Komposit berechnet werden.

Die Analyse der Makroporosität wurde durch Quecksilberporosimetrie unterstützt, um weitere Informationen zur Größe der Poren zu erhalten. Einerseits sind Makroporen für einen schnellen Gastransport innerhalb der einzelnen Kompositkugeln verantwortlich, andererseits können größere Poren möglicherweise eine Volumenzunahme durch die Hydratation der Salzpartikel abfangen, ohne dass die Trägerstruktur kollabiert.

Das Dehydratationsverhalten der eingelagerten Salze wurde durch die TGA-DTA in Kombination mit P-XRD untersucht. Das Dehydratationsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gibt Aufschluss über die Vorgänge, die während der Beladung des Materials mit Wärme ablaufen. Das vollständig hydratisierte Material wurde einem definierten Temperaturprogramm unterworfen, während die Massenänderung aufgezeichnet und Wärmeströme qualitativ ermittelt wurden. Analog wurde das Material in einer Reaktionskammer aufgeheizt, während bei definierten Temperaturen Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen wurden, um die jeweils vorliegenden Salzspezies identifizieren zu können.

Weiter wurden Untersuchungen des Hydratationsverhaltens durch die Aufnahme von Wasserdampfsorptionsisothermen vorgenommen. Das Hydratationsverhalten gibt Aufschluss über die während der Wärmefreisetzung ablaufenden Prozesse. Die für eine vollständige Hydratation notwendigen Wasserdampfdrücke bzw. relativen Feuchten können experimentell bestimmt und unterschiedliche Hydratationsstufen können abhängig von der

Luftfeuchte identifiziert werden.

Außerdem wurde der Einfluss wiederholter Hydratation und Dehydratation des Salzes innerhalb der Trägerstruktur untersucht. Die Veränderung der Eigenschaften im Verlauf der Zyklisierung ist für die Lebensdauer des Kompositmaterials entscheidend. Die Materialien wurden unter definierten Bedingungen mehrfach zyklisiert und anschließend erneut kalorimetrisch untersucht.

Zum Besseren Verständnis der folgenden Abschnitte werden die hier verwendeten Definitionen der Salzspezies erneut aufgeführt:

Vorläufersalz: Ein in Wasser nicht lösliches Salz, welches in einem späteren Syntheseschritt in ein Aktivsalz umgewandelt werden kann.

Aktivsalz: Ein Salz, welches durch reversible Hydratation und Dehydratation zur thermochemischen Wärmespeicherung eingesetzt werden kann.

Geliersalz: Ein Salz, welches aufgrund seiner Kationen zur Gelbildung mit Alginatlösungen eingesetzt werden kann.

Salze wie CaCl_2 und SrCl_2 sind sowohl Geliersalze als auch Aktivsalze. Calciumlactat ist ein Geliersalz, allerdings kein Aktivsalz. MgSO_4 und MgCl_2 sind Aktivsalze, aber keine Geliersalze.

5.3.1 Kompositsynthese durch Salzfallung

Die Bottom-Up-Synthese von Polymer/Salz-Kompositen durch Salzfallung erfolgte durch die tropfenweise Zugabe einer Alginatlösung zu einer Geliertsalzlösung (Abbildung 5.28). Das entstandene Hydrogel wurde bei 140 °C getrocknet, um ein stabiles Kompositmaterial zu erhalten. Durch das Verdampfen des Wassers überschreitet das Geliertsalz sein Löslichkeitsprodukt und fällt innerhalb der aus dem Hydrogel resultierenden Trägerstruktur aus. Ist das Geliertsalz ein Aktivsalz, ergibt sich ein Komposit, welches als thermochemischer Wärmespeicher eingesetzt werden kann.

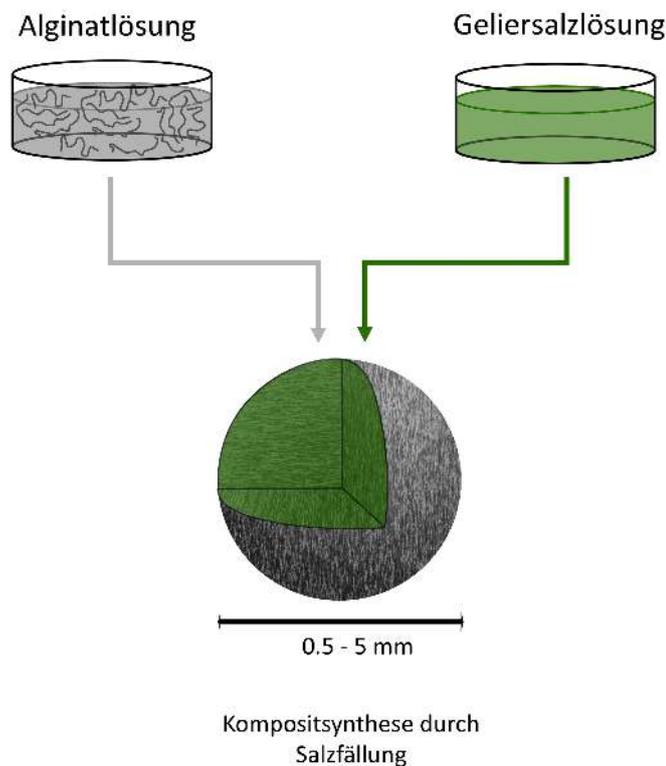


Abbildung 5.28 Schematische Darstellung der Synthese thermochemisch aktiver Komposite durch die Fällung des Geliertsalzes innerhalb der alginatbasierten Trägerstruktur.

Die Wahl des Geliertsalzes, welches im Verlauf der Synthese als Aktivsalz in die Trägerstruktur eingebaut wird, hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Komposit. Wie in Abschnitt 2.2 auf Seite 9 beschrieben, unterscheiden sich die thermochemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Salzhydrate und bestimmen so die Einsatzbedingungen für die synthetisierten Komposite. Als Geliertsalze, die gleichzeitig aktiv an der thermochemischen Wärmespeicherung teilnehmen können, kommen CaCl_2 und SrCl_2 in Frage. Beide Salze weisen eine hohe Wasserlöslichkeit auf und ermöglichen eine Gelierung von Alginatlösung zu stabilen Hydrogelen, die getrocknet werden können.

Im Folgenden werden Komposite bestehend aus einer alginatbasierten Matrix und jeweils einem der beiden Salze genauer untersucht. Die Komposite werden als C-Salz bezeichnet. Hierbei steht C für «Composite» und Salz für das jeweils eingesetzte Salz. Die Konzentration der Geliertsalzlösung hat einen direkten Einfluss auf den Salzanteil im Komposit und somit auf die Wärmespeichereigenschaften. Als Minimalkonzentration soll die Konzentration ermittelt werden, welche zur Ausbildung von Hydrogelen führt, die getrocknet werden können, um stabile Polymer/Salz-Komposite darzustellen. Als stabil wird hierbei definiert, dass ein kugelförmiges Granulat erhalten werden kann. Die maximale Konzentration ist durch die Wasserlöslichkeit des Salzes bei Raumtemperatur definiert. Synthesen bei erhöhter Temperatur und damit höherer Konzentration der Geliertsalzlösung sind zwar möglich, sollen hier aber nicht behandelt werden.

Die Löslichkeit von CaCl_2 bei Raumtemperatur beträgt $6.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und von SrCl_2 $5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.3.1.1 Calciumchlorid (C-CaCl₂)

Im Folgenden soll die auf einer Salzfällung beruhende Syntheseroute für ein Kompositmaterial aus CaCl₂ und einer alginatbasierten Trägerstruktur behandelt werden. Eingangs soll analysiert werden, welche Konzentrationen der Salzlösung für eine erfolgreiche Synthese nutzbar sind.

Abbildung 5.29 zeigt Fotos der Hydrogele und der daraus resultierenden Komposite, die mit unterschiedlichen CaCl₂-Geliertsalzkonzentrationen synthetisiert wurden. In der oberen Zeile sind die jeweils dargestellten Hydrogele nach der Gelierung und unten die nach der Trocknung bei 140 °C vorliegenden Komposite dargestellt. Die orange bis braune Färbung der Komposite nach der Trocknung, resultiert, vergleichbar dem Karamellisieren von Saccharose, aus der Kondensationsreaktion der Polysacchariden unter Freisetzung von Wasser.^[154] Unterschiedliche, während der Zersetzung auftretende Reaktionsprodukte sorgen für die zunehmende Braunfärbung.

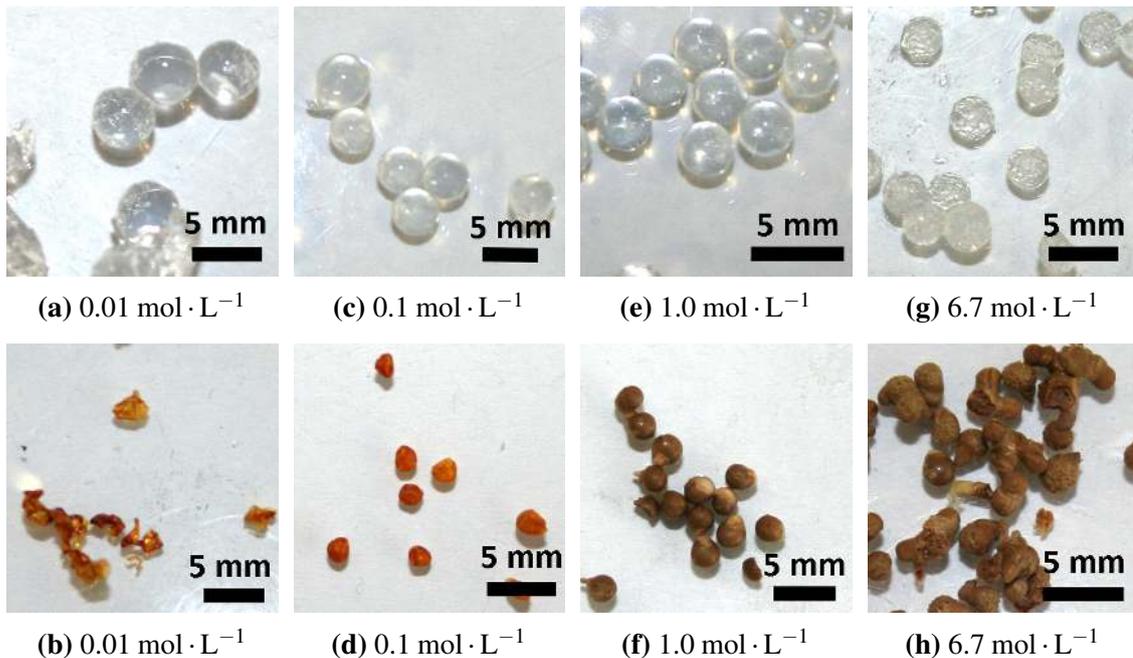


Abbildung 5.29 Fotos der Hydrogelkugeln und der daraus resultierenden getrockneten Komposite in Abhängigkeit von der Konzentration der CaCl₂-Geliertsalzlösung. (a), (c), (e) und (g) stellen die gebildeten Hydrogele dar, (b), (d), (f) und (h) die aus der Trocknung bei 140 °C resultierenden Komposite.

Es ist möglich, mit Geliertsalzkonzentrationen von nur 0.01 mol · L⁻¹ Hydrogelkugeln herzustellen, die allerdings beim Trocknen zusammenschrumpfen und anschließend als eingefallene Schalen vorliegen. Dies lässt darauf schließen, dass lediglich die äußere Hülle der Kugel geliert wurde und sich im Kern der Kugel hauptsächlich Wasser befindet. Diese

Hydrogelkugeln weisen im Vergleich den größten Durchmesser auf. Ab Konzentrationen von $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lassen sich Hydrogelkugeln darstellen, die auch nach der Trocknung als kugelförmiges Granulat vorliegen. Mit zunehmender Konzentration werden die Hydrogelkugeln geringfügig kleiner, während die Durchmesser der nach der Trocknung vorliegenden Kompositkugeln ansteigen. Die verringerte Größe der Hydrogelkugeln kann durch die konzentrationsbedingte Diffusion von Wasser aus dem Hydrogel in die Gelierlösung erklärt werden, die mit der Diffusion von Ionen aus der Gelierlösung in das Hydrogel einher geht (Abbildung 5.30).

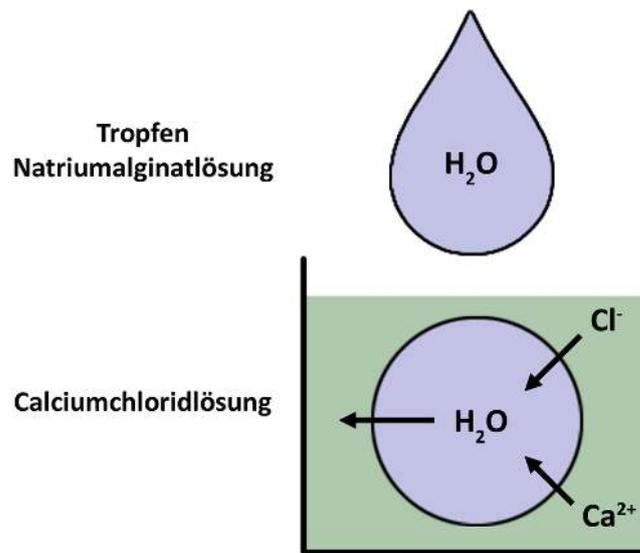


Abbildung 5.30 Schematische Darstellung der Diffusion nach dem Eintritt des Tropfens der Natriumalginatlösung in die Geliersalzlösung.

Gleichzeitig sorgt die zunehmende Salzkonzentration für eine Erniedrigung des Wasserdampfdrucks und damit für eine verzögerte Trocknung des Komposits. Bei hoher Salzkonzentration verdampft das Wasser erst zu einem Zeitpunkt, zu dem die Trägerstruktur ausreichend Stabilität aufweist, sodass sie nicht kollabiert bzw. schrumpft. Die bei der Verdampfung des Wasser zurückbleibenden Hohlräume sorgen für eine makroporöse Struktur. Bei einer Konzentration von $6.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bilden sich Hydrogelkugeln mit inhomogener Oberfläche. Dies ist vermutlich mit der starken Vernetzung des Hydrogels und der damit einhergehenden verringerten Flexibilität zu erklären. Das resultierende, getrocknete Komposit weist eine schaumartige Struktur auf. Durch das Waschen der Hydrogelkugeln mit Wasser im Anschluss an die Synthese ist es dennoch möglich das Kompositmaterial mit Geliersalzkonzentrationen von $6.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ als sphärische Partikel zu erhalten.

Für die Anwendung als thermochemisches Speichermaterial ist eine hohe Porosität des Komposits kombiniert mit einem hohen Salzanteil wünschenswert. Daher eignet sich die Verwendung hoch konzentrierter Geliertsalzlösungen. Für C-CaCl₂, das mit 6.7 mol · L⁻¹ Geliertsalzlösung hergestellt wurde, ergibt sich ein Salzgehalt zwischen 70 Gew.-% und 78 Gew.-% bezogen auf das vollständig dehydratisierte Komposit. Abhängig von der Verweilzeit in der Geliertsalzlösung und dem anschließenden Spülen mit Wasser kann der Anteil in den angegebenen Grenzen variieren.

Im Folgenden werden für die dargestellte Analytik Kompositmaterialien genutzt, die unter Verwendung einer Geliertsalzlösung mit einer Konzentration von 6.7 mol · L⁻¹ hergestellt wurden.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen REM-Aufnahmen des Komposits C-CaCl₂, welches mit 6.7 mol · L⁻¹ CaCl₂-Geliertsalzlösung dargestellt und bei 140 °C getrocknet wurde. Es ist eine makroporöse Struktur mit Poren zwischen etwa 1 Mikrometer und 20 Mikrometern zu erkennen. Die Poren resultieren aus der während der Trocknung ablaufenden Verdampfung des Wassers. Das Hydrogel weist aufgrund der hohen Konzentration der Geliertsalzlösung einen hohen Anteil an gelöstem Salz auf. Dieses Salz sorgt für eine Verminderung des Dampfdrucks und Erhöhung des Siedepunkts des Wassers. Während die aus dem Hydrogel resultierende alginatbasierte Trägerstruktur aufgrund der erhöhten Temperatur kondensiert und an Flexibilität verliert, verbleibt das Wasser, teilweise als hoch konzentrierte Salzlösung, teilweise als Hydratwasser, innerhalb der Struktur. Mit zunehmender Temperatur verdampft das Wasser und hinterlässt Hohlräume innerhalb des Komposits. Die zu diesem Zeitpunkt bereits verminderte Flexibilität der Trägerstruktur verhindert ein Kollabieren des Systems, sodass die Hohlräume als Poren zurückbleiben.

Die abgebildeten Aufnahmen zeigen keine erkennbare Inhomogenität der Materialzusammensetzung, was darauf schließen lässt, dass das Salz fein verteilt innerhalb der Struktur vorliegt und in Bezug auf den untersuchten Maßstab keine identifizierbaren Salzpartikel vorhanden sind.

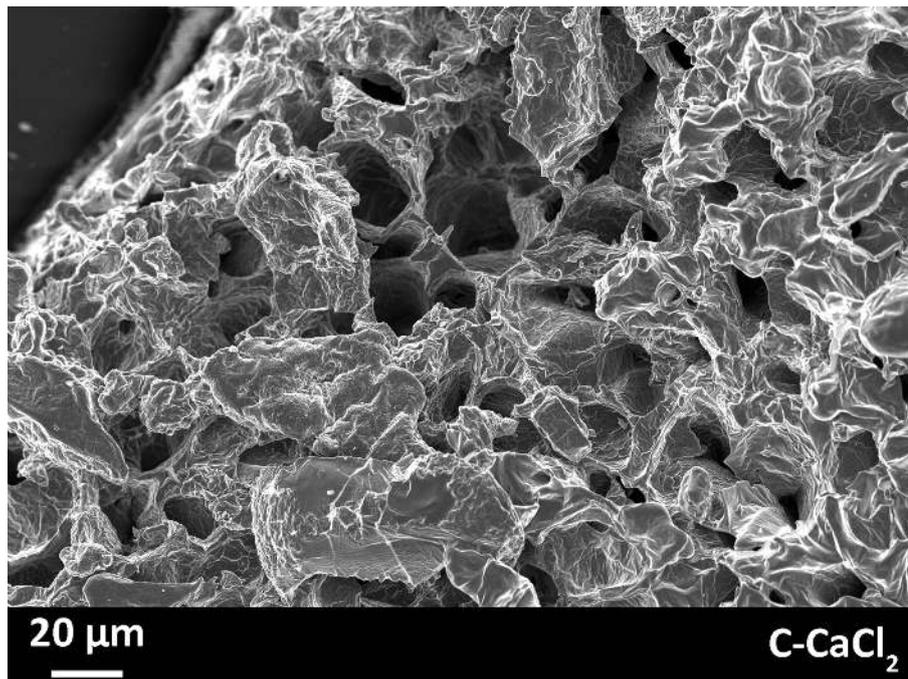


Abbildung 5.31 REM-Aufnahme des CaCl_2 -Komposits. Abgebildet ist die Bruchfläche durch eine Kompositkugel, die Aufnahme zeigt daher das Kugellinnere.

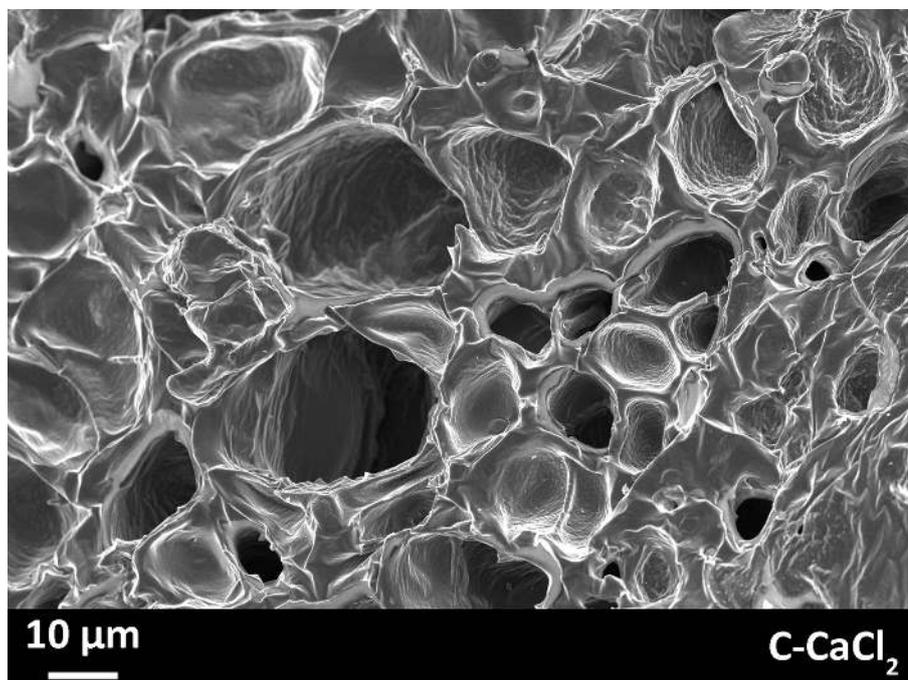


Abbildung 5.32 REM-Aufnahme des CaCl_2 -Komposits. Die Abbildung zeigt eine Bruchfläche im Inneren der Kugel in höherer Vergrößerung. Zu erkennen sind Hohlräume, die durch den Trocknungsprozess gebildet wurden.

Neben der Struktur der Probe nach der Synthese ist auch die Struktur nach wiederholter Hydratation und Dehydratation von Interesse. Abbildung 5.33 zeigt das Komposit nach

100 durchgeführten Zyklen. Die Reaktionsbedingungen für die Zyklisierung werden später ausführlicher beschrieben. Die REM-Aufnahme zeigt weiterhin eine poröse Struktur, was darauf hindeutet, dass die Trägerstruktur im Verlauf der Zyklisierung nicht kollabiert. Im Gegensatz zur nicht zyklisierten Probe lassen sich heterogene Bereiche erkennen, die möglicherweise auf die Aggregation von Salzpartikeln hindeuten. Die Trägerstruktur scheint allerdings die Ausbildung größerer Aggregate erfolgreich zu verhindern. Aus struktureller Sicht hat die Zyklisierung lediglich einen geringen Einfluss auf das Material.

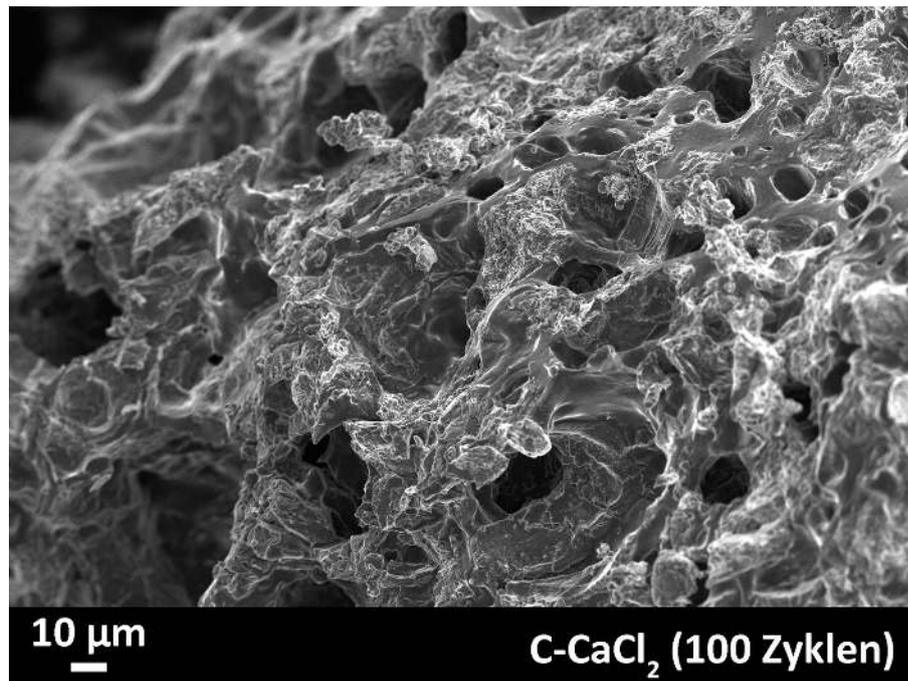


Abbildung 5.33 REM-Aufnahme des Komposits C-CaCl₂ nach 100 Zyklen. Dargestellt ist die Bruchfläche des Komposits. Es ist ein makroporöses System mit Salzablagerungen zu erkennen.

Die Abbildung 5.34 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits und das Ergebnis eines durchgeführten EDX-Line-Scans auf der markierten Horizontalen. Dargestellt ist die Zählrate für die Elemente Chlor, Calcium und Sauerstoff. Eine quantitative Analyse ist zwar nicht möglich, die Präsenz der Elemente innerhalb des Komposits ist allerdings bewiesen. Die Signalintensitäten von Chlor und Calcium laufen größtenteils parallel, was auf das Vorhandensein einer Verbindung aus Calcium und Chlor innerhalb des Komposits schließen lässt. Zur eindeutigen Identifikation der vorliegenden Verbindung sollen P-XRD genutzt werden. Der zwischenzeitliche Abfall der Intensität zwischen den Positionen 50 µm und 100 µm und oberhalb von 250 µm ist durch die Verschattung des Detektors zu erklären. Der Detektor ist gewinkelt zur Probenoberfläche angebracht, sodass Erhebungen auf der Probenoberfläche dazu führen, dass der Detektor im Strahlungsschatten liegt.

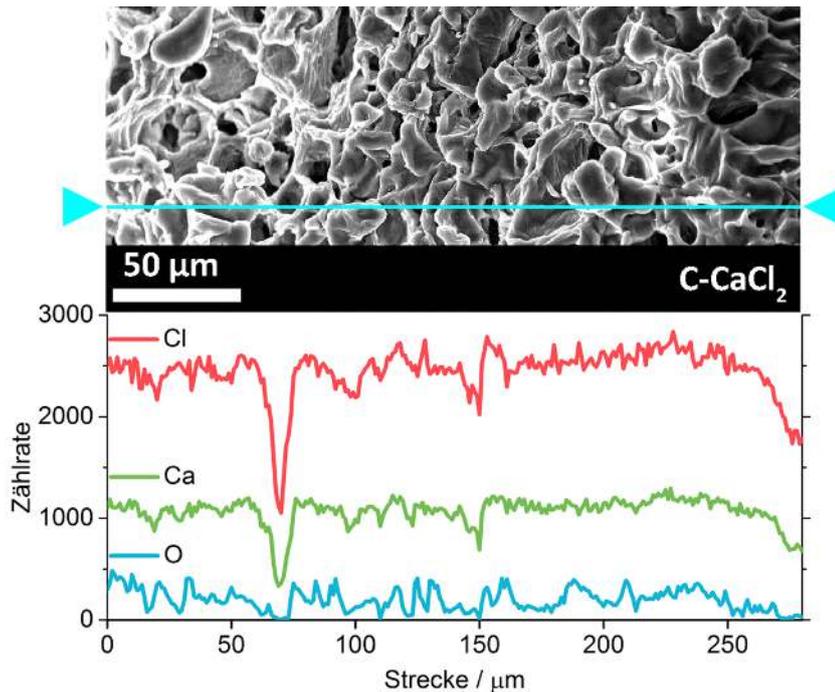


Abbildung 5.34 EDX-Analyse des Komposits. Die Horizontale in der REM-Aufnahme zeigt den Pfad des Scans. Dargestellt ist die Zählrate der detektierten Elemente Chlor, Calcium und Sauerstoff.

Quecksilberporosimetrie

Für die Interpretation muss berücksichtigt werden, dass große Poren, die nur durch kleinere Poren zugänglich sind, jeweils erst bei dem entsprechenden Druck befüllt werden, bei dem die kleineren Poren zugänglich sind. Das bedeutet, dass die dargestellte Porengrößenverteilung möglicherweise nicht die realen Porengrößen und Porenvolumina abbildet. Das Porenvolumen bei dem jeweils angegebenen Porendurchmesser entspricht dem Volumen der jeweiligen Poren und allen größeren Poren, die ausschließlich durch Poren der angegebenen Größe zugänglich sind. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich zumindest teilweise größere Poren hinter kleineren Poren befinden und der beschriebene Effekt auftritt. Das gesamte durch die Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen entspricht dem Volumen, das durch Poren von etwa 20 nm oder größer zugänglich ist. Im Falle des Komposits C-CaCl₂ wurde ein Porenvolumen von 0.34 cm³ g⁻¹ bestimmt.

Die Porengrößenverteilung deutet auf Makroporen von etwa 100 nm bis 10 µm hin (Abbildung 5.35). Oberhalb von 10 µm ist das intrudierte Quecksilbervolumen vernachlässigbar klein. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den untersuchten REM-Aufnahmen, in denen Poren von mehr als 20 µm erkennbar sind. Die beiden Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die größeren Makroporen nur durch kleinere Poren zugänglich sind. Für die Anwendung des Material als Wärmespeicher bedeutet das, dass die Gasdiffusion innerhalb

des Komposits vermutlich durch die kleineren Makroporen limitiert ist. Die größeren Poren innerhalb des Komposits können trotzdem vorteilhaft sein, um Volumenexpansion während der Hydratation abzufangen. Außerdem bedeutet der Einschluss des eingelagerten Salzes in großen Cavitäten hinter kleineren Poren, dass das Salz im Falle der Lösungsbildung durch Deliquescenz oder durch das Schmelzen der Hydrate nicht ungehindert aus dem Komposit herausfließen kann. Eine derartige Porenstruktur ist möglicherweise von Vorteil, um ein Leaching zu verhindern.

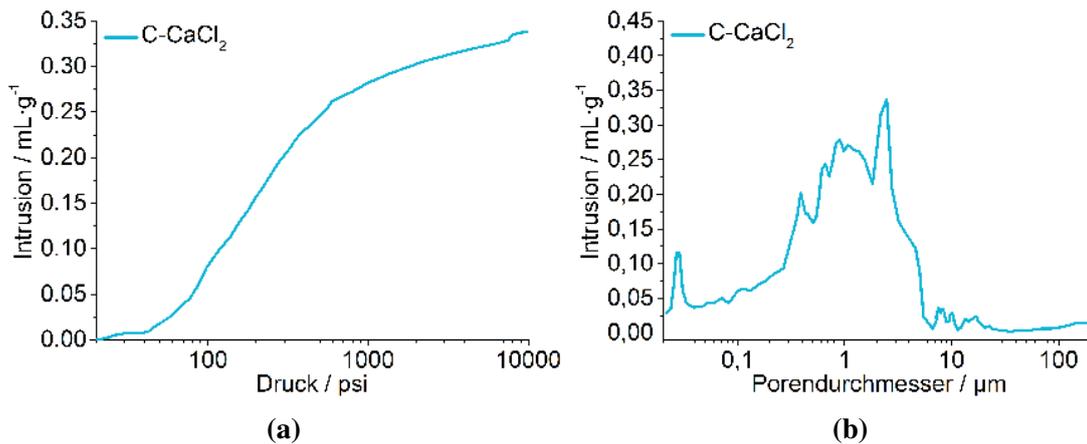


Abbildung 5.35 a) Halblogarithmische Darstellung der Intrusion und Extrusion der Quecksilberporosimetrie des Komposits C-CaCl₂. b) Halblogarithmische Darstellung der Porengrößenverteilung aus der Intrusion. Die Verteilung ist aus der Kombination von Niederdruck und Hochdruckmessung entstanden.

Thermische Analyse und Röntgenbeugung

Abbildung 5.36 zeigt die thermische Analyse der Dehydratation des vollständig hydratisierten Komposits C-CaCl₂ in Vergleich zum reinen Salz CaCl₂ · 6H₂O. Die Proben wurden in einem Al₂O₃-Tiegel mit 1 K · min⁻¹ in Argon-/Sauerstoffatmosphäre bis auf 400 °C aufgeheizt und der jeweilige Massenverlust aufgezeichnet. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Referenztiegel und Probe kann außerdem eine qualitative Aussage über die auftretenden Enthalpien getroffen werden. Berücksichtigt werden muss, dass die Startmasse des reinen Salzes nicht bei 100 % liegt. Die Proben werden zwar unter kontrollierten Bedingungen hydratisiert, allerdings bei einer nicht definierten Temperatur und Luftfeuchte in das Messgerät überführt und dort technisch bedingt für 15 Minuten gelagert. In dieser Zeit absorbiert das Salz Wasser aus der Umgebungsluft, was zu einer Gewichtszunahme und partieller Deliquescenz führen kann. Dieser Effekt tritt nur bei Salzen mit sehr schneller Hydratationskinetik wie beispielsweise CaCl₂ auf. Das Problem ist bei den Kompositen vernachlässigbar, da sie aufgrund der Trägerstruktur einem verminderten Kontakt zur Umgebungsluft ausgesetzt sind. Um Probleme bei der rechnerischen Auswertung zu umgehen, wurde für das reine Salz die Endmasse bei 400 °C als Masse

des wasserfreien Salzes definiert und die auftretenden Hydratstufen davon ausgehend berechnet.

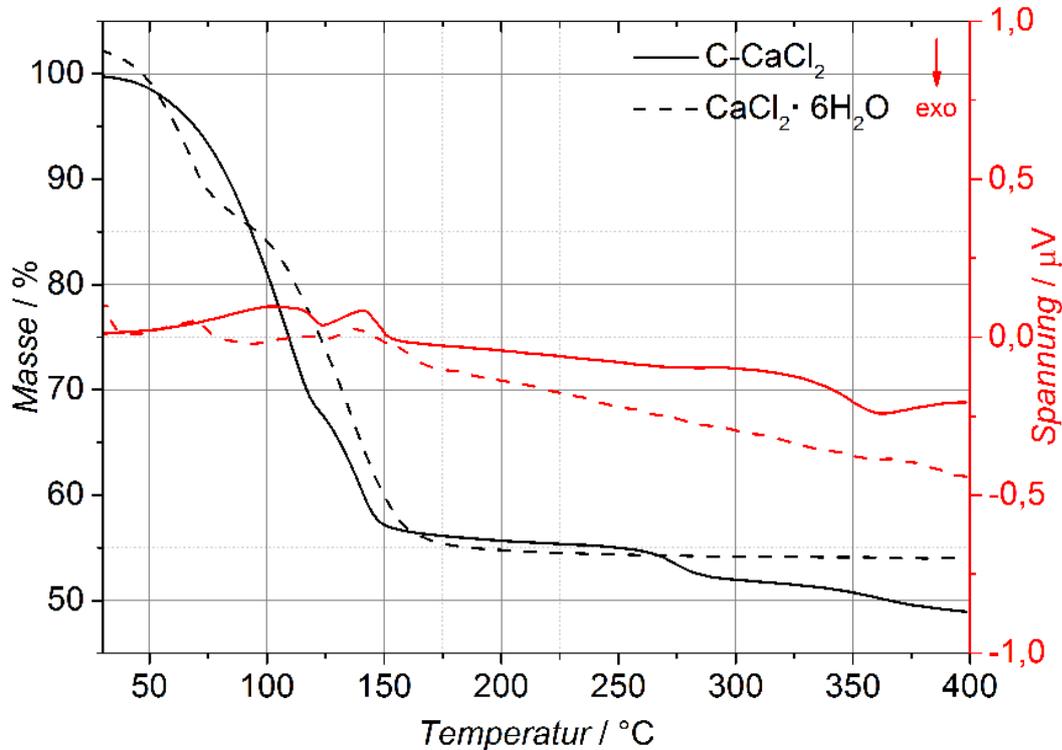


Abbildung 5.36 Thermische Analyse des Komposits C-CaCl₂ und des reinen Salzes CaCl₂ · 6H₂O. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ in einer Mischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:1 mit einem Durchfluss von 20 mL · min⁻¹ durchgeführt.

Das reine Salz zeigt einen relativ gleichmäßigen Massenverlust bis 150 °C mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei 75 °C. Diese Schulter korrespondiert mit dem Massenverlust der Dehydratation vom Hexahydrat zum Tetrahydrat. Bis 175 °C läuft anschließend die vollständige Dehydratation zum wasserfreien Salz ab, welches bis 400 °C weiterhin stabil ist. Das Komposit zeigt ebenfalls eine vollständige Dehydratation bis 150 °C, allerdings kann bei 75 °C keine Schulter beobachtet werden. Eine mögliche Begründung ist die durch die Trägerstruktur geminderte Diffusion. Dadurch lassen sich weniger stark ausgeprägte Stufen oder Schultern eventuell nicht identifizieren, da sie zeitlich verzögert oder innerhalb eines längeren Zeitraums auftreten. Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zum reinen Salz eine schwach ausgeprägte Schulter bei etwa 125 °C zu erkennen ist, die mit der Bildung des Dihydrats korrespondiert. In der DTA sind im Temperaturbereich bis 150 °C zwei endotherme Prozesse zu erkennen, die der Dehydratation zum Dihydrat und anschließend zum wasserfreien Salz entsprechen. Bis etwa 250 °C zeigt das Komposit eine stabile Masse. Anschließend ist die exothermen Zersetzung des Trägermaterials und

ein damit einhergehender Massenverlust zu beobachten (vergleiche Abbildung 5.37). Im Bereich zwischen 150 °C und 250 °C ist ein Versatz der Restmasse zwischen Komposit und reinem Salz zu erwarten, der der Masse des Trägermaterials entspricht. Die Restmasse des reinen Salzes sollte bei vollständiger Dehydratation bei etwa 50 % liegen. Die beobachtete Masse ist etwa 5 % größer als erwartet, was eventuell darauf hindeuten könnte, dass das Ausgangsmaterial nicht dem vollständig hydratisierten Hexahydrat entspricht, oder, dass es aufgrund von Passivierung größerer Salzpartikel, die während der Hydratation gebildet wurden, zur unvollständigen Dehydratation kommt.

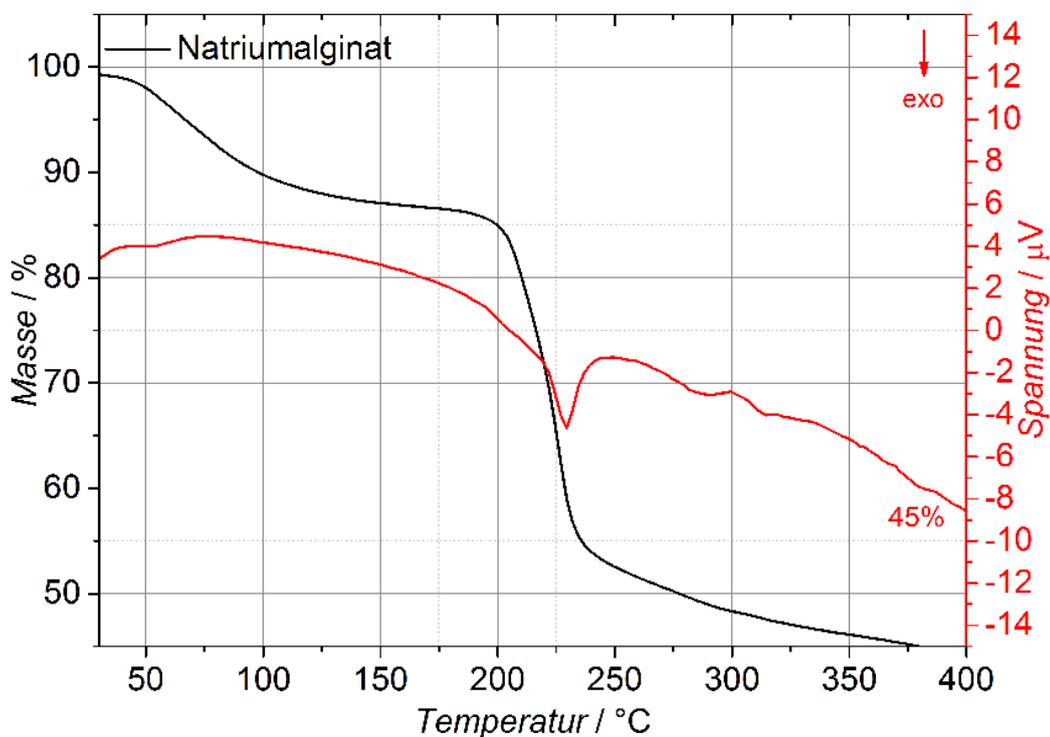


Abbildung 5.37 Thermische Analyse von Natriumalginat. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einer Mischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:1 mit einem Durchfluss von $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt.

In Tabelle 5.7 sind die theoretischen Massenverluste für die Dehydratation des Komposits unter Berücksichtigung eines Salzanteils von 70 Gew.-% und die aus der thermischen Analyse bestimmten Werte verglichen. Die experimentell bestimmten Restmassen sind etwas kleiner als die theoretische berechneten Werte. Unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fehlerquellen, wie etwa einem unterschätzten Salzanteil im Komposit und im Kurvenverlauf nicht klar trennbare Hydratstufen, passen die theoretischen Wert gut zu den experimentell bestimmten Werten.

Tabelle 5.7 Dargestellt sind die theoretischen Massen des Komposits C-CaCl₂ beim Durchlaufen der unterschiedlichen Hydratstufen, normiert auf das Hexahydrat, berechnet für einen Salzanteil von 70 Gew.-%. Außerdem sind die relativen Massen bzw. die, den Hydraten entsprechenden, Temperaturen aus TG-DTA und aus P-XRD Experimenten aufgeführt.

Hydrat	rel. Masse theoretisch %	rel. Masse TG-DTA %	Temperatur TG-DTA °C	Temperatur P-XRD °C
C-CaCl ₂ · 6H ₂ O	100	100	25	-
C-CaCl ₂ · 4H ₂ O	88	-	-	-
C-CaCl ₂ · 2H ₂ O	77	68	125	75-105
C-CaCl ₂	66	57	150	135

Die Abbildungen 5.38a bis 5.38d zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme des vollständig hydratisierten Komposits C-CaCl₂. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ in einer Reaktionskammer aufgeheizt und bei unterschiedlichen Temperaturen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Hierbei verblieb die Probe für etwa eine Stunde bei der jeweiligen Temperatur, bevor sie weiter aufgeheizt wurde. Die Ergebnisse lassen sich in Zusammenhang mit der thermischen Analyse interpretieren, es muss allerdings beachtet werden, dass die Probe in der Reaktionskammer aufgrund der langen Messdauer länger erhöhten Temperaturen ausgesetzt war und daher mehr Zeit zum Erreichen thermodynamischer Gleichgewichte zur Verfügung stand.

Bei Raumtemperatur sind keine Reflexe zu beobachten, die einem Hydrat des CaCl₂ zugeordnet werden können. Der auftretende Reflex bei 31 °2θ kann NaCl zugeordnet werden, welches aufgrund der verwendeten Reagenzien (Natriumalginate und Calciumchlorid) in Spuren im Komposit vorhanden ist. Ab Temperaturen von 75 °C lassen sich definierte Reflexe ausmachen, welche der Kristallstruktur von CaCl₂ · 2H₂O zugeordnet werden können. Die Reflexe sind bis etwa 105 °C zu erkennen. Oberhalb von 105 °C verringert sich die Intensität der Reflexe von CaCl₂ · 2H₂O, bis ab etwa 135 °C hauptsächlich Reflexe zu erkennen sind, welche wasserfreiem CaCl₂ entsprechen. Das wasserfreie Salz scheint nicht phasenrein vorzuliegen. Die auftretenden Reflexe können unterschiedlichen Modifikationen des CaCl₂ zugeordnet werden. Unter den vorliegenden Bedingungen können weder Reflexe für CaCl₂ · 6H₂O noch für CaCl₂ · 4H₂O identifiziert werden. Erst ab Temperaturen, bei denen CaCl₂ · 2H₂O vorliegt, kann das kristalline Salz identifiziert werden. Aufgrund der starken Hygroskopie des Salzes wird bei niedrigen Temperaturen Wasser aus der Umgebungsluft aufgenommen, was zur Lösungsbildung und damit einhergehendem Verlust kristalliner Strukturen führt (Deliqueszenz). Die Dehydratation scheint unter den verwendeten Bedingungen keine stabile Phase des Hexahydrats oder

Tetrahydrats zu durchlaufen, welche kristallographisch identifiziert werden können.

Der Vergleich der thermischen Analyse und der Untersuchungen mittels P-XRD offenbart den Einfluss der Kinetik auf das vorliegende Salzhydrat (vergleiche Tabelle 5.7). Bei einer durchgehenden Heizrate von $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ liegt das wasserfreie Salz erst oberhalb von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ vor. Werden hingegen, wie in der Reaktionskammer, Haltezeiten berücksichtigt, ist das wasserfreie Salz schon ab Temperaturen unterhalb von $135 \text{ }^\circ\text{C}$ identifizierbar. Für die Anwendung als thermochemischer Speicher sind niedrige Dehydratationstemperaturen vorteilhaft und im Zweifel können dafür längere Heizphasen in Kauf genommen werden. Je nach Anwendung müssen die Temperatur und die Haltezeit optimiert werden, um eine vollständige Dehydratation zu ermöglichen.

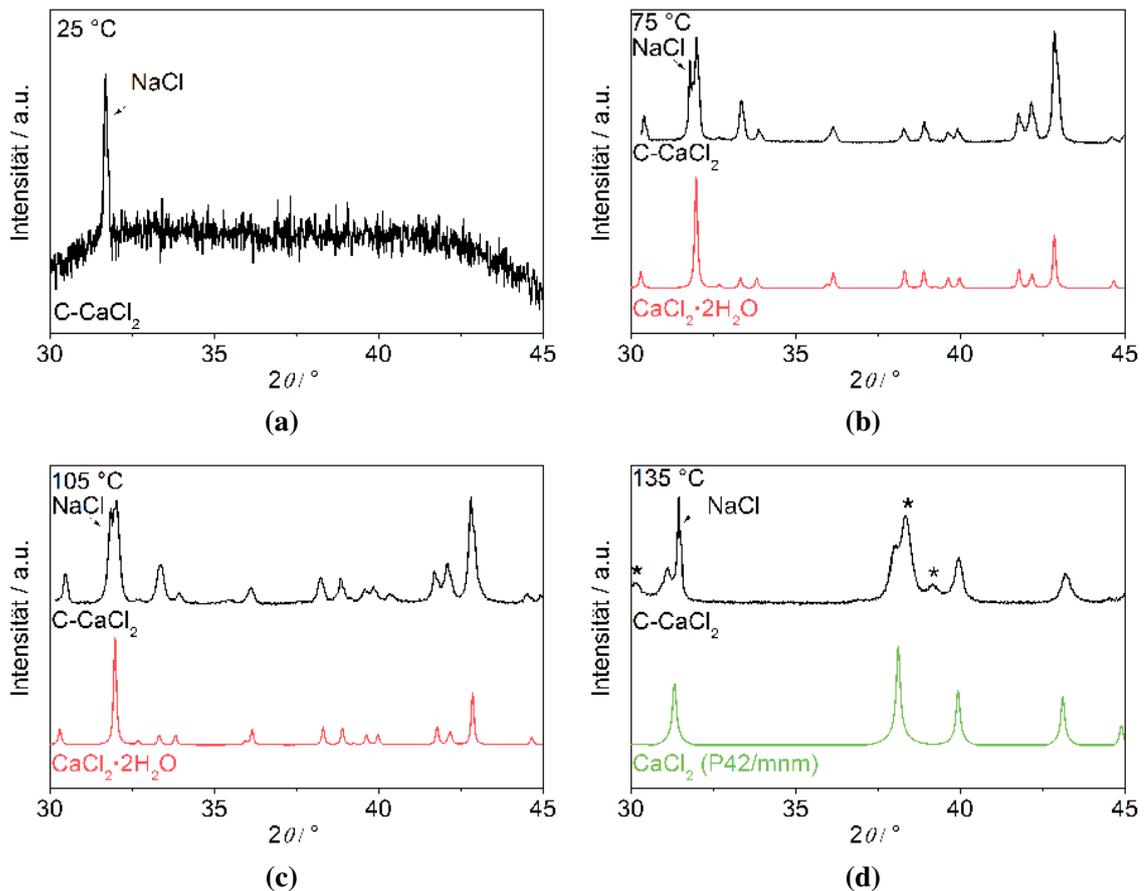


Abbildung 5.38 P-XRD des Komposits C-CaCl₂ bei (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $75 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $105 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $135 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Reaktionskammer. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Reflexe können zwei weiteren CaCl₂ Phasen mit den Raumgruppen Pbcn und Pnnm zugeordnet werden. Der zu untersuchende Winkelbereich wurde so gewählt, dass allen möglichen auftretenden Hydratspezies signifikante Reflexe zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. CaCl₂: Nr. 56421 und CaCl₂ · 2H₂O: Nr. 960.

Zur Untersuchung der notwendigen Dehydratationstemperatur wurde das Kompositmaterial unter den folgenden kontrollierten Bedingungen hydratisiert und dehydratisiert (Abbildung 5.39): (1) Zu Beginn der Messung liegt das, bei 130 °C vollständig dehydratisierte Material vor. (2) Es wurde für 12 h bei 30 °C und 25 %r.h. hydratisiert. (3) Die Temperatur wurde auf 100 °C erhöht und (4) für 5 h gehalten. (5) Die Temperatur wurde auf 30 °C reduziert und der Zyklus wurde wiederholt.

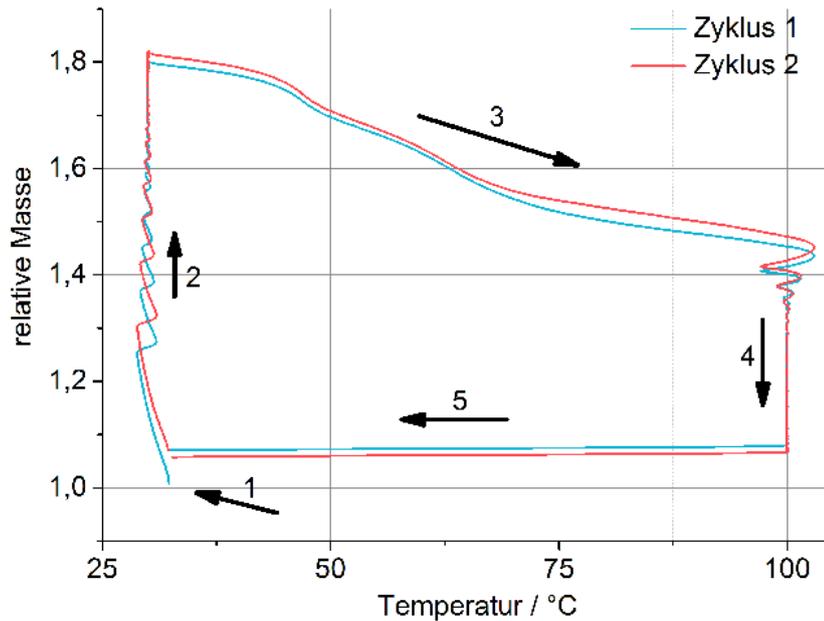


Abbildung 5.39 Relative Masse des Komposits C-CaCl₂ im Verlauf der Zyklisierung. 1) Vollständig dehydratisiertes Material zu Messbeginn. 2) Hydratation bei 30 °C und 25 %r.h. 3) Heizen auf 100 °C. 4) Dehydratation bei 100 °C für 5 h. 5) Abkühlen auf 30 °C und Wiederholung des Zyklus.

Dargestellt ist der Verlauf der Massenzunahme und Abnahme. Es muss berücksichtigt werden, dass die hier durchgeführte Zyklisierung des Materials mit einer Materialcharge durchgeführt wurde, die einen Salzanteil von 78 Gew.-% aufweist. Es ist zu erkennen, dass das Material unter den verwendeten Bedingungen etwa 80 Gew.-% Wasser aufnimmt. Wir der Salzanteil im Komposit von 78 Gew.-% berücksichtigt entspricht das der Hydratation vom wasserfreien Salz zum Hexahydrat (rechnerisch $\text{CaCl}_2 \cdot 6.3\text{H}_2\text{O}$). Bei der Dehydratation werden 96 % des aufgenommenen Wassers wieder abgegeben. Das entspricht rechnerisch der Dehydratation zum $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$. Das resultierende Salz entspricht keiner bekannten, thermodynamisch stabilen Hydratstufe, was darauf hindeutet, dass unter den verwendeten Bedingungen vermutlich das wasserfreie Salz thermodynamisch stabil ist, die Dehydratationszeit aber nicht zur vollständigen Dehydratation ausgereicht hat. Anhand der zweiten Zyklus kann gezeigt werden, dass der Prozess wiederholt werden kann und erneut eine große Menge Wasser aufgenommen wird. Die Messung belegt, dass die nahezu

vollständige Dehydratation des Materials schon bei 100 °C möglich ist.

Wasserdampfsorption

Abbildung 5.40 zeigt die Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits C-CaCl₂ im Vergleich zur theoretisch berechneten Isotherme (vergleiche Abbildung 2.11 auf Seite 22) bei 23 °C. Für den Vergleich der Isotherme des Komposits mit der theoretischen Isotherme muss der Salzanteil von 70 Gew.-% des Komposits berücksichtigt werden, da die Trägerstruktur nicht aktiv an der Wasserabsorption teilnimmt. Die horizontalen Linien entsprechen den aus der Gewichtszunahme und dem Salzanteil berechneten Hydratstufen (vergleiche Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8 Berechnete Massenänderungen für die Hydratation von reinem CaCl₂ und dem Komposit C-CaCl₂ mit 70 Gew.-% Salzanteil, normiert auf das wasserfreie Material.

Hydrat	Hydrat	rel. Masse CaCl ₂ %	rel. Masse C-CaCl ₂ (70 Gew.-%) %
Wasserfrei	0H ₂ O	100	100
Dihydrat	2H ₂ O	132	122
Tetrahydrat	4H ₂ O	164	145
Hexahydrat	6H ₂ O	197	168

Die Hydratation des Komposits setzt im Vergleich zur berechneten Sorptionsisotherme verzögert ein. Die Hydratation zum Monohydrat ist nicht explizit zu erkennen, sondern es kommt zwischen 3 %r.h. und 7 %r.h. zur Ausbildung des Dihydrats. Bis 13 %r.h. ist rechnerisch die Bildung des Tetrahydrats erfolgt. Die Stufe in der Isotherme deutet auf die Ausbildung einer definierten Hydratspezies hin. Die Bildung des Tetrahydrats ist insofern überraschend, als diese Hydratationsstufe nicht während der Dehydratation des Salzes durch P-XRD identifiziert werden konnte. Das könnte auf Unterschiede im Hydratations- und Dehydratationsmechanismus hindeuten, bei denen abweichende Hydratspezies durchlaufen werden. Es ist allerdings nicht gelungen das Tetrahydrat im Hydratationsverlauf kristallographisch nachzuweisen. Das deutet darauf hin, dass es sich möglicherweise um amorphe Hydratspezies handelt, die zwar stöchiometrische Stoffmengen Wasser aufweisen, aber nicht kristallin vorliegen. Ab etwa 21 %r.h. ist rein rechnerisch das Hexahydrat erreicht. Auch dieses lässt sich nicht durch P-XRD als kristalline Phase nachweisen. Möglicherweise absorbiert das Salz Wasser auf der Umgebungsluft und verliert im Verlauf der Probenpräparation seine kristalline Struktur.

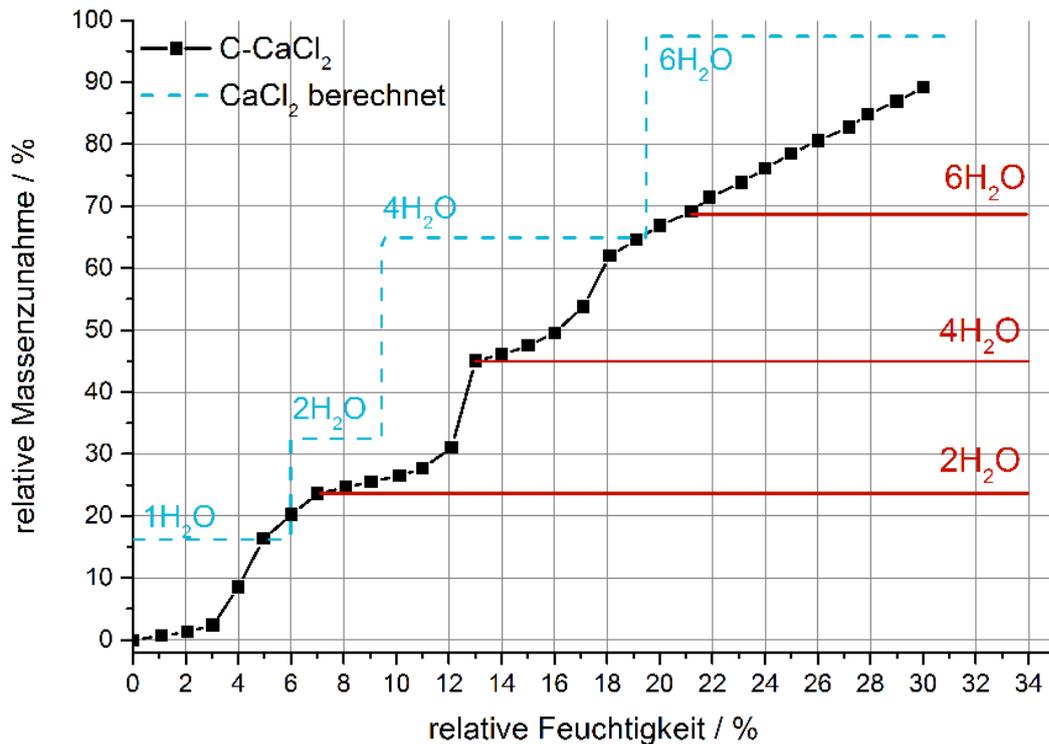


Abbildung 5.40 Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits C-CaCl₂ bei 23 °C im Vergleich zur theoretischen Isotherme. Die horizontalen Linien entsprechen den aus Massenanteil und Gewichtszunahme berechneten Hydratstufen. Die Gleichgewichtszeiten für die jeweiligen Messpunkte sind variabel und liegen zwischen etwa 24 und 100 Stunden.

Bemerkenswert ist die oberhalb von 22 %r.h. ablaufende stetige Wasseraufnahme, die vom Kurvenverlauf einer Deliquescenz, also der Aufnahme von Wasser durch Lösungsbildung und Verdünnung der gebildeten Lösung entspricht. Aus thermodynamischer Sicht ist das Hexahydrat allerdings bis etwa 31 %r.h. stabil. Denkbar ist, dass es durch Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und eingelagertem Salz zur Absekung der Deliquescenzfeuchte kommt. Außerdem ist es möglich, dass sehr kleine Salzpartikel schon bei niedrigerer Luftfeuchte Deliquescenz zeigen und die Wasserdampfsorption dadurch beeinflusst wird. Es ist klar zu erkennen, dass das Komposit C-CaCl₂ bei geringen relativen Feuchten unterhalb von 25 %r.h. mehr als 70 Gew.-% Wasser aufnehmen kann. Die Hydratation des Salzes kann daher mit relativ trockener Luft durchgeführt werden, was einen großen Vorteil für thermochemische Speicheranwendungen bedeutet, da im Zweifel keine zusätzliche Befeuchtung der verwendeten Luft durchgeführt werden muss.

Das Ausbleiben der Bildung des kristallografisch identifizierbaren Hexahydrats ist möglicherweise problematisch. Es kann keine relative Feuchte bestimmt werden, bei der das Hexahydrat gebildet aber die Deliquescenz des Salzes ausgeschlossen werden kann. Die eventuell auftretende Deliquescenz des Salzes kann unter Umständen unerwünschte

Effekte hervorrufen. Die innerhalb des Komposits entstehende Salzlösung kann zur Verstopfung von Poren und zur Aggregation des Salzes führen. Außerdem ist denkbar, dass die Salzlösung als Flüssigkeit aus dem Komposit austritt. Entscheidend für die Beurteilung der genannten Effekte ist die Zyklenstabilität, die im folgenden Abschnitt genauer besprochen wird.

Kalorimetrie und Zyklisierung

Abbildung 5.41 zeigt kalorimetrische Messungen des Komposits C-CaCl₂ bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten und nach der Durchführung von 100 Zyklen. Das Komposit wurde vor Beginn der Messung für mehrere Tage bei 130 °C dehydriert, was zur vollständigen Dehydratation führt (vergleiche Abbildung ergebnisse-diskussion:alginat:faellung:cacl2:xrd-135 und ergebnisse-diskussion:alginat:faellung:cacl2:tg-zyklen). Die gravimetrische Kurve ergibt sich aus dem absolut gemessenen Wärmestrom und der Masse des nach der Messung vorliegenden Komposits. Die derart durchgeführte Berechnung ist sinnvoll, da die nach der Hydratation vorliegende Masse die höchste im Zyklenverlauf vorliegende Masse darstellt und daher als Masse verwendet werden muss. Dies vermindert zwar die rechnerische Speicherdichte, bildet aber einen anwendungsorientierten Messwert ab. Aus der Schüttdichte des Kompositmaterials nach der Messung und dem gravimetrischen Kurvenverlauf (Abbildung 5.41a) lässt sich eine volumetrische Kurve berechnen (Abbildung 5.41b). Der volumetrische Kurvenverlauf bezieht sich ebenfalls auf die Schüttdichte des Materials nach der Messung.

Bei beiden untersuchten Luftfeuchten (20 %r.h und 30 %r.h) ist ein starker Initialanstieg des Wärmeflusses zu beobachten. Der Wärmefluss nimmt anschließend stetig ab, bis die Messung bei einem Wärmefluss von etwa $1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1}$ abgebrochen wird. Bei 30 %r.h. sind, im Vergleich zur Messung bei 20 %r.h., ein stärkerer Anstieg und innerhalb der ersten 30 Stunden eine höhere Wärmefreisetzung zu beobachten, die dann allerdings schneller nachlässt. Die Wärmefreisetzung bei 20 %r.h. verläuft auf einem niedrigeren Niveau, bleibt allerdings länger oberhalb des Abbruchwertes. Aufgrund des höheren Wassereintrages bei höheren Feuchten ist die Hydratation und damit einhergehenden Wärmefreisetzung schneller abgeschlossen. Die dritte Kurve stellt eine kalorimetrische Messung dar, die mit dem Komposit durchgeführt wurde, welches 100 Hydratations- und Dehydratationszyklen durchlaufen hat (vergleiche Abbildung 5.42). Der Kurvenverlauf ist vergleichbar mit dem der nicht zyklisierten Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass es im Verlauf von 100 Zyklen unter den verwendeten Bedingungen nicht zur Verringerung der Speicherdichte des Kompositmaterials kommt. Eine möglicherweise während der Hydratation auftretende Deliquescenz oder das eventuell während der Dehydratation auftretende Schmelzen des

Salzes scheint keinen negativen Einfluss auf die Wärmespeicherung zu haben.

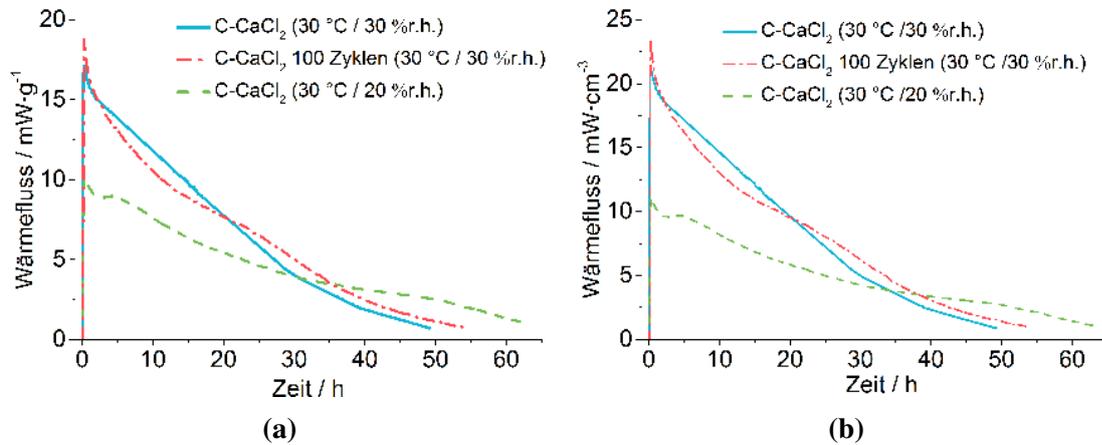


Abbildung 5.41 Kalorimetrische Analyse des Komposits C-CaCl₂ bei 20 %r.h und 30 %r.h. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Gasfluss von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Zum Zeitpunkt 0 h wird der Gasstrom von trockenem N₂ auf feuchtes N₂ umgestellt und der Wärmefluss wird zeitaufgelöst ausgegeben. a) Zeigt den gravimetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf die Masse des Komposits. b) Zeigt den volumetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf das Schüttvolumen des Komposits.

Aus der Integration der gemessenen Wärmeströme über die Zeit lässt sich die jeweilige gravimetrische bzw. volumetrische Speicherdichte berechnen. Die Schüttdichte sowie die gravimetrische als auch volumetrische Speicherdichte für die jeweiligen Bedingungen sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Die experimentell bestimmten Speicherdichten sollen mit der theoretisch möglichen Speicherdichte des reinen Salzes verglichen werden. Für die Berechnung wird die theoretische Speicherdichte bezogen auf das Volumen des dehydratisierten Salzes (CaCl₂) von $7.12 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ genutzt. Zu Beachten ist, dass dieser Wert von der üblicherweise angegebenen Speicherdichte abweicht, da Speicherdichten in der Regel auf das Volumen und die Molmasse des hydratisierten Salzes bezogen werden. In diesem Fall ist eine derartige Berechnung notwendig, da im Folgenden der Volumenanteil des Salzes in der Materialschüttung des Komposit in dehydratisiertem Zustand bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen werden soll. Es wird von einer Raumerfüllung der Kompositschüttung von 65 % ausgegangen. Aus der Schüttdichte des Materials in dehydratisiertem Zustand von $0.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und der Raumerfüllung der Schüttung kann eine Materialdichte der einzelnen Kugel von $1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berechnet werden. Wird das Porenvolumen innerhalb der Kompositkugeln von $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches durch Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde, berücksichtigt, ergibt sich innerhalb der Kompositkugeln eine Raumerfüllung von 65 %. Aus dem gravimetrischen Gewichtsanteil des Salzes am Komposit von 78 Gew.-%,

der Dichte des dehydratisierten Salzes von $2.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (CaCl_2) und des Polymers von $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Annahme) wird der volumetrische Anteil des Salzes von 57 Vol.-% berechnet. Wird die Raumerfüllung der Schüttung (65 %), die Raumerfüllung innerhalb der Kompositkugel (65 %) und der Volumenanteil des Salzes am Komposit (57 Vol.-%) berücksichtigt ergibt sich ein volumetrischer Anteil des Salzes in der Schüttung von 24 Vol.-%. Wird dieser Wert auf die Speicherdichte des reinen dehydratisierten Salzes angewendet ergibt sich eine theoretisch mögliche Speicherdichte von $1.72 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung der fehlerbehafteten Annahmen, die für die Berechnung gemacht wurden deckt sich der experimentell bestimmte Wert von $1.50 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut mit dem theoretischen Wert.

Tabelle 5.9 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits C- CaCl_2 bei 30°C und einem Gasfluss von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Probenmasse bezieht sich auf die Masse der hydratisierten Probe. Auf dieser Probenmasse basiert auch die gravimetrische Speicherkapazität. Die volumetrische Speicherdichte basiert auf der gravimetrischen Speicherkapazität und der Schüttdichte des hydratisierten Materials. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

rel. Feuchte %	Probenmasse mg	Schüttdichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Wärme kJ	Speicherkapazität $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	Speicherdichte $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$
20	555	1.08	0.56	1.02	1.10
30	575	1.24	0.69	1.21	1.50
30 (100 Zyklen)	631	1.24	0.78	1.23	1.53

Zur Untersuchung der Zyklenstabilität wird das Material wiederholt hydratisiert und dehydratisiert. Anhand der kalorimetrischen Messungen, für die Hydratationszeiten von bis zu 50 Stunden ausgenutzt werden, ist zu erkennen, dass eine vollständige Zyklisierung extrem zeitaufwendig ist. Um die Versuchsdauer zu verringern, wurde das Material vollständig hydratisiert und anschließend partiell dehydratisiert. Nach der Synthese liegt das Salz dehydratisiert im Komposit vor. Die vollständige Hydratation des Salzes bedeutet daher, aufgrund der großen Volumenzunahme, den größten strukturellen Stress innerhalb des Materials und damit die größte Materialbelastung. Abbildung 5.42 zeigt das verwendete Temperatur- und Feuchteprogramm für die durchgeführte Zyklisierung.

Die kalorimetrischen Untersuchungen deuten nicht auf eine durch die Zyklisierung reduzierte Speicherdichte hin. Im Rahmen des Fehlers der Messung decken sich die Ergebnisse des nicht zyklisierten mit denen des zyklisierten Materials. Neben der Speicherdichte, welche im Milligramm- bis Gramm-Maßstab durch kalorimetrische Messungen ermittelt wird, ist das Verhalten des Kompositmaterials in Schüttungen größerer Volumina von Bedeutung. Nur bei struktureller Integrität ist es möglich das Material über eine Vielzahl

von Zyklen effizient mit Gas zu durchströmen. Um belastbare Ergebnisse zum Zyklenverhalten in Schüttungen zu erhalten, müssten Versuche in einem geeigneten Reaktoraufbau durchgeführt werden, welche den Umfang der vorliegenden Arbeit übersteigen würden.

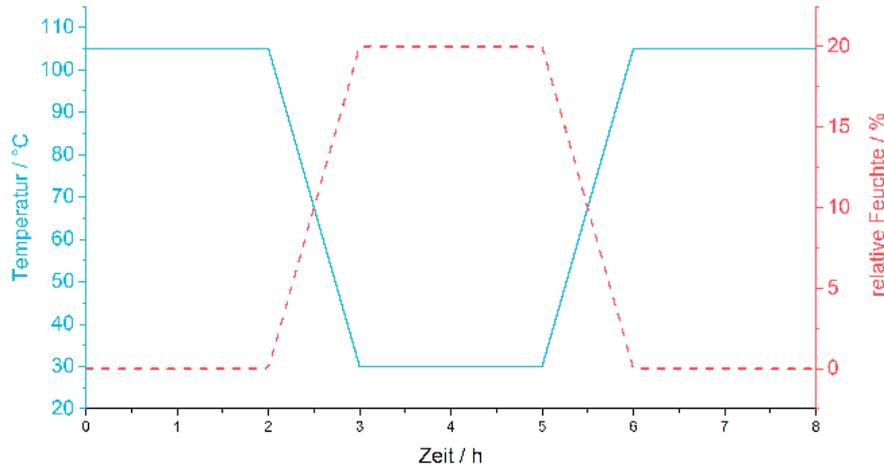


Abbildung 5.42 Temperatur- und Feuchteprofil zur Zyklierung des Komposits C-CaCl₂. Die Temperatur ist als durchgehende Linie, die relative Feuchte als unterbrochene Linie dargestellt.

Bewertung

Im vorausgegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Bottom-Up-Synthese eines Komposits auf Alginatbasis mit eingebrachtem CaCl₂ erfolgreich vorgenommen werden kann. Die Synthese kann in einem einfachen Aufbau realisiert werden und bietet großes Potential bezüglich einer Aufskalierung. Es ist abzusehen, dass keiner der Syntheseschritte durch die Ausführung in größerem Maßstab negativ beeinflusst wird. Das Kompositmaterial fällt durch die intermediäre Hydrogelbildung als Granulat sphärischer Partikel an, deren Größe flexibel zwischen etwa 1 mm und 5 mm eingestellt werden kann. Das finale Komposit lässt sich mit hoher Schüttdichte packen, was für die Anwendung in größeren Volumina von Vorteil ist. Abgesehen von der Trocknung bei 140 °C wird die Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt und kann daher mit geringem Energieverbrauch realisiert werden. Anhand der REM-Aufnahmen und der Quecksilberporosimetrie konnte gezeigt werden, dass eine makroporöse Kompositstruktur vorliegt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Material größere Makroporen aufweist, die durch kleinere Makroporen zugänglich sind. Die aufgenommenen Wasserdampfsorptionsisothermen zeigen, dass das Material schon bei 25 % relativer Feuchte große Mengen Wasser aufnehmen kann. Das Wasser kann bei Temperaturen von 100 °C nahezu vollständig desorbiert werden. Durch kalorimetrische Messungen konnten extrem hohe Speicherdichten von bis zu 1.50 kJ · cm⁻³ gezeigt werden, die deutlich über dem bisherigen Spitzenwert von 1.12 kJ · cm⁻³ für MIL-101(Cr) mit eingelagertem CaCl₂ liegen.^[85] Es ist möglich, dass ein Teil der hohen

Speicherkapazität durch die Lösungsbildung des Salzes hervorgerufen wird, allerdings konnte auch nach 100 Zyklen keine Verringerung der Speicherdichte beobachtet werden.

Die extrem einfache, gut skalierbare Syntheseroute in Kombination mit den exzellenten Speichereigenschaften macht das Material zu einem vielversprechenden Kandidaten für thermochemische Wärmespeicherung und andere potentielle Anwendungen wie die Wasseradsorption zur Lufttrocknung oder Wassergewinnung. Problematisch stellt sich möglicherweise eine bei hohen Luftfeuchte auftretende Deliqueszenz des eingelagerten Salzes dar. Die kalorimetrischen Messungen legen nahe, dass bei den verwendeten Zyklisierungsbedingungen kein negativer Einfluss auf die Speicherdichte besteht, aber es ist denkbar, dass die Durchströmbarkeit großer Schüttungen durch austretende Salzlösung verringert wird. Zur Bewertung dieser Effekte sind Versuche mit größeren Probenvolumina in Prototypen notwendig, die es erlauben die Durchströmbarkeit quantitativ auszuwerten.

5.3.1.2 Strontiumchlorid (C-SrCl₂)

Im Folgenden soll die auf einer Salzfällung beruhende Syntheseroute für ein Kompositmaterial aus SrCl₂ und einer alginatbasierten Trägerstruktur behandelt werden. Die Synthese beruht, vergleichbar mit der Synthese des Komposits C-CaCl₂, auf der Hydrogelbildung durch die Interaktion von Strontiumionen und Alginat. Eingangs soll analysiert werden, welche Konzentrationen der Salzlösung für eine erfolgreiche Synthese nutzbar sind.

Abbildung 5.43 zeigt Fotos der Hydrogele und der daraus resultierenden Komposite, die mit unterschiedlichen SrCl₂-Geliertsalzkonzentrationen synthetisiert wurden. In der oberen Zeile sind die Hydrogele nach der Gelierung und in der unteren Zeile die nach der Trocknung bei 140 °C vorliegenden Komposite dargestellt. Die Löslichkeit von SrCl₂ bei Raumtemperatur beträgt 5.6 mol · L⁻¹



Abbildung 5.43 Fotos der Hydrogelkugeln und der daraus resultierenden getrockneten Komposite in Abhängigkeit von der Konzentration der SrCl₂-Geliertsalzlösung. (a), (c), (e) und (g) stellen die gebildeten Hydrogele dar, (b), (d), (f) und (h) die aus der Trocknung bei 140 °C resultierenden Komposite.

Ähnlich dem CaCl₂ lassen sich mit unterschiedlich hoch konzentrierten SrCl₂-Lösungen und wässrigen Alginatlösungen Hydrogele herstellen. Ab einer Konzentration von 0.1 mol · L⁻¹ ist es möglich die entstehenden Hydrogele nach dem Trocknen als kugelförmiges Granulat zu erhalten. Die Größe der Hydrogelkugeln folgt einem ähnlichen Trend wie für CaCl₂ besprochen. Mit zunehmender Konzentration werden die Hydrogelkugeln geringfügig kleiner, der Trend ist allerdings bei SrCl₂ weniger stark ausgeprägt als bei CaCl₂.

Die Zunahme der Durchmesser der Granulatkugeln ist dagegen um so offensichtlicher. Die Erklärung folgt der gleichen Logik wie im vorausgegangenen Abschnitt für CaCl_2 erklärt. Durch die Dampfdruckerniedrigung des Wassers aufgrund der hohen Salzkonzentration kommt es zu einem verzögerten Verdampfen. Die zu diesem Zeitpunkt bereits relativ stabile Trägerstruktur kollabiert nicht infolge des Trocknens und es bleibt eine poröse Struktur zurück. Es lässt sich erkennen, dass auf der Oberfläche der aus $5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lösung dargestellten Granulatkugeln teilweise Salz abgeschieden ist. Für thermochemische Untersuchungen ist an der Oberfläche angelagertes Salz nicht wünschenswert. Das überschüssige Salz kann im Verlauf der Synthese durch einen Waschschrift problemlos entfernt werden. Im Folgenden werden Komposite verwendet, die derart behandelt wurden.

Für die Anwendung als thermochemisches Speichermedium eignen sich Ansätze mit hohem Salzanteil und möglichst poröser Struktur. Für C- SrCl_2 , das mit $5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Geliertsalzlösung hergestellt wird, ergibt sich ein Salzgehalt zwischen 78 Gew.-% und 88 Gew.-% bezogen auf das vollständig dehydratisierte Komposit. Abhängig von der Verweilzeit in der Geliertsalzlösung und dem anschließenden Spülen mit Wasser kann der Anteil in den angegebenen Grenzen variieren. Im Folgenden werden für die dargestellte Analytik Kompositmaterialien genutzt, die unter Verwendung einer Geliertsalzlösung mit einer Konzentration von $5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt wurden.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Abbildungen 5.44 und 5.45 zeigen REM-Aufnahmen des Komposits C- SrCl_2 , welches mit $5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SrCl_2 -Geliertsalzlösung dargestellt und bei 140°C getrocknet wurde. Es ist eine poröse Trägerstruktur zu erkennen, in die bereichsweise Salz eingelagert ist. Im Gegensatz zu dem Komposit C- CaCl_2 lassen sich einzelne Salzpartikel identifizieren. Die Salzpartikel sind nicht voneinander isoliert, sondern finden sich in größeren Bereichen zusammengelagert.

Die Anlagerung von Salz in größeren, nicht durch die Trägerstruktur isolierten Bereichen, kann sich im Verlauf von mehreren Zyklen als problematisch erweisen, da eine Aggregation zu großen Salzpartikeln durch die Ausbildung von Passivierungsschichten und verminderter Diffusion zu reduzierten Speicherdichten führen kann. Die relativ hohe Deliquescenzfeuchte von 71 %r.h. bei 23°C (vergleiche Abbildung 2.14) erlaubt allerdings die Verwendung von Reaktionsbedingungen, die eine Deliquescenz und damit einhergehende Aggregation verhindern können.

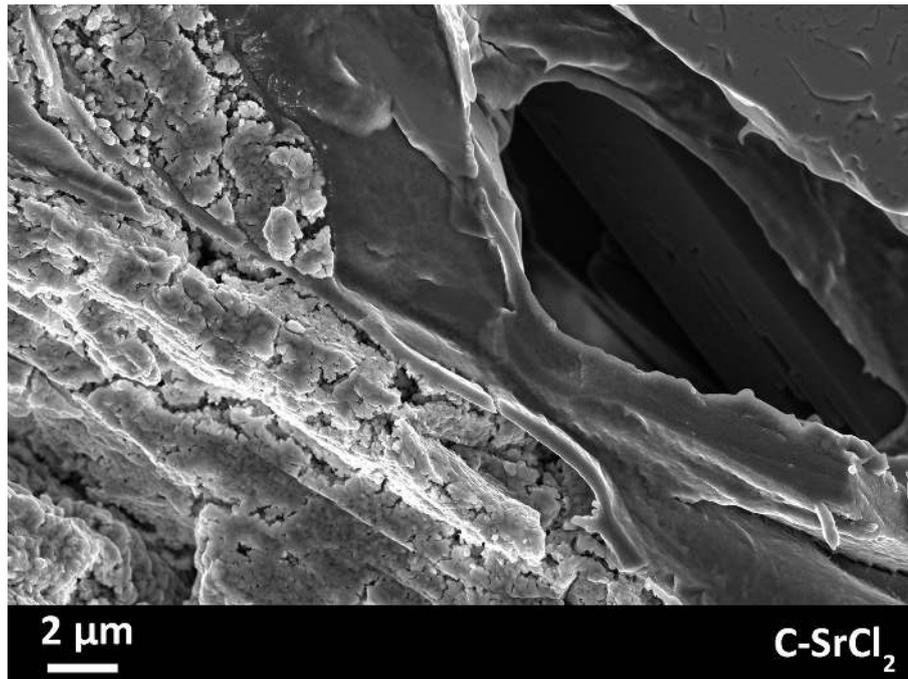


Abbildung 5.44 REM-Aufnahme des SrCl₂-Komposits aufgenommen an einer Bruchfläche innerhalb einer Kompositkugel. Es lassen sich Aggregate von Salzpartikeln erkennen.

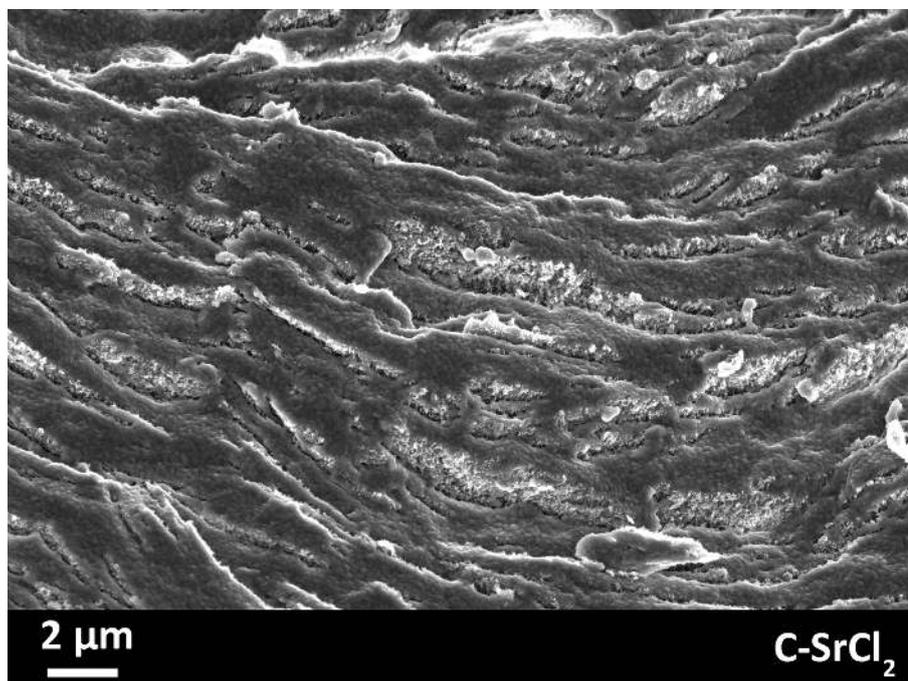


Abbildung 5.45 REM-Aufnahme des SrCl₂-Komposits an einer Bruchfläche innerhalb einer Kompositkugel. Bereiche von Salzpartikeln sind schichtartig durch die Trägerstruktur voneinander isoliert.

Zur Untersuchung der während wiederholter Hydratation und Dehydratation auftretenden Effekte und deren Einfluss auf die Struktur wurde das Komposit wiederholt zyklisiert und

die resultierende Struktur mittels REM untersucht. In Abbildung 5.46 ist das Komposit nach 30 durchgeführten Zyklen gezeigt. Die Aufnahme zeigt die Trägerstruktur und eingeschlossene Salzpartikel. Es sind kleine Salzpartikeln zu erkennen, die in Aggregaten vorliegen und nicht von der Trägerstruktur isoliert werden. Risse, welche sich durch größere Bereiche innerhalb der Salzstruktur ziehen, deuten darauf hin, dass es im Verlauf der Zyklen zur Aggregation und bei der anschließenden Trocknung zum Aufbrechen der Struktur kommt. Die strukturelle Integrität des Komposits scheint allerdings intakt, da die Trägerstruktur keine durchlaufenden Risse zeigt. Der Einfluss der Zyklisierung auf die Speicherdichte und die verwendeten Bedingungen werden später genauer besprochen.

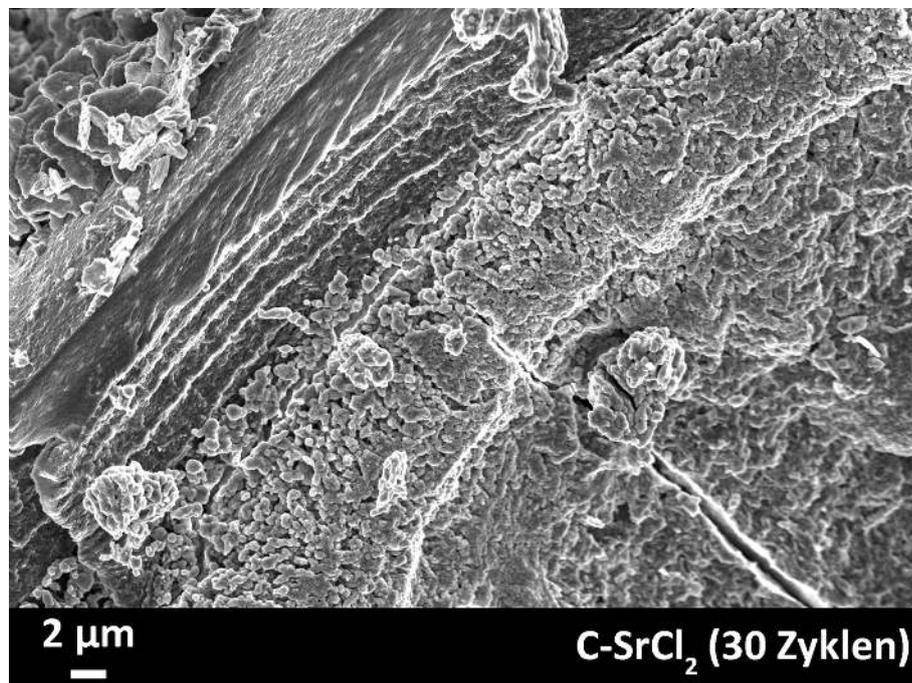


Abbildung 5.46 REM-Aufnahme des SrCl_2 -Komposits nach 30 Zyklen, aufgenommen an einer Bruchfläche innerhalb einer Kompositkugel. Es sind Risse innerhalb der Salzstruktur zu erkennen.

In Abbildung 5.47 sind eine REM-Aufnahme des Komposits C-SrCl_2 und das Ergebnis eines durchgeführten EDX-Line-Scans auf der markierten Horizontalen zu erkennen. Dargestellt ist die Zählrate für die Elemente Strontium, Chlor und Sauerstoff. Eine quantitative Analyse ist nicht möglich, die Präsenz der Elemente innerhalb des Komposits ist allerdings nachweisbar. Die Signalintensitäten von Strontium und Chlor laufen größtenteils parallel, was auf das Vorhandensein von SrCl_2 innerhalb des Komposits schließen lässt. Der zwischenzeitliche Abfall der Intensität zwischen $30 \mu\text{m}$ und $35 \mu\text{m}$ ist durch die Verschattung des Detektors zu erklären und hat vermutlich nichts mit der Probenzusammensetzung zu tun. Die optischen Unterschiede zwischen REM-Aufnahme und EDX-Analyse sind durch die unterschiedlichen Kathodenspannungen von 5 kV für

die REM-Aufnahmen und 20 kV für die EDX-Analysen begründet.

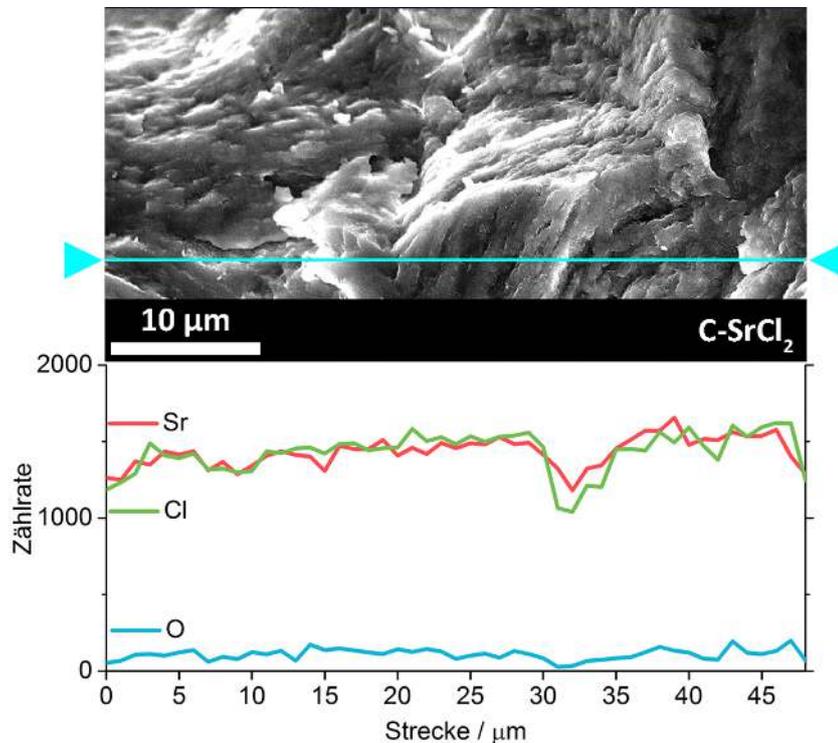


Abbildung 5.47 EDX-Analyse des Komposits C-SrCl₂. Die Linie in der REM-Aufnahme zeigt den Pfad des Scans. Dargestellt ist die Zählrate der detektierten Elemente Sauerstoff, Chlor und Strontium.

Das Komposit C-SrCl₂ besteht aus einer porösen Trägerstruktur, in die in größeren Bereichen Salzpartikel eingelagert sind. Die EDX-Analyse lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem eingelagerten Salz um SrCl₂ handelt. Die nahezu gleichbleibende Intensität der Signale im Messbereich lässt darauf schließen, dass das Salz im untersuchten Bereich homogen verteilt ist. Die Untersuchung des Komposits nach 30 durchlaufenen Zyklen zeigt zwar Risse im Bereich der Salzpartikel, es kann sich aber kein Einfluss auf die Trägerstruktur feststellen lassen.

Quecksilberporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie sollen Informationen bezüglich des Makroporenvolumens und der Porengrößenverteilung erhalten werden (Abbildung 5.48). Das Komposit zeigt eine Porengrößenverteilung, die stark von der des C-CaCl₂ abweicht. Ein Großteil der beobachteten Poren liegt im Bereich von 30 nm bis 200 nm. Außerdem werden Poren im Bereich zwischen 10 µm und 20 µm beobachtet. Es muss daraus geschlossen werden, dass es sich um einen Flaschenhalseffekt handelt und die Porenvolumina, die im

Bereich der kleinen Poren befüllt werden, nicht den tatsächlichen Porenvolumina dieser Poren entsprechen. Vermutlich werden größere Poren durch Flaschenhalsporen kleinerer Größe befüllt. Die in der REM-Aufnahme in Abbildung 5.44 zu sehende Makropore scheint nur durch kleinere Poren zugänglich zu sein. Analog zur Argumentation für das Komposit C-CaCl₂ sind die kleinen Poren diffusionsbestimmend, während die größeren Poren zum Abfangen eines Volumenzuwachses während der Hydratation dienen können. Im Falle des Komposits C-SrCl₂ wurde ein Porenvolumen von 0.18 cm³ g⁻¹ bestimmt.

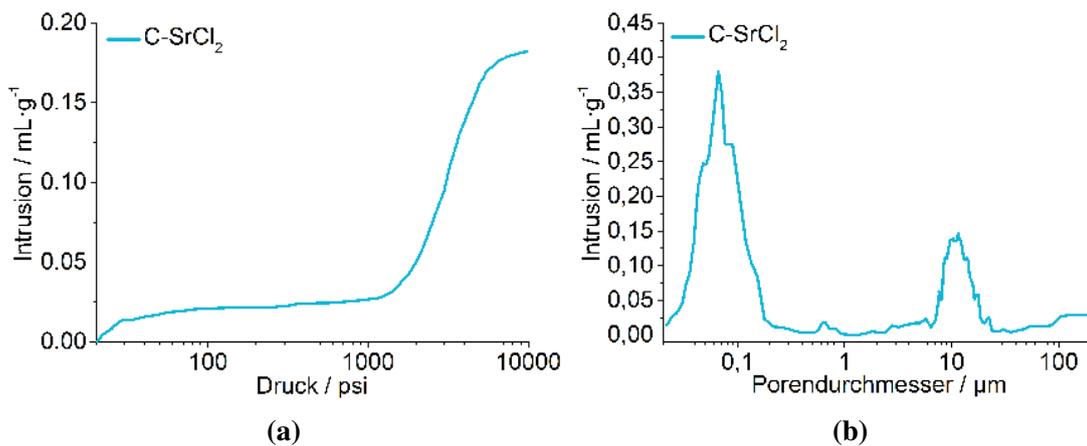


Abbildung 5.48 a) Halblogarithmische Darstellung der Intrusion und Extrusion der Quecksilberporosimetrie des Komposits C-SrCl₂. b) Halblogarithmische Darstellung der Porengrößenverteilung aus der Intrusion. Die Verteilung ist aus der Kombination von Niederdruck und Hochdruckmessung entstanden.

Thermische Analyse und Röntgenbeugung

Abbildung 5.49 zeigt die thermische Analyse des vollständig hydratisierten Komposits C-SrCl₂ in Vergleich zum reinen Salz SrCl₂ · 6H₂O. Die Proben werden in einem Al₂O₃-Tiegel mit 1 K · min⁻¹ in Argon-/Sauerstoffatmosphäre bis auf 400 °C aufgeheizt und der jeweilige Massenverlust aufgezeichnet. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Referenztiegel und Probe kann außerdem eine qualitative Aussage über die auftretenden Enthalpien getroffen werden. Die Dehydratation des Komposits und des reinen Salzes laufen, mit Ausnahme einer kleinen Verschiebung der Kompositdehydratation zu höheren Temperaturen, nahezu identisch ab. Beide Proben zeigen drei schwach ausgeprägte Stufen, die der Dehydratation zum Dihydrat bei etwa 80 °C, zum Monohydrat bei etwa 100 °C und schließlich zum wasserfreien Salz bei 140 °C entsprechen. Die DTA zeigt für alle drei Stufen auf endotherme Reaktionen. Ab 250 °C ist im Falle des Komposits die exotherme Zersetzung der Trägerstruktur zu erkennen. Die unterschiedliche Restmasse von reinem Salz und Komposit zwischen 150 °C und 250 °C entspricht der Masse der Trägerstruktur im Komposit.

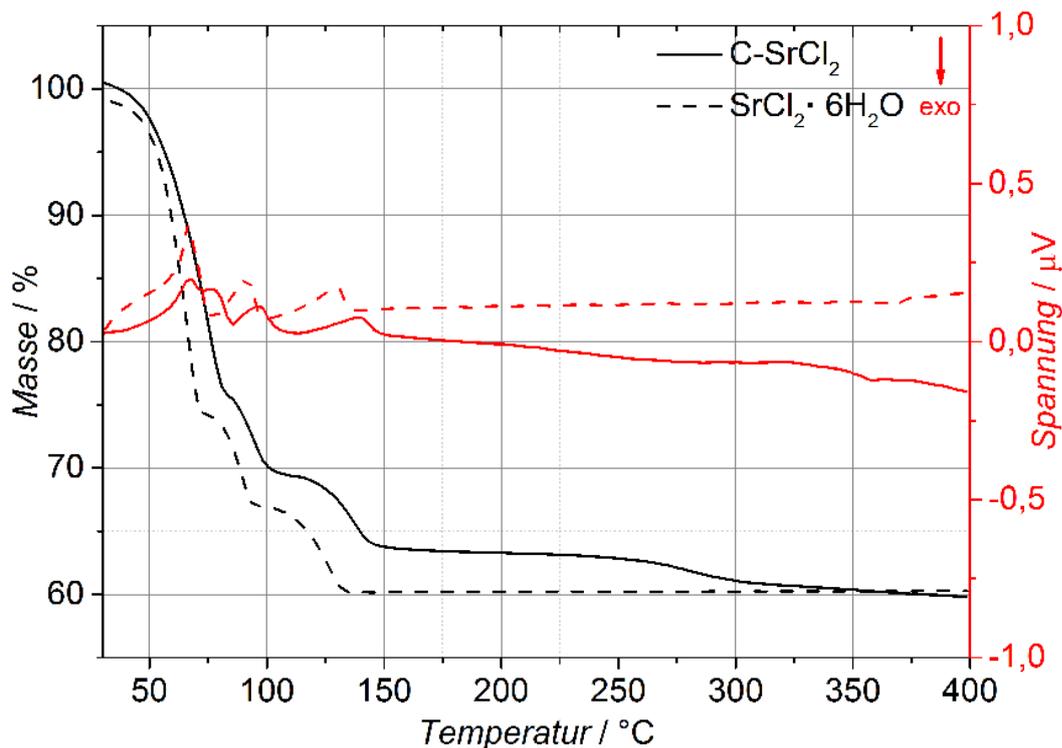


Abbildung 5.49 Thermische Analyse des Komposits C-SrCl₂ und des reinen Salzes SrCl₂ · 6H₂O. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ in einer Mischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:1 mit einem Durchfluss von 20 mL · min⁻¹ durchgeführt.

In Tabelle 5.10 sind die theoretischen Massenverluste für die Dehydratation des Komposits unter Berücksichtigung eines Salzanteils von 86 Gew.-% und die aus der thermischen Analyse bestimmten Werte verglichen. Die theoretischen Werte decken sich gut mit den experimentell bestimmten Daten.

Tabelle 5.10 Dargestellt sind die theoretischen Massen des Komposits C-SrCl₂ beim Durchlaufen der unterschiedlichen Hydratstufen, normiert auf das Hexahydrat, berechnet für einen Salzanteil von 86 Gew.-%. Außerdem sind die relativen Massen bzw. die, den Hydraten entsprechenden, Temperaturen aus TG-DTA und aus P-XRD Experimenten aufgeführt.

Hydrat	rel. Masse theoretisch %	rel. Masse TG-DTA %	Temperatur TG-DTA °C	Temperatur P-XRD °C
C-SrCl ₂ · 6H ₂ O	100	100	25	25
C-SrCl ₂ · 2H ₂ O	76	75	84	45
C-SrCl ₂ · 1H ₂ O	71	69	113	85
C-SrCl ₂	65	64	150	135

Die Abbildungen 5.50a bis 5.50d zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme des Komposits bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Probe wird mit einer Heizrate von $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einer Reaktionskammer aufgeheizt und bei unterschiedlichen Temperaturen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Hierbei verbleibt die Probe für etwa eine Stunde bei der jeweiligen Temperatur, bevor sie weiter aufgeheizt wird. Die Ergebnisse lassen sich in Zusammenhang mit der thermischen Analyse interpretieren, es muss allerdings beachtet werden, dass die Probe bei der XRD länger erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist und daher mehr Zeit zum Erreichen thermodynamischer Gleichgewichte besteht.

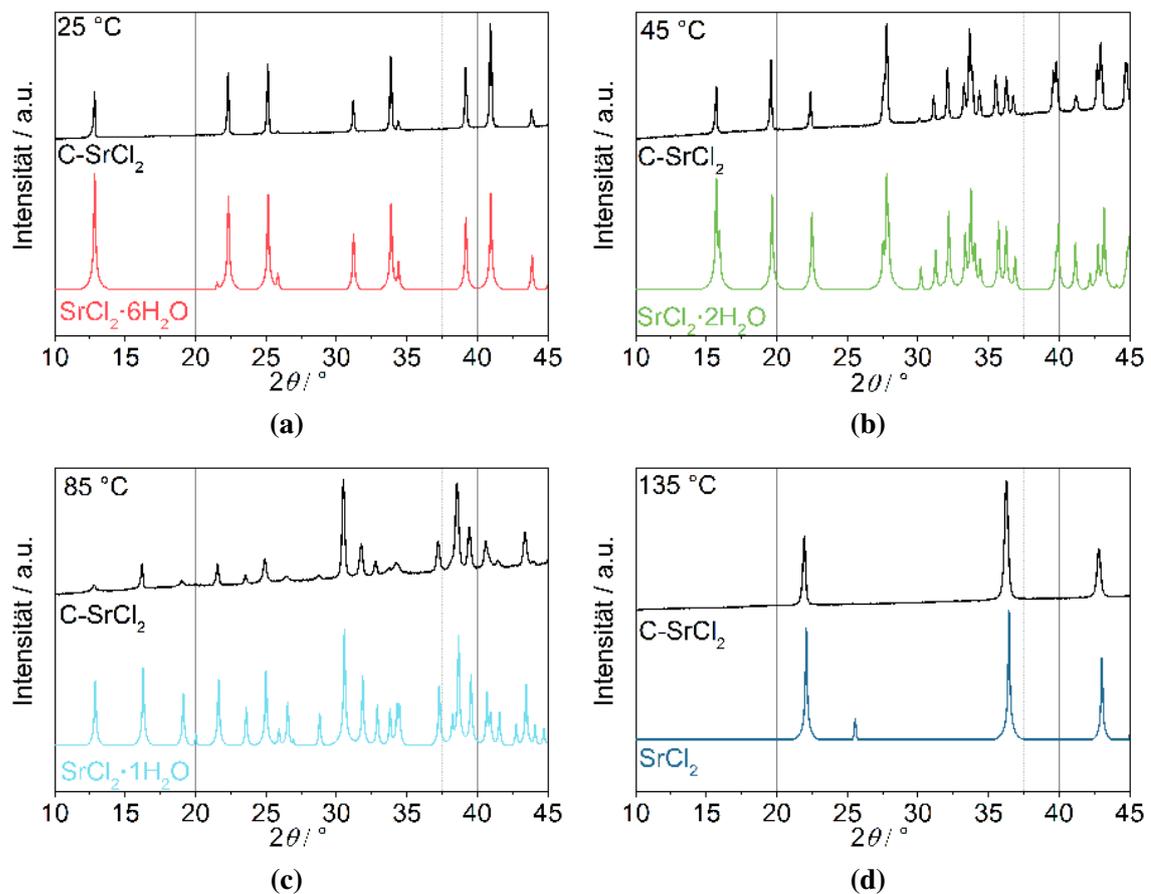


Abbildung 5.50 P-XRD des Komposits C-SrCl₂ bei (a) 25 °C, (b) 45 °C, (c) 85 °C, (d) 135 °C in der Reaktionskammer. Der zu untersuchende Winkelbereich wurde so gewählt, dass allen möglichen auftretenden Hydratspezies signifikante Reflexe zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. SrCl₂: Nr. 28964, SrCl₂ · H₂O: Nr. 60883, SrCl₂ · 2H₂O: Nr. 77328 und SrCl₂ · 6H₂O: Nr. 48110.

Bei Raumtemperatur sind Reflexe zu erkennen, die dem Hexahydrat zugeordnet werden können. Ab Temperaturen von 45 °C sind Reflexe auszumachen, die denen des Dihydrats entsprechen. Hier zeigt sich ein klarer Einfluss der Heizrate und Haltezeit. Während die Dehydratation zum Dihydrat in der TGA-DTA erst bei etwa 80 °C abgeschlossen ist, läuft

die Dehydratation während der Messung der P-XRD aufgrund der langen Haltezeiten wesentlich früher ab (vergleiche Tabelle 5.10). Bei Temperaturen um 80 °C sind Reflexe zu beobachten, die dem Monohydrat entsprechen und ab 135 °C liegt ausschließlich das wasserfreie Salz in kristalliner Form vor. Der Reflex bei $25.5^\circ 2\theta$ des Referenzdiffraktogramms des wasserfreien SrCl_2 ist für das Kompositmaterial bei 135 °C nur sehr schwach zu erkennen. Dies wird auf die vergleichsweise geringe Intensität des Reflexes zurückgeführt.

Sowohl TGA-DTA als auch XRD zeigen eindeutige Dehydrationsstufen, die den jeweiligen Massen und Röntgenpulverdiffraktogrammen der auftretenden Hydratspezies zugeordnet werden können. Es können keine Nebenphasen oder Zwischenstufen beobachtet werden. Die vollständige Dehydratation des Komposits ist unterhalb von 150 °C abgeschlossen.

Wasserdampfsorption

Abbildung 5.51 zeigt die Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits C- SrCl_2 im Vergleich mit der theoretische berechneten Isotherme (siehe Abbildung 2.11 auf Seite 22) bei 23 °C. Es muss berücksichtigt werden, dass die Wasserdampfsorptionen mit einer Charge des Kompositmaterials durchgeführt wurden, die einen Salzanteil von 78 Gew.-% aufweist. Die horizontalen Linien entsprechen den aus der Gewichtszunahme und dem Salzanteil berechneten Hydratstufen (vergleiche Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11 Berechnete Massenänderungen für die Hydratation von reinem SrCl_2 und dem Komposit C- SrCl_2 mit 78 Gew.-% Salzanteil, normiert auf das wasserfreie Material.

Hydrat	Hydrat	rel. Masse SrCl_2 %	rel. Masse C- SrCl_2 (78 Gew.-%) %
Wasserfrei	0 H_2O	100	100
Monohydrat	1 H_2O	111	108
Dihydrat	2 H_2O	123	118
Hexahydrat	6 H_2O	168	153

Die Hydratation zum Monohydrat ist leicht verzögert und bei etwa 10 %r.h. abgeschlossen. Anschließend kommt es zur Bildung des Dihydrats bei etwa 30 %r.h. und oberhalb von 40 %r.h. zur verzögerten Ausbildung des Hexahydrats. Oberhalb von 65 %r.h. kommt es zur Deliquescenz des eingelagerten Salzes.

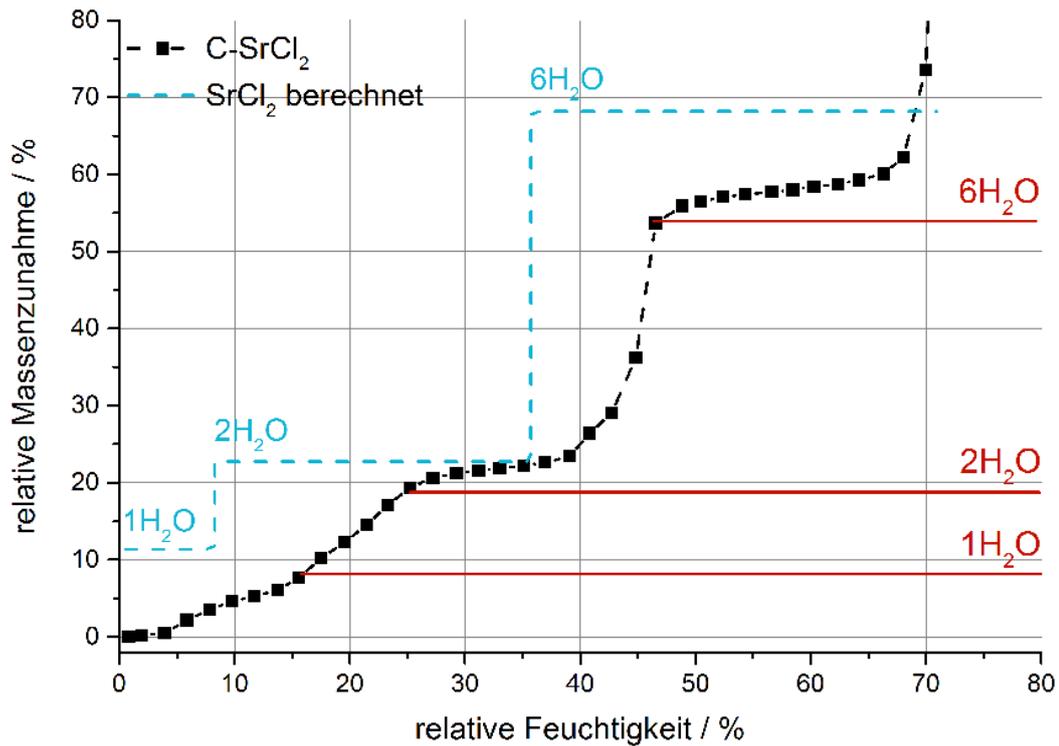


Abbildung 5.51 Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits C-SrCl₂ bei 23 °C im Vergleich zur theoretischen Isotherme. Die horizontalen Linien entsprechen den aus Massenanteil und Gewichtszunahme berechneten Hydratstufen.

Für die Anwendung als thermochemisches Speichermaterial ist eine hohe Deliqueszenzfeuchte vorteilhaft, da eine Lösungsbildung in der Regel vermieden werden soll. Die Hydratation zum Hexahydrat, die mit der größten Wasseraufnahme und damit vermutlich dem größten Beitrag zur Speicherdichte verbunden ist, läuft erst bei etwa 50 %r.h. vollständig ab. Diese relativ hohe Luftfeuchte kann nachteilig für eine Verwendung als thermochemischer Speicher sein, da in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet eine energiereiche Verdampfung von Wasser notwendig sein kann.

Kalorimetrie und Zyklisierung

Abbildung 5.52 zeigt kalorimetrische Messungen des Komposits C-SrCl₂ bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (30 %r.h. und 60 %r.h.). Die gravimetrische Kurve ergibt sich aus dem absolut gemessenen Wärmestrom und der Masse des nach der Messung vorliegenden Komposits. Aus der Schüttdichte des Kompositmaterials und dem gravimetrischen Kurvenverlauf lässt sich eine volumetrische Kurve berechnen. Die relativen Feuchten für die kalorimetrische Messung wurden so gewählt, dass einerseits bei 30 %r.h. die Hydratation zum Dihydrat vollständig abgeschlossen ist und andererseits bei 60 %r.h. das Hexahydrat gebildet wird. Während die Hydratation bei 30 %r.h. einen relativ flachen

Kurvenverlauf liefert, kann die Hydratation bei 60 %r.h. in mehrere Stufen unterteilt werden. Zu beobachten ist ein hoher initialer Wärmefluss, der auf Adsorption von Wasser auf der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Nach etwa 1 h dominiert die Hydratation des Salzes, die einen stetig fallenden Wärmestrom liefert. Ab etwa 9 h wird der Kurvenverlauf flacher und es wird über einen langen Zeitraum Wärme freigesetzt. Dieser Kurvenverlauf kann mit der bei hoher relativer Feuchte schnell ablaufenden Hydratation zum Dihydrat, dem damit einhergehendem großen Wärmefluss und der anschließenden langsameren Hydratation zum Hexahydrat erklärt werden.

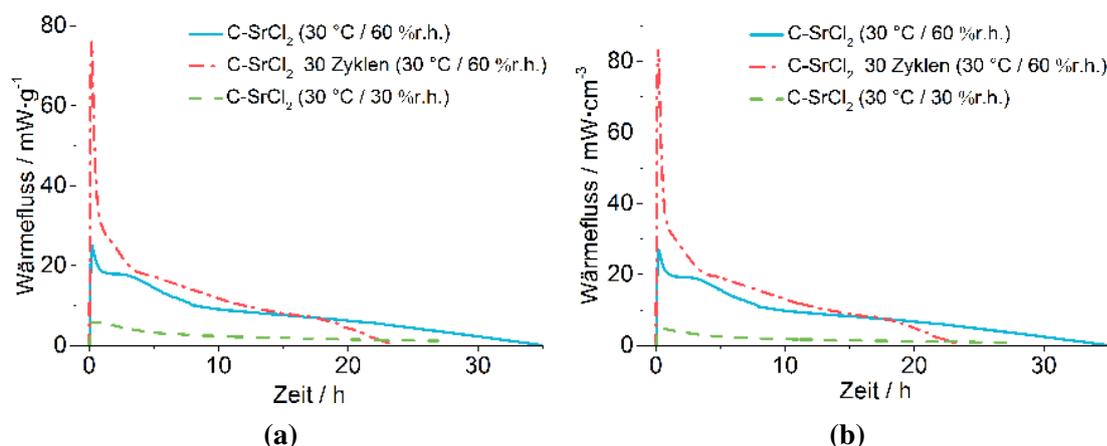


Abbildung 5.52 Kalorimetrische Analyse des Komposits C-SrCl₂ bei unterschiedlichen Bedingungen. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹ durchgeführt. Zum Zeitpunkt 0 h wird der Gasstrom von trockenem N₂ auf feuchtes N₂ umgestellt und der Wärmefluss wird zeitaufgelöst ausgegeben. a) Zeigt den gravimetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf die Masse des Komposits. b) Zeigt den volumetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf das Schüttvolumen des Komposits.

Das Kompositmaterial wurde nach der Durchführung von 30 Hydratations- und Dehydratationszyklen erneut vermessen. Bemerkenswert ist der hohe Wärmefluss zu Anfang der Messung. Das kann auf eine vergrößerte Oberfläche zurückgeführt werden, die für zusätzliche Adsorptionsplätze und damit einen höheren Wärmefluss sorgt. Dies lässt sich möglicherweise mit Veränderungen der Salzkristalle und deren Umlagerung im Verlauf der Zyklen erklären. Es verändert sich zum einen die Oberfläche des Salzes und zum anderen wird möglicherweise zusätzliche Oberfläche der Trägerstruktur für die Adsorption zugänglich. Eine derartige Beobachtung konnte für das Komposit C-CaCl₂ nicht gemacht werden. Es ist denkbar, dass auftretende Deliquescenz im Falle des eingelagerten CaCl₂ eine Vergrößerung der Partikeloberfläche verhindert. Im Fall des Komposits C-SrCl₂ kann unter den Bedingungen der kalorimetrischen Messung und der Zyklisierung eine Deliquescenz ausgeschlossen werden. Bis etwa 15 h liefert die zyklisierte Probe einen höheren Wärmefluss als die nicht zyklisierte Probe. Anschließend fällt der beobachtete

Wärmefluss schneller ab. Auch diese Beobachtung ist mit der Annahme einer verbesserten Zugänglichkeit der Salzes und damit einhergehenden schnelleren Hydratation konsistent.

Aus der Integration der gemessenen Wärmeströme über die Zeit lässt sich die jeweilige gravimetrische bzw. volumetrische Speicherichte berechnen. Die Schüttdichte sowie die gravimetrische als auch volumetrische Speicherichte für die jeweiligen Bedingungen sind in Tabelle 5.12 dargestellt. Die Speicherichte scheint sich im Verlauf der Zyklisierung leicht zu vergrößern, was auf eine verbesserte Zugänglichkeit des Salzes zurückgeführt wird.

Die experimentell bestimmten Speicherichten sollen mit der theoretisch möglichen Speicherichte des reinen Salzes verglichen werden. Für die Berechnung wird die theoretische Speicherichte bezogen auf das Volumen des dehydratisierten Salzes (SrCl_2) von $6.69 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ genutzt. Zu Beachten ist, dass dieser Wert von der üblicherweise angegebenen Speicherichte abweicht, da Speicherichten in der Regel auf das Volumen und die Molmasse des hydratisierten Salzes bezogen werden. In diesem Fall ist eine derartige Berechnung notwendig, da im Folgenden der Volumenanteil des Salzes in der Materialschüttung des Komposit in dehydratisiertem Zustand bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen werden soll. Es wird von einer Raumerfüllung der Komposit-schüttung von 65 % ausgegangen. Aus der Schüttdichte des Materials in dehydratisiertem Zustand von $0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und der Raumerfüllung der Schüttung kann eine Materialdichte der einzelnen Kugel von $1.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berechnet werden. Wird das Porenvolumen innerhalb der Kompositkugeln von $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches durch Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde, berücksichtigt, ergibt sich innerhalb der Kompositkugeln eine Raumerfüllung von 81 %. Aus dem gravimetrischen Gewichtsanteil des Salzes am Komposit von 78 Gew.-%, der Dichte des dehydratisierten Salzes von $3.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (SrCl_2) und des Polymers von $0.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Annahme) wird der volumetrische Anteil des Salzes von 48 Vol.-% berechnet. Wird die Raumerfüllung der Schüttung (65 %), die Raumerfüllung innerhalb der Kompositkugel (81 %) und der Volumenanteil des Salzes am Komposit (48 Vol.-%) berücksichtigt ergibt sich ein volumetrischer Anteil des Salzes in der Schüttung von 25 Vol.-%. Wird dieser Wert auf die Speicherichte des reinen dehydratisierten Salzes angewendet ergibt sich eine theoretisch mögliche Speicherichte von $1.69 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$. Der experimentell bestimmte Wert von $1.05 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 60 %r.h. liegt deutlich unterhalb des theoretisch möglichen Werts, was auf eine unvollständige Hydratation hindeuten kann. Wie schon anhand der Wasserdampfsorption zu erkennen, läuft bei 30 %r.h. keine vollständige Hydratation ab, was sich in der geringen Speicherichte ausdrückt.

Tabelle 5.12 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits C-SrCl₂ bei 30 °C und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Die Probenmasse bezieht sich auf die Masse der hydratisierten Probe. Auf dieser Probenmasse basiert auch die gravimetrische Speicherkapazität. Die volumetrische Speicherdichte basiert auf der gravimetrischen Speicherkapazität und der Schüttdichte des hydratisierten Materials. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

rel. Feuchte %	Probenmasse mg	Schüttdichte g · cm ⁻³	Wärme kJ	Speicherkapazität kJ · g ⁻¹	Speicherdichte kJ · cm ⁻³
30	321	0.77	0.08	0.24	0.18
60	455	1.08	0.44	0.97	1.05
60 (30 Zyklen)	380	1.11	0.41	1.05	1.16

Abbildung 5.53 zeigt das verwendete Temperatur- und Feuchteprogramm für die durchgeführte Zyklisierung. Es wurden Bedingungen gewählt, die eine Zyklisierung im Bereich der annähernd vollständigen Hydratation und partiellen Dehydratation ermöglichen, um den größtmöglichen während der Anwendung auftretenden strukturellen Stress innerhalb des Materials zu simulieren.

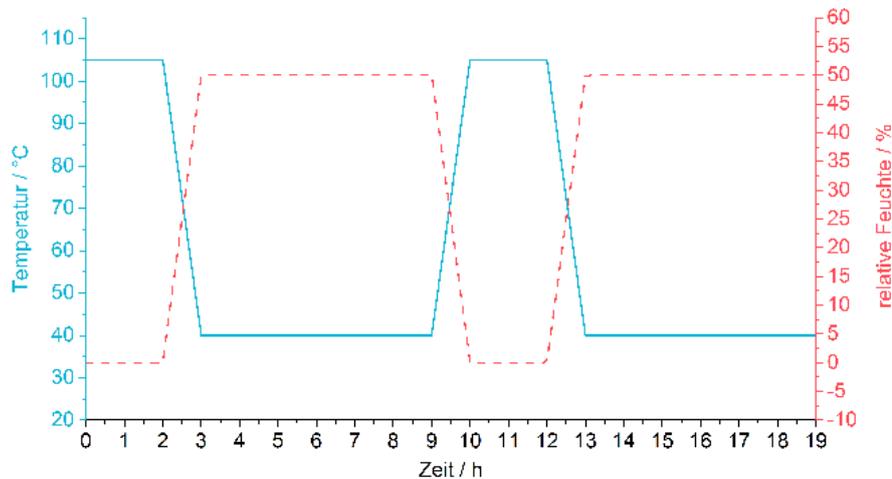


Abbildung 5.53 Temperatur- und Feuchteprofil zur Zyklisierung des Komposits C-SrCl₂. Die Temperatur ist als durchgehende Linie, die relative Feuchte als unterbrochene Linie dargestellt.

Bewertung

Vergleichbar mit dem Komposit C-CaCl₂, spricht die einfache und gut skalierbare Syntheseroute für das Komposit C-SrCl₂. Das im Komposit eingelagerte Salz ist in der Lage etwa 50 Gew.-% Wasser bei relativen Feuchten von 50 %r.h. aufzunehmen und das eingelagerte Wasser bei Temperaturen unterhalb von 150 °C wieder freizusetzen. Die mit der Reaktion verbundene Speicherdichte ist mit 1.05 kJ · cm⁻³ etwa 30 % geringer als die für eingelagertes CaCl₂ bei 30 %r.h. beobachtete Speicherdichte, allerdings kann im Falle

von SrCl_2 davon ausgegangen werden, dass es nicht zur Deliquescenz des Salzes kommt. Als Vergleichswert kann eine Komposit aus 58 Gew.-% SrBr_2 in Silicagel genannt werden, das eine Speicherdichte von $0.73 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erreicht.^[92] Die unterschiedlichen Salzeigenschaften und Reaktionsbedingungen erschweren einen direkt Vergleich allerdings.

Das dargestellte System aus SrCl_2 in einer alginatbasierten Matrix ist in der Lage, einen anderen Feuchtebereich abzudecken als das Material mit eingelagertem CaCl_2 und kann für Anwendungen mit anderen Randbedingungen eingesetzt werden. Vorteilhaft sind die klar erkennbaren Hydratationsstufen, die als kristalline Hydrate auftreten. Außerdem führt die vergleichsweise hohe Deliquescenzfeuchte zu einer erhöhten Stabilität im Vergleich mit dem Komposit C- CaCl_2 . Aufgrund der höheren Kosten (etwa Faktor 10) des eingesetzten Salzes scheint die Anwendung als thermochemisches Speichermaterial weniger naheliegend, kann aber möglicherweise bei speziellen Anforderungen in Betracht gezogen werden.

5.3.2 Kompositsynthese durch Vorläufersalztransformation

Im Folgenden soll eine zweite Syntheseroute vorgestellt werden, die unter Bildung eines Hydrogels zu thermochemisch aktiven Kompositen führt. Die Bottom-Up-Synthese von Polymer/Salz-Kompositen durch Vorläufersalztransformation erfolgt durch die tropfenweise Zugabe einer Suspension aus Vorläufersalzpartikeln in einer wässrigen Alginatlösung zu einer Geliertsalzlösung (Abbildung 5.54). Nach der Trocknung des so gebildeten Hydrogels mit eingelagertem Vorläufersalz, kann das Geliertsalz extrahiert und das Vorläufersalz durch geeignete Behandlung in ein Aktivsalz überführt werden. Analog zu der in den vorausgegangenen Kapitel beschriebenen Syntheseroute kann ein Granulat aus sphärischen Kompositkugeln mit Durchmessern zwischen etwa 0.5 mm und 5 mm erhalten werden, welches sich gut für Anwendungen in Schüttbetten eignet.

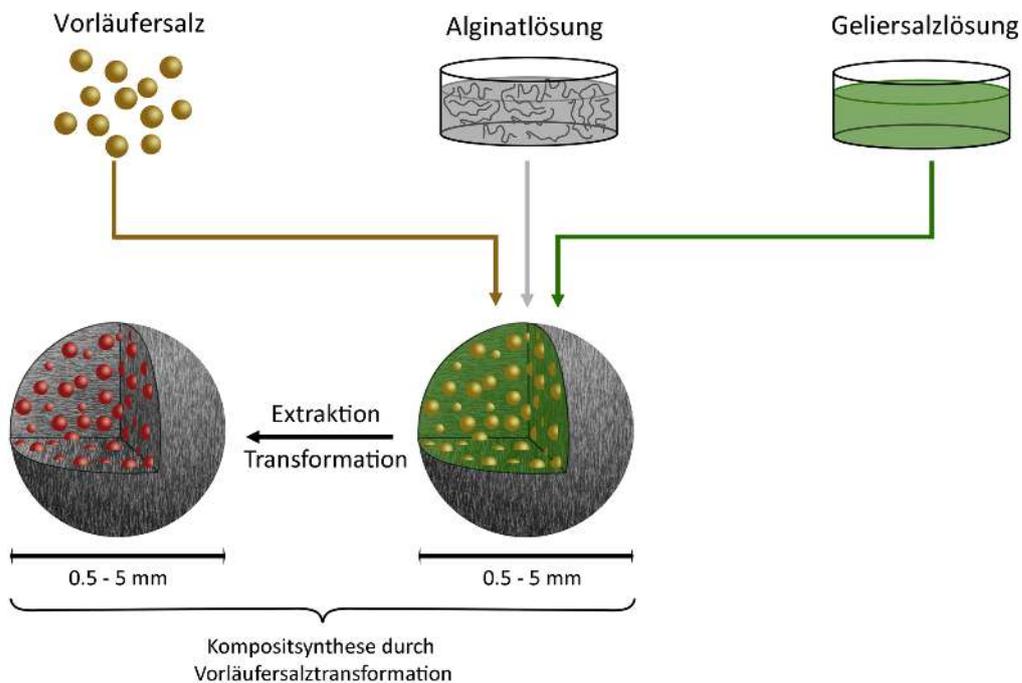


Abbildung 5.54 Schematische Darstellung der Synthese thermochemisch aktiver Komposite durch die Einbringung von Vorläufersalzpartikeln in die alginatbasierte Trägerstruktur und anschließende Transformation der Vorläufersalze in Aktivsalze.

Die Auswahl des Vorläufersalzes hängt primär mit dem angestrebten Aktivsalz zusammen. Über das Vorläufersalz kann maßgeblich Einfluss auf das dargestellte Komposit genommen werden. Im Folgenden werden die durch Vorläufersalztransformation erhaltenen Komposite behandelt. Eingangs sollen einige allgemeine Synthesebedingungen besprochen werden und im Anschluss die Komposite eingehend diskutiert werden. Die Komposite werden als P-C-Salz bezeichnet. Hierbei steht P für <Precursor>, C für <Composite> und Salz für das jeweils eingesetzte Salz, wobei die Vorläufersalze $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hydromagnesit) als Mg und CaCO_3 (Calcit) als Ca abgekürzt werden. Der Fokus der Arbeit liegt

auf der Verwendung von Hydromagnesit als Vorläufersalz und dessen Umwandlung in das Aktivsalz MgSO_4 zur Synthese des Komposits P-C- MgSO_4 . Außerdem wird das System P-C- MgCl_2 , resultierend aus der Transformation von Hydromagnesit in das Aktivsalz MgCl_2 , besprochen. Am Beispiel des Komposits P-C- CaCl_2 soll durch die Umwandlung des Vorläufersalzes CaCO_3 in CaCl_2 die Flexibilität der Syntheseroute aufgezeigt werden.

Die Verwendung eines Vorläufersalzes bringt den Vorteil mit sich, den Anteil an Aktivsalz direkt beeinflussen zu können. Außerdem hat das Vorläufersalz einen Einfluss auf die Struktur und Stabilität des gebildeten Komposits. Abbildung 5.55 zeigt REM-Aufnahmen der Komposite, die mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Alginat zu Vorläufersalz hergestellt wurden.

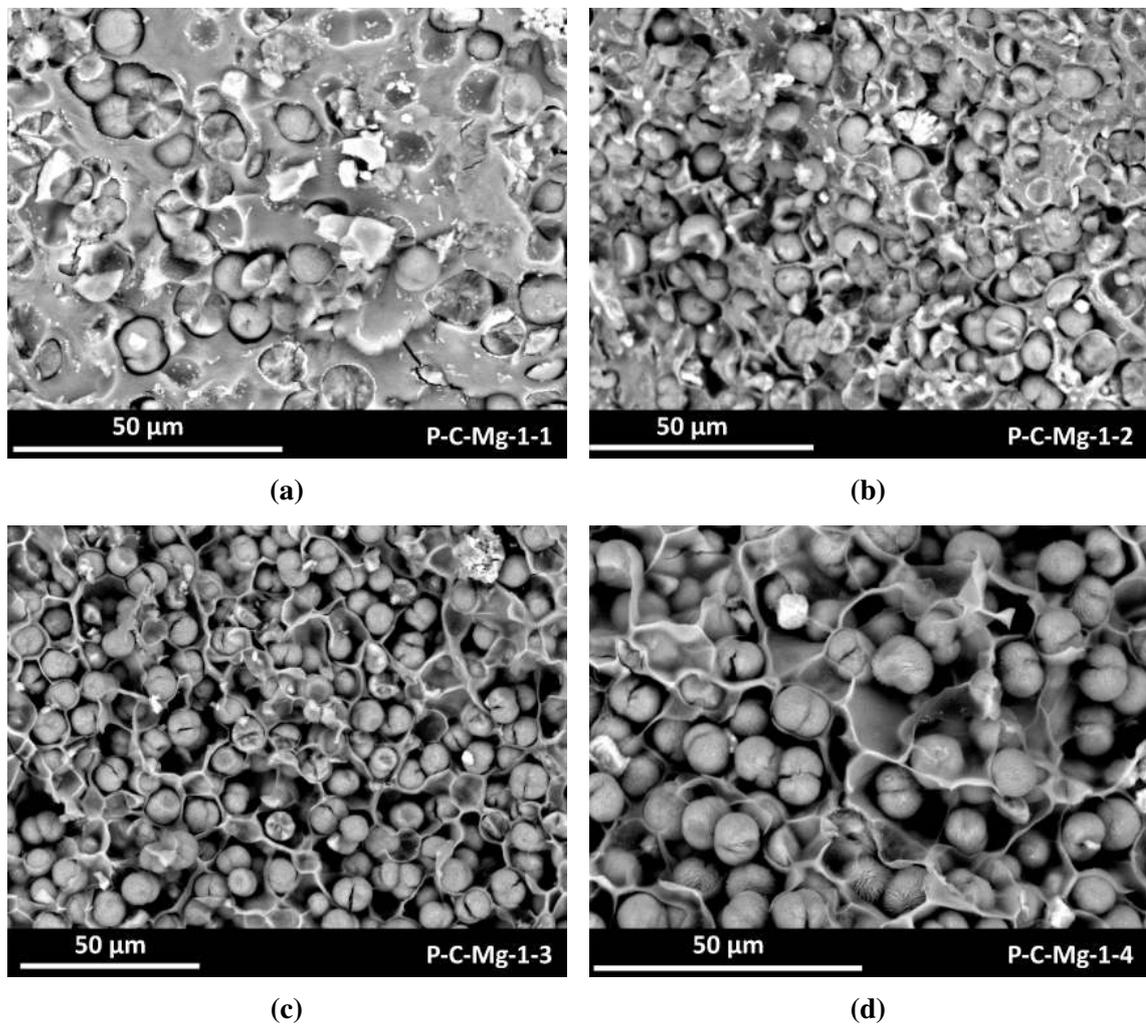


Abbildung 5.55 REM-Aufnahmen der Komposite mit eingelagertem Hydromagnesit und unterschiedlichem Anteil von Alginat zu Vorläufersalz. Angegeben ist jeweils die relative Masse Alginat:Vorläufersalz. (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.

In allen Fällen wurde eine 2 Gew.-%-ige Alginatlösung verwendet, die mit verschiedenen Massen an Hydromagnesitpartikeln vermischt wurde. Die Suspension wurde jeweils in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 -Lösung getropft und das entstandene Hydrogel anschließend getrocknet. Die Aufnahmen sind vor der Transformation ins Aktivsalz aufgenommen und sollen verdeutlichen, wie die Vorläufersalzmenge die Porosität des Komposits beeinflusst. Abbildung 5.55a zeigt das Komposit mit einem Massenverhältnis von 1:1. Es sind große Bereiche reiner Trägerstruktur mit teilweise isolierten und teilweise aggregierten Vorläufersalzpartikeln zu erkennen. Das Komposit ist nahezu unporös, da der hohe Alginatanteil zu einem dicht gepackten Trägermaterial führt. Das Vorläufersalz scheint vollständig in Kontakt zur Trägerstruktur zu sein. Eine Umsetzung des Vorläufersalzes ins Aktivsalz ist aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der Vorläufersalzpartikel nicht möglich.

Abbildung 5.55b zeigt das Komposit mit einem Verhältnis von 1:2. Es ist ein größerer Anteil an Partikeln zu erkennen, die allerdings weiterhin in einer relativ kompakten Trägerstruktur eingebettet sind. Auch bei diesem Verhältnis läuft die Umsetzung zum Aktivsalz unvollständig ab.

Die Abbildungen 5.55c und 5.55d zeigen die Komposite mit Verhältnissen von 1:3 und 1:4. Es ist klar zu erkennen, dass die Trägerstruktur porös ist und die Vorläufersalzpartikel isoliert, wobei die Partikel nicht vollständig in Kontakt zur Trägerstruktur stehen. Die Zugänglichkeit der Vorläufersalzpartikel für die Umsetzung ins Aktivsalz ist gegeben. Oberhalb eines Verhältnisses von 1:4 ist die Trägerstruktur nicht ausreichend solide, sodass kein stabiles Komposit vorliegt. Da ein hoher Salzanteil für eine hohe Speicherdichte verantwortlich ist, werden im Folgenden Massenverhältnisse von Alginat zu Vorläufersalz von 1:4 genutzt.

Im Abschnitt 5.3.1 konnte gezeigt werden, dass Geliertsalze, die sich gleichzeitig als Aktivsalze eignen, hervorragend zur Synthese von thermochemisch aktiven Kompositen eingesetzt werden können. Soll ein Vorläufersalz in das Hydrogel eingebracht werden und anschließend in ein Aktivsalz umgewandelt werden, ist dieser Weg ebenfalls möglich. So können unter geeigneten Reaktionsbedingungen Komposite gebildet werden, welche sowohl ein Aktivsalz aus der Geliertlösung als auch ein Aktivsalz aus dem Vorläufersalz enthalten. Hierzu könnte z.B. eine Suspension aus Hydromagnesit in einer Alginatlösung mit Hilfe von CaCl_2 geliert werden und das eingelagerte Hydromagnesit im Anschluss daran mit Chlorwasserstoff umgesetzt werden. Es würde sich ein Komposit aus einer alginatbasierten Trägerstruktur mit eingelagertem CaCl_2 aus dem Geliertsalz und MgCl_2

aus dem Vorläufersalz ergeben. Zwar können derartige Komposite hervorragende Eigenschaften in Bezug auf die thermochemische Speicherung aufweisen, eine Analyse der auftretenden Prozesse ist allerdings sehr komplex. Einzelne Hydratationsstufen können unter Umständen nicht einem einzelnen Salz zugeordnet werden und die Bildung von Mischsalzen ist nicht auszuschließen. Aus diesem Grund wird für die Untersuchung der Komposite mit Vorläufersalzen zur Gelierung ein Salz genutzt, das selbst nicht als Aktivsalz fungiert. Ein vielversprechender Kandidat ist Calciumlactat, das in Bezug auf die Gelbildung mit Alginaten gut untersucht ist. Auch bei der Verwendung von Calciumlactat ist nicht auszuschließen, dass geringe Mengen eines calciumbasierten Salzes im finalen Komposit vorhanden sind. So können aus dem Calciumlactat stammende Calciumionen, die durch das Alginat koordiniert sind, bei der Umsetzung mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu CaSO_4 bzw. CaCl_2 reagieren. Während CaSO_4 als inaktives Salz lediglich zusätzliches Gewicht und Volumen bedeutet, kann CaCl_2 aktiv an der Hydratation und Dehydratation teilhaben. Eine geringe Restmasse eines aus dem Geliertsalz stammenden zusätzlichen Salzes ist nicht vollständig zu verhindern, die Verwendung von Calciumlactat minimiert allerdings den Anteil eines zusätzlich vorhandenen Aktivsalzes, da es selbst nicht aktiv am Prozess der Wärmespeicherung teilnimmt.

Abbildung 5.56 zeigt ein Foto der Komposite mit eingelagertem Hydromagnesit, die bei Temperaturen zwischen 60 °C und 250 °C getrocknet wurden. Die Komposite wurden im Anschluss an die Trocknung mit Wasser gewaschen, um überschüssiges Geliertsalz zu entfernen.



Abbildung 5.56 Foto der Komposite mit eingelagertem Hydromagnesit welche bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 60 °C und 250 °C getrocknet wurden.

Die Kompositmaterialien sollen nach der Transformation des Vorläufersalzes reversibel hydratisiert und dehydratisiert werden. Für die solarthermische Dehydratation sind Temperaturen oberhalb von 100 °C einsetzbar, daher soll das Kompositmaterial bei Temperaturen oberhalb von 100 °C vorbehandelt werden. Die Komposite, die bei Temperaturen

von 180 °C und darüber getrocknet wurden, zerfallen beim Waschen mit Wasser, was für eine verminderte Stabilität spricht. Es ist denkbar, dass durch die erhöhte Temperatur die Zersetzung der polysaccharidbasierten Trägerstruktur einsetzt, was das Komposit im direkten Kontakt mit flüssigem Wasser instabil werden lässt. Die Stabilität der Komposite ist vor allem in Hinblick auf die wiederholte Hydratation des eingelagerten Salzes entscheidend, daher wurde die Trocknungstemperatur für die Komposite auf 140 °C festgelegt.

5.3.2.1 Magnesiumsulfat (P-C-MgSO₄)

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Grundlagen für die Synthese von thermochemisch aktiven Kompositmaterialien mit Hilfe von Vorläufersalzen besprochen. Im Folgenden soll mit dem erlangten Wissen ein Komposit bestehend aus einer alginatbasierten Trägerstruktur und eingelagertem MgSO₄ umfänglich diskutiert werden. Wie im Abschnitt 2.2.1 besprochen, ist die Verwendung von MgSO₄ als Aktivsalz mit einigen Schwierigkeiten, wie etwa einer extrem langsamen Reaktionskinetik, verbunden. Für die Untersuchung der dargestellten Komposite eignet sich das Salz allerdings hervorragend. Die langsame Reaktionskinetik und vor allem die hohe Deliqueszenzfeuchte verhindern unerwünschte Reaktionen bei der Probenpräparation und Analyse und erlauben daher eine genaue Untersuchung der Kompositeigenschaften. Ein besonderer Fokus soll auf der Struktur des Kompositmaterials liegen. Die Verwendung eines Vorläufersalzes erlaubt es, Salzpartikel definierter Größe einzusetzen. Es soll untersucht werden, ob die Partikelgröße auch nach der Transformation bestehen bleibt und wie sich das Komposit im Verlaufe mehrere Zyklen verhält. Außerdem werden, in Analogie zu den durch Salzfällung erhaltenen Kompositen, das Hydratations- und Dehydratationsverhalten, die Wasserdampfsorption und die Speicherdichte des Materials besprochen.

Für die Synthese der untersuchten Komposite wurden eine 2 Gew.-%ige Alginatlösung und Vorläufersalzpartikel mit einem Durchmesser von etwa 9 μm verwendet. Das Massenverhältnis von Alginat zu Vorläufersalz beträgt 1 zu 4, woraus im finalen Komposit ein MgSO₄-Anteil von 77 Gew.-% - 81 Gew.-% resultiert. Die Suspension aus Vorläufersalz und Alginatlösung wurde mit 0.2 mol · L⁻¹ Calciumlactatlösung geliert und das entstandene Hydrogel bei 140 °C getrocknet.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Abbildung 5.57 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits P-C-Mg nach dem Trocknen bei 140 °C. Die Aufnahme zeigt eine Bruchfläche einer Kompositkugel mit mehreren intakten und einem aufgebrochenen Vorläufersalzpartikel. Es ist gut zu erkennen, wie die alginatbasierte Trägerstruktur die Vorläufersalzpartikel einschließt. Außerdem ist zu erkennen, dass das Komposit eine poröse Struktur aufweist, die für eine gute Gasdiffusion innerhalb der einzelnen Kompositkugeln sorgt.

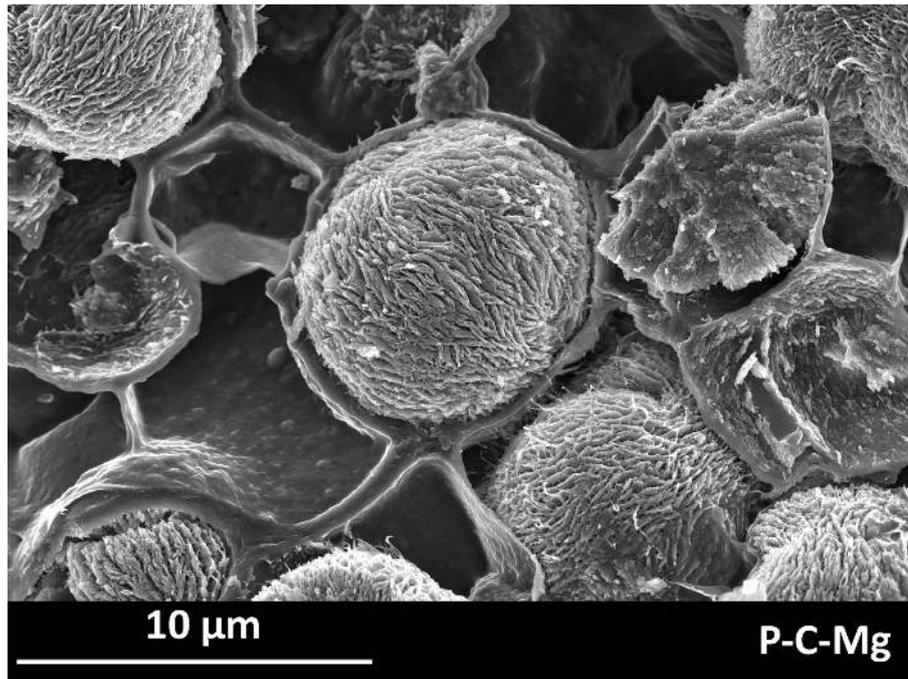


Abbildung 5.57 REM-Aufnahme des Komposits P-C-Mg mit eingelagertem Vorläufersalz. Abgebildet ist die Bruchfläche durch eine Kompositkugel. Es sind mehrere intakte und ein aufgebrochener Vorläufersalzpartikel zu erkennen.

Das Komposit P-C-Mg wurde für mehrere Tage mit einer Lösung aus Schwefelsäure und Diethylether behandelt, was zur Zersetzung des Vorläufersalzes unter Bildung von MgSO_4 führte. Das entstehende CO_2 entweicht gasförmig und das gebildete H_2O verdünnt die stark hygroskopische Schwefelsäurelösung. Das Komposit besteht nach der Transformation aus einer alginatbasierten Trägerstruktur und dem eingelagerten Aktivsalz MgSO_4 . Abbildung 5.58 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits P-C- MgSO_4 nach der Transformation. Die sphärische Struktur der Salzpartikel ist weiterhin zu erkennen und auch die Trägermatrix ist auszumachen. Die gesamte Oberfläche scheint von kleinen Salzkristallen belegt zu sein. Dies ist auf den Transformationsprozess zurückzuführen. Das Vorläufersalz wird in einem Lösungsmittel angelöst und fällt anschließend aufgrund der schlechten Löslichkeit in Diethylether und Schwefelsäure als MgSO_4 aus. Das in der Schwefelsäure vorhandene und während der Zersetzung freigesetzte Wasser sorgt für eine minimale Löslichkeit, wodurch die Mg^{2+} -Ionen eine gewisse Mobilität innerhalb der Lösung aufweisen. Bei der Trocknung des transformierten Komposits fällt das Salz anschließend wieder aus. Die Mobilität des Salzes innerhalb des Komposits ist ein unerwünschter Nebeneffekt, er kann aber aufgrund des geringen Ausmaßes vernachlässigt werden. Entscheidend ist, dass die poröse Kompositstruktur bestehen bleibt und der Großteil des Salzes weiterhin als definierte Partikel vorliegt. Es ist klar zu erkennen, dass sowohl Form als auch Größe des Vorläufersalzpartikels aufgrund der räumlichen Limitierung durch die Trägerstruktur

bestehen bleiben.

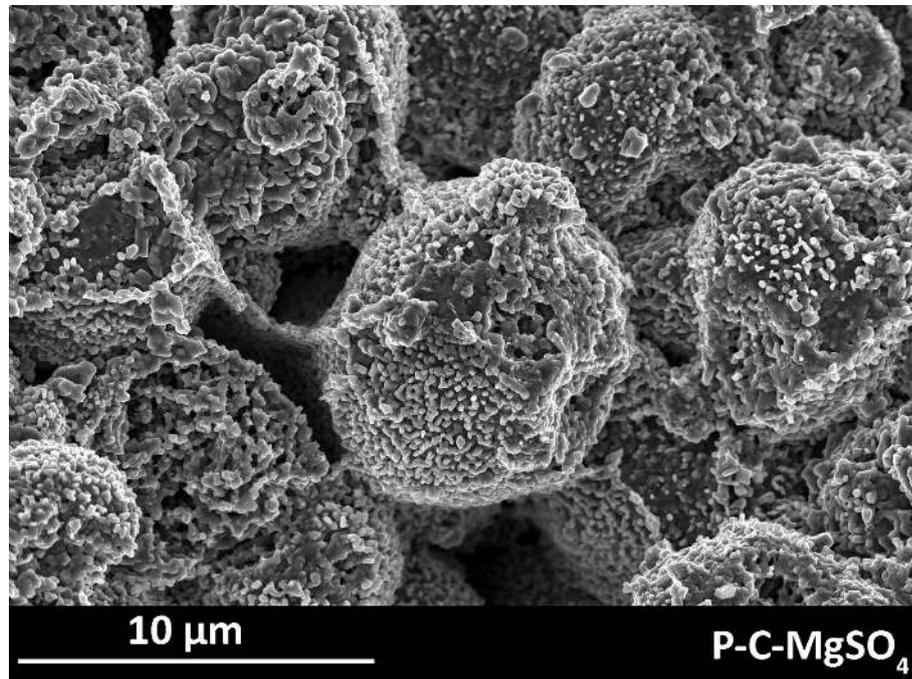


Abbildung 5.58 REM-Aufnahme des P-C-MgSO₄-Komposits nach der Transformation des Vorläufersalzes mit Schwefelsäure bei 5kV-Kathodenspannung. Gezeigt ist die Bruchfläche durch eine Kompositkugel.

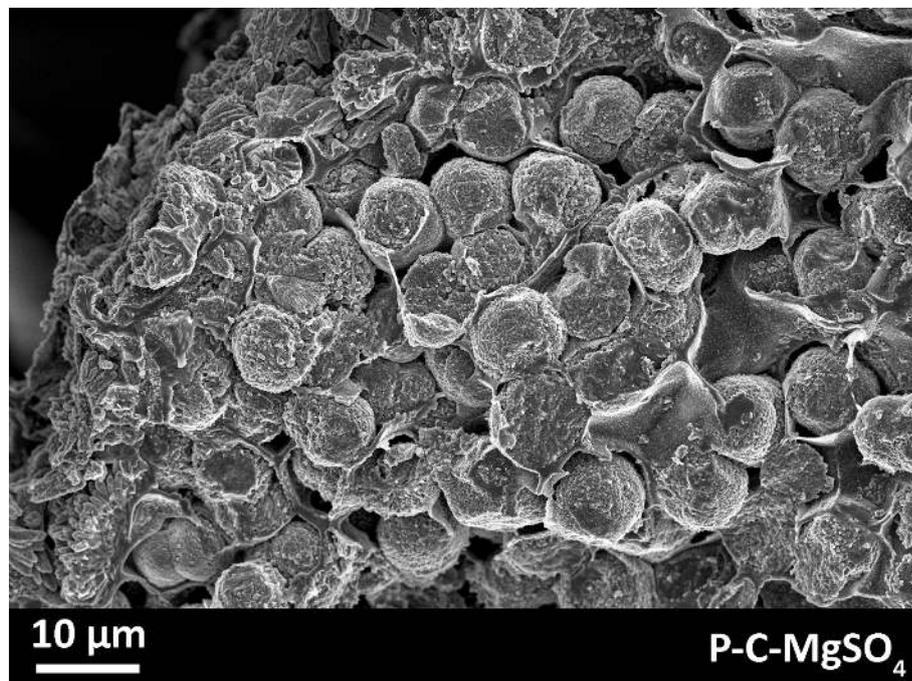


Abbildung 5.59 REM-Aufnahme an der Kante einer Kugel des P-C-MgSO₄ Komposits. Abgebildet ist die Bruchfläche an der Kante einer Kompositkugel. An der linken Seite ist die Kugeloberfläche zu sehen.

Zur weiteren Strukturaufklärung sollen zwei weitere REM-Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung besprochen werden. Abbildung 5.59 zeigt eine Kompositkugel im Querschnitt. Es sind die eingelagerten MgSO_4 -Partikel zu erkennen, die von der Trägerstruktur stabilisiert werden. Es ist gut erkennbar, dass es sich weiterhin um eine poröse Struktur handelt. Die Kugeloberfläche weist leichte Salzablagerungen auf, die ebenfalls durch die Mobilität der Ionen während der Transformation zu erklären sind. Außerdem werden Vorläufersalzpartikel, die an der Oberfläche der Kompositkugel angelagert sind, schlecht von der Trägerstruktur stabilisiert und weisen daher nach der Umsetzung keine sphärische Geometrie mehr auf.

Abbildung 5.60 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts durch eine Kompositkugel mit eingelagerten Salzpartikel.

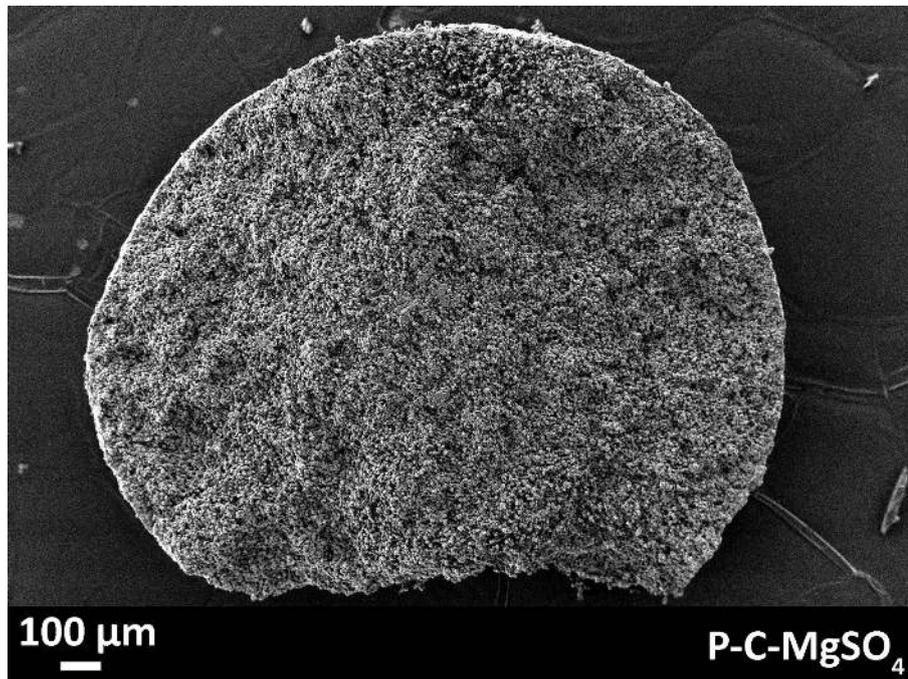


Abbildung 5.60 REM-Aufnahme des P-C-MgSO₄ im Querschnitt durch eine Kompositkugel.

Für die Anwendung ist entscheidend, dass das Komposit während der reversiblen Hydratation und Dehydratation stabil bleibt und die Struktur der Salzpartikel nach Möglichkeit unverändert bleibt. Abbildung 5.61 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits nach 30 Zyklen. Es sind weiterhin Salzpartikel zu erkennen, die in Form und Größe den Salzpartikeln des Komposits vor der Zyklisierung entsprechen. Auch die auftretenden Ablagerungen außerhalb der Partikel sind weiterhin vorhanden. Die kalorimetrischen Messungen nach der Zyklisierung ergeben ein umfangreicheres Bild über Veränderungen innerhalb des

Komposits, welche die thermochemischen Eigenschaften beeinflussen können.

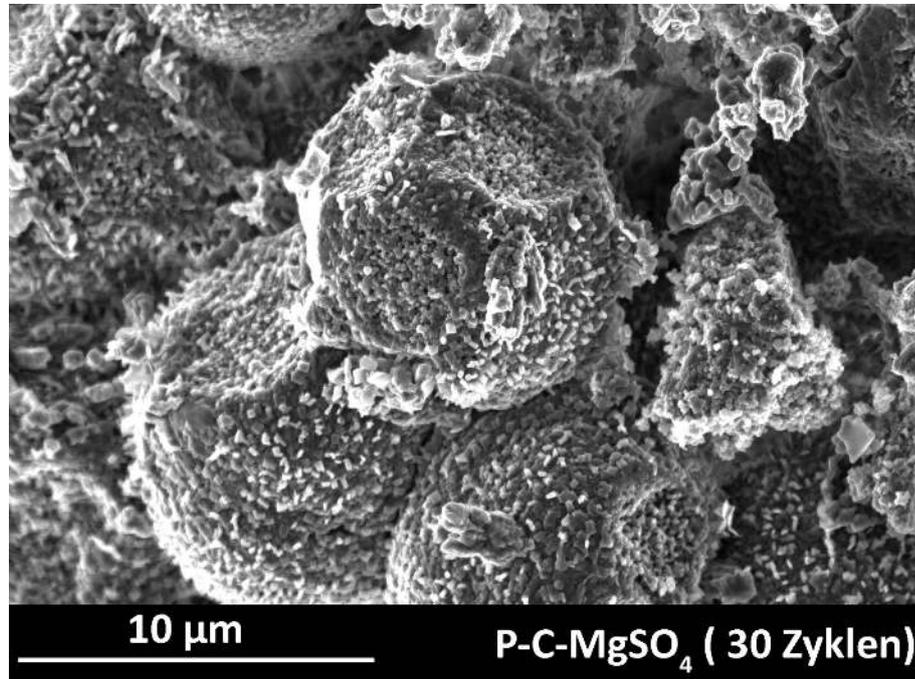


Abbildung 5.61 REM-Aufnahme des Komposits P-C-MgSO₄ nach 30 Zyklen. Zu sehen ist die Bruchfläche einer Kompositkugel.

Mit Hilfe einer EDX-Analyse soll die Salzspezies, die im Komposit vorliegt, aufgeklärt werden und im Zusammenhang mit der Struktur interpretiert werden. Abbildung 5.62 zeigt eine EDX-Analyse des transformierten Komposits. Es wurde ein Line-Scan über die drei Salzpartikel durchgeführt und die Zählrate für die jeweiligen Elemente ist dargestellt. Die Zählrate für Schwefel, Magnesium und Sauerstoff nehmen jeweils beim Rastern über die Partikel zu, während die Zählrate für Calcium im Kugelzwischenraum höher ist. Das unterstützt die Vermutung, dass es sich um MgSO₄-Partikel handelt, die von einer alginatbasierten Trägerstruktur eingeschlossen sind, in der Calciumionen eingelagert sind. Für die Interpretation ist zu beachten, dass der Detektor nicht senkrecht oberhalb der Probe angebracht ist und es vor allem im Kugelzwischenraum zu starker Verschattung kommt. Die Identifikation der Salzpartikel als Magnesiumsulfat ist dennoch naheliegend und soll durch Röntgenpulverdiffraktogramme unterstützt werden.

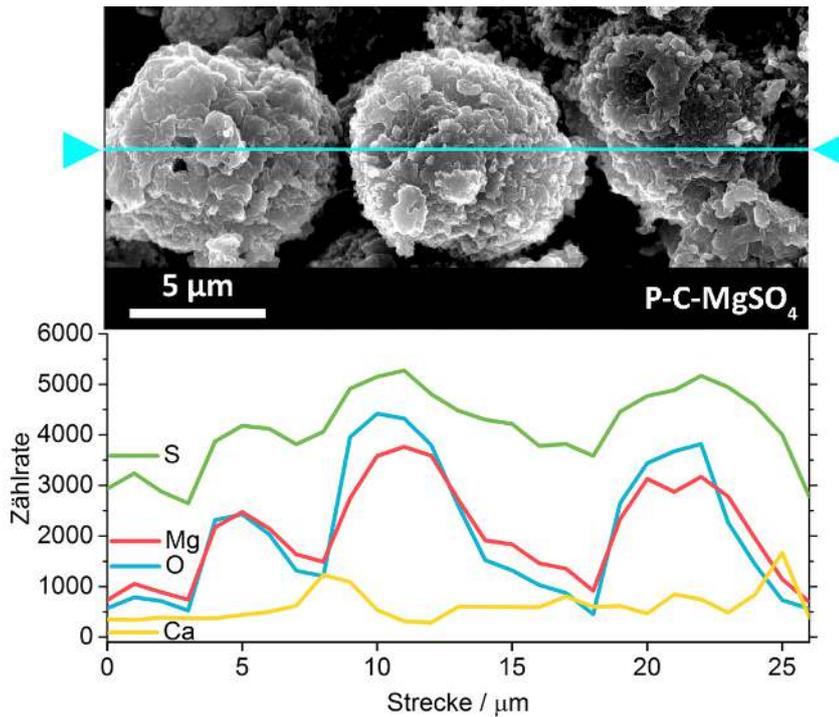


Abbildung 5.62 EDX-Analyse des Komposits P-C-MgSO₄. Die Linie in der REM-Aufnahme zeigt den Pfad des Scans. Dargestellt ist die Zählrate der detektierten Elemente Schwefel, Magnesium, Sauerstoff und Calcium.

Die REM-Aufnahmen zeigen ein Komposit aus sphärischen Salzpartikeln in einer porösen Trägerstruktur. Durch die Transformation zum Aktivsalz kommt es zur Anlagerung von kleinen Mengen Salz auf der Trägerstruktur, eine vollständige Zersetzung der Salzpartikel ist allerdings nicht zu beobachten. Die Salzpartikel liegen nach 30 Zyklen weiterhin in der Trägerstruktur vor und es kann davon ausgegangen werden, dass eine reversible Hydratation und Dehydratation unter Beibehalt der sphärischen Salzpartikel möglich ist. Die EDX-Messungen legen nahe, dass es sich bei dem eingelagerten Salz um MgSO₄ handelt, die abschließende Identifikation wird allerdings durch Röntgenpulverdiffraktogrammen geliefert.

Quecksilberporosimetrie

Das erhaltene Komposit P-C-MgSO₄ soll mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie in Hinblick auf seine Porosität untersucht werden. Die in Abbildung 5.63 dargestellte Porengrößenverteilung deutet auf zwei unterschiedliche Porensysteme hin. Es liegen Poren im Bereich zwischen 100 nm und 800 nm und im Bereich zwischen 1 µm und 10 µm vor. Es ist denkbar, dass die kleineren Poren durch Hohlräume zwischen Trägerstruktur und Salzpartikel gebildet werden, während die größeren Poren aus Zwischenräumen der

einzelnen ummantelten Salzpartikel untereinander hervorgerufen werden. Analog zu den bereits besprochenen Kompositen muss berücksichtigt werden, dass die Quecksilberporosimetrie keine großen Poren abbildet, die nur durch kleine Poren zugänglich sind. Vermutlich liegen teilweise größere Poren vor, die nur durch kleinere Poren zugänglich sind. Im Falle des Komposits P-C-MgSO₄ wurde ein Porenvolumen von 0.34 cm³ g⁻¹ bestimmt.

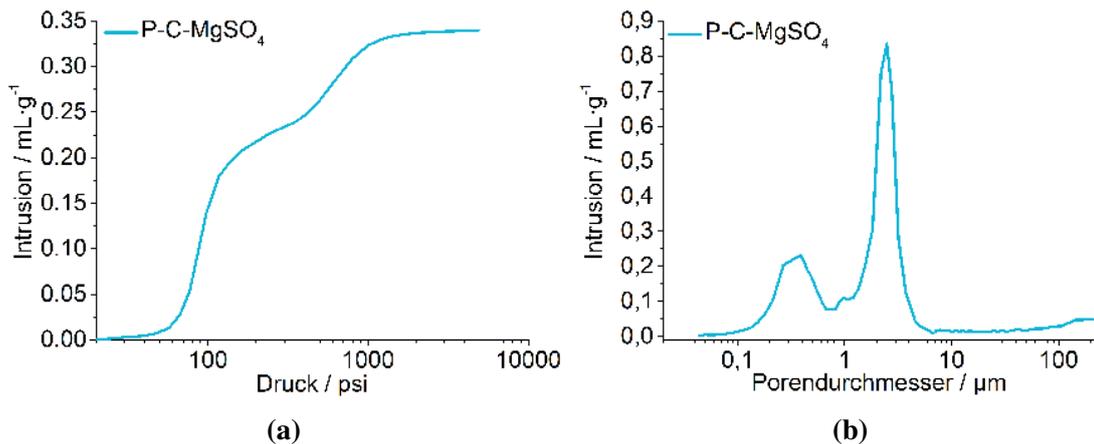


Abbildung 5.63 a) Halblogarithmische Darstellung der Intrusion und Extrusion der Quecksilberporosimetrie des Komposits P-C-MgSO₄. b) Halblogarithmische Darstellung der Porengrößenverteilung aus der Intrusion. Die Verteilung ist aus der Kombination von Niederdruck und Hochdruckmessung entstanden.

Thermische Analyse und Röntgenbeugung

Die Abbildung 5.64 zeigt die thermische Analyse des hydratisierten Komposits P-C-MgSO₄. Das Komposit wurde in einem Feuchteschrank unter Bedingungen hydratisiert, unter denen das Heptahydrat die thermodynamisch stabile Hydratphase darstellt. Daher ist davon auszugehen, dass das Ausgangsmaterial das Komposit mit eingelagertem MgSO₄ · 7H₂O ist. Zum Vergleich wurde reines MgSO₄ · 7H₂O untersucht, welches unter den gleichen Bedingungen hydratisiert wurde. Die Proben wurden in einem Al₂O₃-Tiegel mit 1 K · min⁻¹ in Argon-/Sauerstoffatmosphäre bis auf 400 °C aufgeheizt und der jeweilige Massenverlust aufgezeichnet. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Referenztiegel und Probe kann außerdem eine qualitative Aussage über die auftretenden Enthalpien getroffen werden. Am Verlauf der Dehydratation des reinen Salzes ist bereits zu erkennen, welche Schwierigkeiten die Verwendung von MgSO₄ als thermochemisches Speichermedium mit sich bringt.

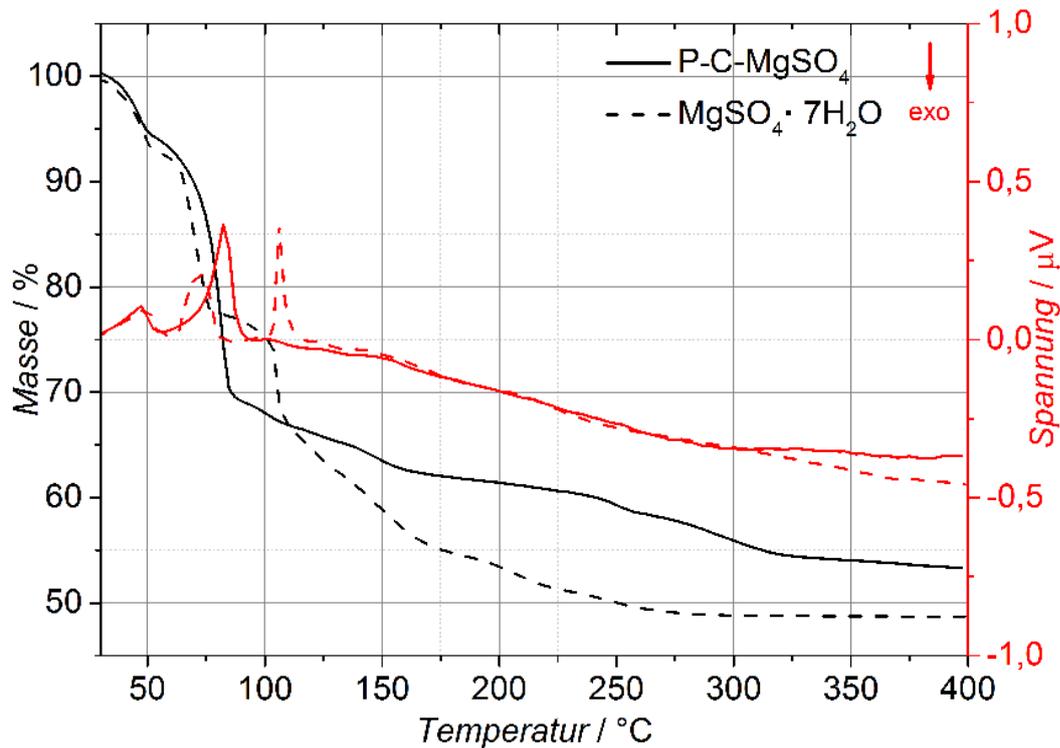


Abbildung 5.64 Thermische Analyse des Komposits P-C-MgSO₄ und des reinen Salzes MgSO₄ · 7H₂O. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ in einer Mischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:1 mit einem Durchfluss von 20 mL · min⁻¹ durchgeführt.

Die Dehydratation zum Hexahydrat bei etwa 50 °C und zum Tetrahydrat bei etwa 75 °C laufen in definierten Stufen ab. Im weiteren Verlauf kommt es allerdings zur Dehydratation mit kontinuierlichem Massenverlust über einen breiten Temperaturbereich, bis ab etwa 275 °C das wasserfreie Salz vorliegt. Die schwach ausgeprägte Schulter bei etwa 175 °C deutet die Bildung des Monohydrats (bzw. des MgSO₄ · 1.25H₂O) an. Die Dehydratation des reinen Salzes geht mit drei identifizierbaren DTA Signalen einher, die auf endotherme Reaktionen hindeuten. Die hohe Dehydratationstemperatur oberhalb von 150 °C erschwert die Verwendung des Salzes zur saisonalen thermochemischen Speicherung, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 auf Seite 12 besprochen wurde. Das Kompositmaterial zeigt einen im Vergleich zum reinen Salz veränderten Dehydratationsverlauf. Die Dehydratation zum Hexahydrat läuft ebenfalls bis etwa 50 °C ab. Anschließend tritt ein größerer Massenverlust auf als für das reine Salz zu erkennen ist. Dieser Massenverlust entspricht der Bildung des MgSO₄ · 1.25H₂O bei etwa 75 °C. Beide Dehydratationsvorgänge gehen mit DTA Signalen einher, die auf endotherme Prozesse hindeuten. Im Vergleich zum reinen Salz ist zu erkennen, dass es nicht zur Ausbildung des Plateaus zwischen 75 °C und 100 °C kommt, welches die Existenz des Tetrahydrats andeutet. Die entsprechenden DTA Signal sind im Kompositmaterial nicht trennbar. Die Dehydratation zum MgSO₄ · 1.25H₂O tritt etwa 20 °C eher auf als beim reinem Salz. Dies kann durch die kleinen Salzpartikel

und die damit einhergehende verbesserte Gasdiffusion im Komposit begründet sein. Die vollständige Dehydratation des Salzes überlagert sich ab etwa 200 °C mit der beginnenden Zersetzung der Trägerstruktur. In Tabelle 5.13 sind die theoretischen Massenverluste für die Dehydratation des Komposits unter Berücksichtigung eines Salzanteils von 81 Gew.-% und die aus der thermischen Analyse bestimmten Werte verglichen.

Tabelle 5.13 Dargestellt sind die theoretischen Massen des Komposits P-C-MgSO₄ beim Durchlaufen der unterschiedlichen Hydratstufen, normiert auf das Heptahydrat, berechnet für einen Salzanteil von 81 Gew.-%. Außerdem sind die relativen Massen bzw. die, den Hydraten entsprechenden, Temperaturen aus TG-DTA und aus P-XRD Experimenten aufgeführt.

Hydrat	rel. Masse theoretisch %	rel. Masse TG-DTA %	Temperatur TG-DTA °C	Temperatur P-XRD °C
P-C-MgSO ₄ · 7H ₂ O	100	100	25	25
P-C-MgSO ₄ · 6H ₂ O	94	94	50	25-65
P-C-MgSO ₄ · 1H ₂ O	64	60	240	75-205
P-C-MgSO ₄	55	-	-	-

Die in Abbildung 5.65 gezeigten P-XRD bei unterschiedlichen Temperaturen unterstützen die Beobachtung der thermischen Analyse. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ aufgeheizt und bei unterschiedlichen Temperaturen wurden Diffraktogramme aufgenommen. Hierbei verbleibt die Probe für etwa eine Stunde bei der jeweiligen Temperatur, bevor sie weiter aufgeheizt wird.

Bei 25 °C liegt eine Mischung aus Heptahydrat und Hexahydrat vor. Das Hexahydrat ist unter den Bedingungen der Messung das thermodynamisch stabilere Hydrat, was dazu führt, dass das Heptahydrat während der Probenpräparation und der langen Messzeit unter Wasserfreisetzung zum Hexahydrat dehydratisiert. Die geringe Stabilität des Heptahydrats kann mit der schwachen Wechselwirkung eines der vorhandenen Wassermoleküle mit dem Salz erklärt werden. Abbildung 2.6d auf Seite 16 zeigt die aus Einkristalldaten berechnete Struktur des Salzes. Es ist zu erkennen, dass sechs Wassermoleküle direkt an das zentrale Magnesiumkation koordinieren, während das siebte Wassermolekül lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Sulfatanion und einem koordinierten Wassermolekül wechselwirkt. Hieraus ergibt sich die, bei geringen Feuchten ablaufende, Dehydratation des Heptahydrats. Die niedrige energetische Barriere für die Dehydratation bedeutet gleichzeitig, dass die Reaktion vom Hexahydrat zum Heptahydrat vermutlich nur geringfügig zur Wärmespeicherung beiträgt. Bei 65 °C liegt vorrangig kristallines Hexahydrat vor. Ab 75 °C treten nur vereinzelt definierte Reflexe auf, was darauf hindeutet, dass die Dehydratation über eine amorphe Zwischenstufe abläuft. Der intensive Reflex

bei 25.4° passt zu CaSO_4 . Der Reflex ist aufgrund der geringen Intensität der übrigen Reflexe hier gut auszumachen. Das CaSO_4 resultiert aus der Reaktion von Calciumionen des Geliertsalzes mit Sulfationen aus der Schwefelsäure. Das Salz ist eine unerwünschte Nebenphase, die als Totmasse in dem auftretenden Maße allerdings vernachlässigt werden kann. Die im P-XRD bei Temperaturen von 75°C bis 205°C auftretenden breiten Reflexe können teilweise dem MgSO_4 und dem $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden, eine klare Identifikation lässt sich anhand der Diffraktogramme jedoch nicht vornehmen. Die Kombination aus beobachtetem Massenverlust in der thermischen Analyse und der XRD deuten allerdings stark auf die Präsenz der genannten Hydrate hin.

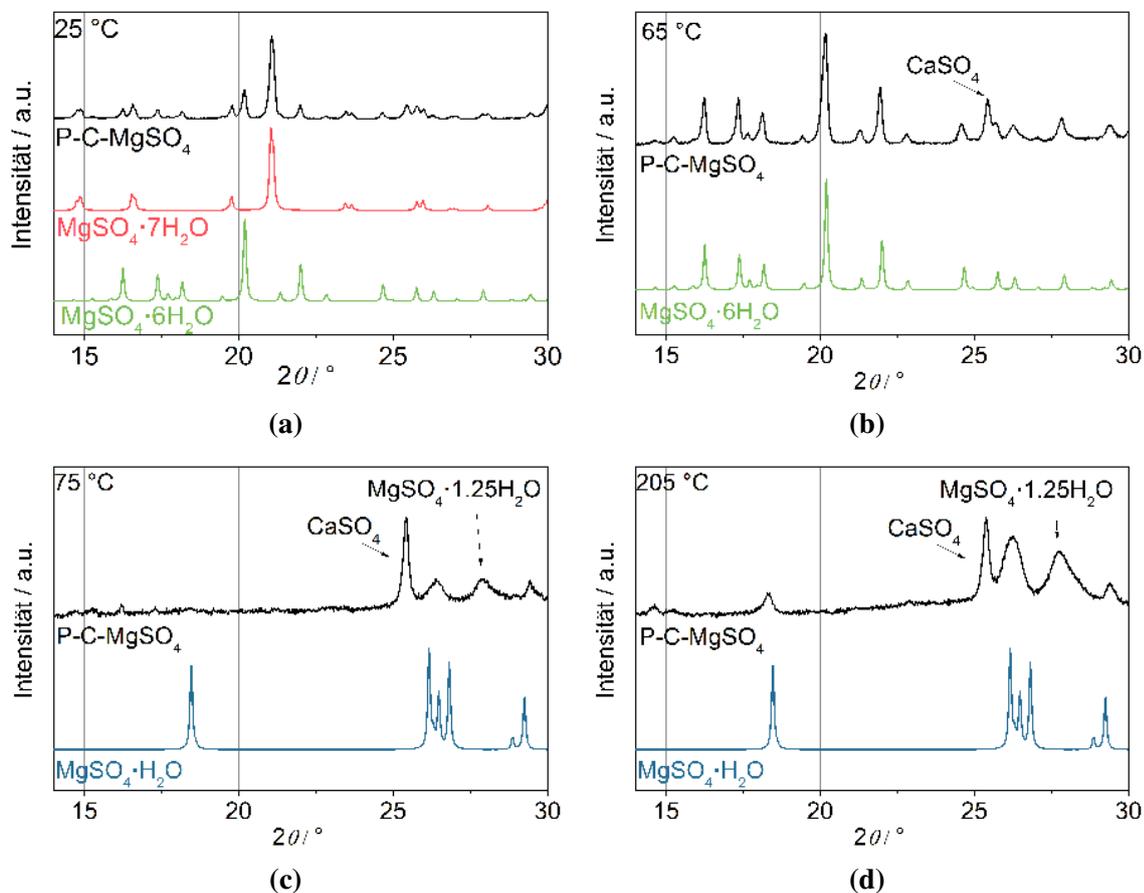


Abbildung 5.65 P-XRD des Kompositts P-C-MgSO₄ bei (a) 25°C , (b) 65°C , (c) 75°C , (d) 205°C in der Reaktionskammer. Der zu untersuchende Winkelbereich wurde so gewählt, dass allen möglichen auftretenden Hydratspezies signifikante Reflexe zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Nr. 68245, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Nr. 16546 und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Nr. 16595.

Die Dehydratation des Kompositts P-C-MgSO₄ kann erwartungsgemäß nicht vollständig unterhalb von 150°C durchgeführt werden. Für eine solar getriebene thermochemische

Speicherung kann daher nur die Zyklisierung zwischen dem Heptahydrat und dem Monohydrat bzw. dem 1.25-Hydrat ausgenutzt werden. Die Dehydratation zum 1.25-Hydrat ist, im Gegensatz zum reinen Salz, schon bei Temperaturen um 75 °C möglich, was eine Wärmebelastung des Materials bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erlaubt.

Wasserdampfsorption

Abbildung 5.66 zeigt die Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits P-C-MgSO₄ im Vergleich mit der theoretisch berechneten Isotherme (vergleiche Abbildung 2.5 auf Seite 13) bei 23 °C. Für den Vergleich der Isotherme des Komposits mit der theoretischen Isotherme muss der MgSO₄-Anteil von 77 Gew.-% des Komposits berücksichtigt werden, da die Trägerstruktur nicht aktiv an der Wasseradsorption teilnimmt. Neben dem eingelagerten MgSO₄ sind kleine Mengen CaSO₄ im Material vorhanden, die aus der Reaktion von Calciumionen, die im Alginatgerüst eingelagert sind, mit Schwefelsäure resultiert. Das CaSO₄ trägt allerdings nicht zur Wassersorption bei. Die horizontalen Linien entsprechen den aus der Gewichtszunahme und dem Salzanteil berechneten Hydratstufen (vergleiche Tabelle 5.14).

Tabelle 5.14 Berechnete Massenänderungen für die Hydratation von reinem MgSO₄ und dem Komposit P-C-MgSO₄ mit 77 Gew.-% Salzanteil, normiert auf das Monohydrat.

Hydrat	Hydrat	rel. Masse	rel. Masse
		MgSO ₄ %	P-C-MgSO ₄ (77 Gew.-%) %
Monohydrat	1 H ₂ O	100	100
Hexahydrat	6 H ₂ O	165	150
Heptahydrat	7 H ₂ O	178	160

Ausgehend vom Monohydrat bzw. dem 1.25-Hydrat, das bei Trocknungstemperaturen bis 150 °C erreicht werden kann, kommt es bis ca. 50 %r.h. zu minimaler Wasseraufnahme. Zwischen 50 %r.h. und 55 %r.h. wird das Hexahydrat gebildet. Aus der Massenzunahme ergibt sich rechnerisch die Bildung des Heptahydrats schon bei etwa 78 %r.h. Der Kurvenverlauf deutet allerdings auf die verzögerte Bildung bei 83 %r.h. hin. Diese Beobachtung passt zur Argumentation von Linnow et al., wonach die Heptahydratbildung stark kinetisch gehemmt ist und erst oberhalb der Deliqueszenzfeuchte des Hexahydrats abläuft.^[48] Der Kurvenverlauf deutet auf eine derartige kinetische Hinderung hin. Nach der Bildung des Hexahydrats zeigt das Komposit eine kontinuierliche Wasseraufnahme, die einer Deliqueszenz entsprechen könnte. Die beobachtete Wasserabgabe bei etwa 82 %r.h. kann mit der Kristallisation des Heptahydrats aus einer verdünnten Lösung des Hexahydrats in

Wasser einhergehen. Nach der Kristallisation wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Heptahydrat und Gasphase eingestellt, was zur Abgabe geringer Mengen Wasser führt.

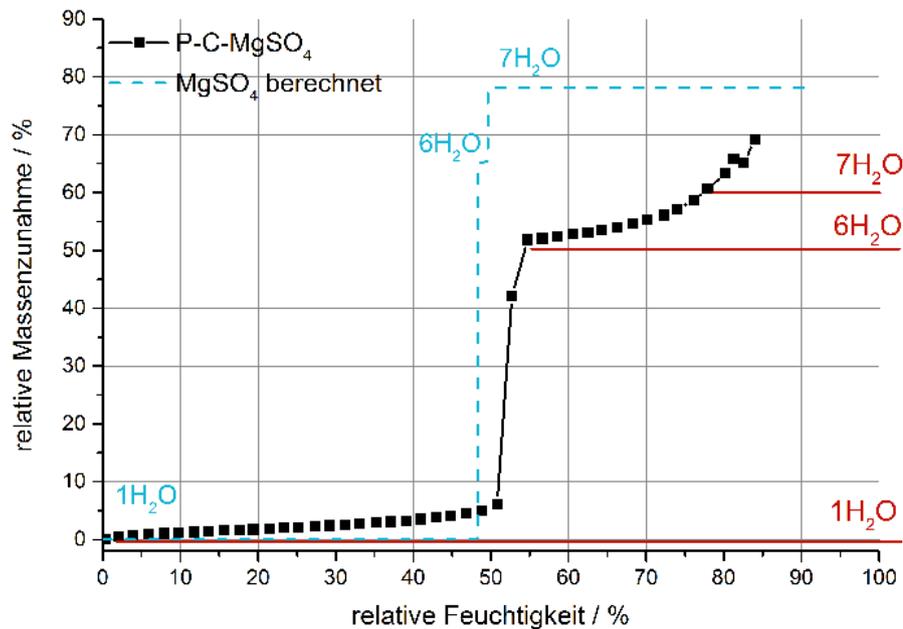


Abbildung 5.66 Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits P-C-MgSO₄ bei 23 °C im Vergleich zur theoretischen Isotherme. Die horizontalen Linien entsprechen den aus Massenanteil und Gewichtszunahme berechneten Hydratstufen. Die Gleichgewichtszeiten für die jeweiligen Messpunkte sind variabel und liegen zwischen etwa 24 und 100 Stunden.

Die gezeigte Wasserdampfsorptionsisotherme deutet darauf hin, dass für die vollständige Hydratation des MgSO₄ extrem hohe relative Luftfeuchten notwendig sind. Die beobachtete kinetische Hinderung für die Hydratation zum Heptahydrat ist für die thermochemische Wärmespeicherung von Nachteil, da Wärme innerhalb kurzer Zeit und mit möglichst großem Temperaturhub freigesetzt werden soll. Je langsamer die Hydratationsreaktion, desto schwieriger ist es, diese Anforderungen zu erfüllen. Unter praxisnahen Bedingungen könnte die Hydratation vom Monohydrat bzw. dem 1.25-Hydrat zum Hexahydrat von Interesse sein. Die Hydratation kann durch die Veränderung der relativen Feuchte von 45 % auf 55 % ausgelöst werden und die Dehydratation kann bei einer Temperatur von 75 °C durchgeführt werden. Der kleine Bereich der relativen Feuchte und die geringe Dehydratationstemperatur, die erforderlich sind, können vorteilhaft für eine Anwendung als thermochemischer Wärmespeicher sein. Die bei diesen Luftfeuchten sehr langsam ablaufende Reaktion verhindert allerdings einen hohen Temperaturhub.

Kalorimetrie und Zyklisierung

Es wurden kalorimetrische Messungen des Komposits P-C-MgSO₄ bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten durchgeführt und das Material nach 35 Zyklen erneut untersucht. Die gravimetrische Kurve ergibt sich aus dem absolut gemessenen Wärmestrom und der Masse des nach der Messung vorliegenden Komposits. Aus der Schüttdichte des Kompositmaterials und dem gravimetrischen Kurvenverlauf lässt sich eine volumetrische Kurve berechnen. Neben der Abhängigkeit der Speicherdichte von der relativen Feuchte soll außerdem untersucht werden, welches Einfluss die Kugelgröße des Kompositgranulats hat. Abbildung 5.67 zeigt kalorimetrische Messungen des Komposits bei 70 %r.h. und 80 %r.h. bei einem Kugeldurchmesser von 2 mm. Außerdem ist eine Messung dargestellt, welche mit dem Komposit durchgeführt wurde, nachdem 35 Hydratations- und Dehydratationszyklen durchlaufen wurden.

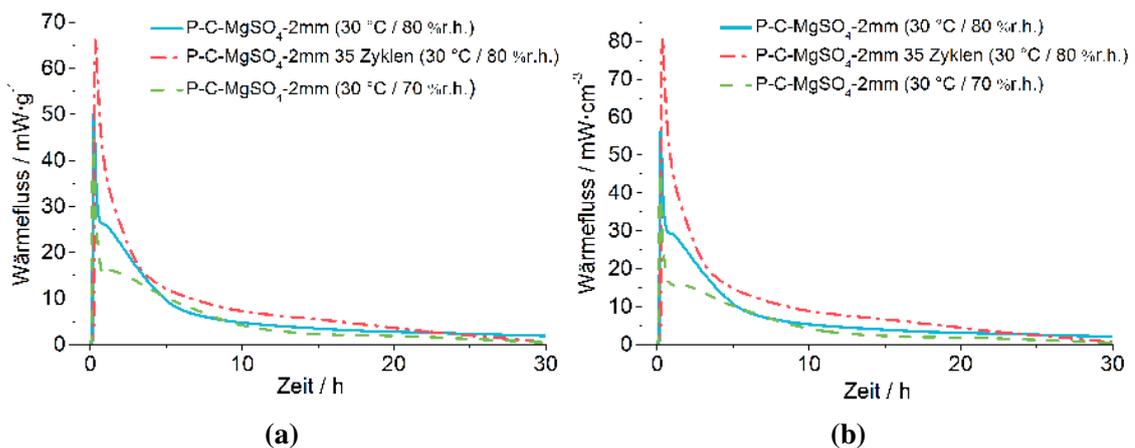


Abbildung 5.67 Kalorimetrische Analyse des Komposits P-C-MgSO₄ bei unterschiedlichen Bedingungen. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹ durchgeführt. Zum Zeitpunkt 0 h wird der Gasstrom von trockenem N₂ auf feuchtes N₂ umgestellt und der Wärmefluss wird zeitaufgelöst ausgegeben. a) Zeigt den gravimetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf die Masse des Komposits. b) Zeigt den volumetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf das Schüttvolumen des Komposits.

Es ist zu erkennen, dass die relative Feuchte einen klaren Einfluss auf die Wärmefreisetzung hat. Vor allem zu Beginn der Messung zeigt sich bei 80 %r.h. eine größere Wärmefreisetzung. Die ist vermutlich auf eine schnellere Hydratationskinetik bei höherer Feuchte zurückzuführen. Bemerkenswert ist, dass das zyklisierte Material eine nennenswert größere Speicherdichte liefert als das nicht zyklisierte Material. Das Material erfährt im Verlauf der Zyklen eine Veränderung, welche für eine größere Wärmefreisetzung sorgt. Vermutlich kommt es durch die wiederholte Volumenänderung des Salzes im Verlauf der Reaktion zur Ausbildung von Rissen innerhalb des Materials, wodurch die Zugänglichkeit

des Salzes erhöht wird.

Die Vermutung, dass durch die Zyklisierung die Zugänglichkeit des Salzes innerhalb des Komposits erhöht wird, soll durch die Verwendung eines Komposits mit geringerer Kugelgröße bestätigt werden. Je größer der Kugeldurchmesser ist, desto länger sind die Diffusionswege innerhalb der Kompositkugel. Einerseits kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kompositkugeldurchmesser beeinflusst werden, andererseits kann verhindert werden, dass im Kugellinneren Salzpartikel aufgrund der langen Diffusionswege nicht für die Hydratation zur Verfügung stehen und somit nicht nutzbares Volumen und Gewicht darstellen. In Abbildung 5.68 sind Messungen des Komposits P-C-MgSO₄ mit Kugeldurchmessern von 1 mm und 2 mm bei 84 %r.h. dargestellt.

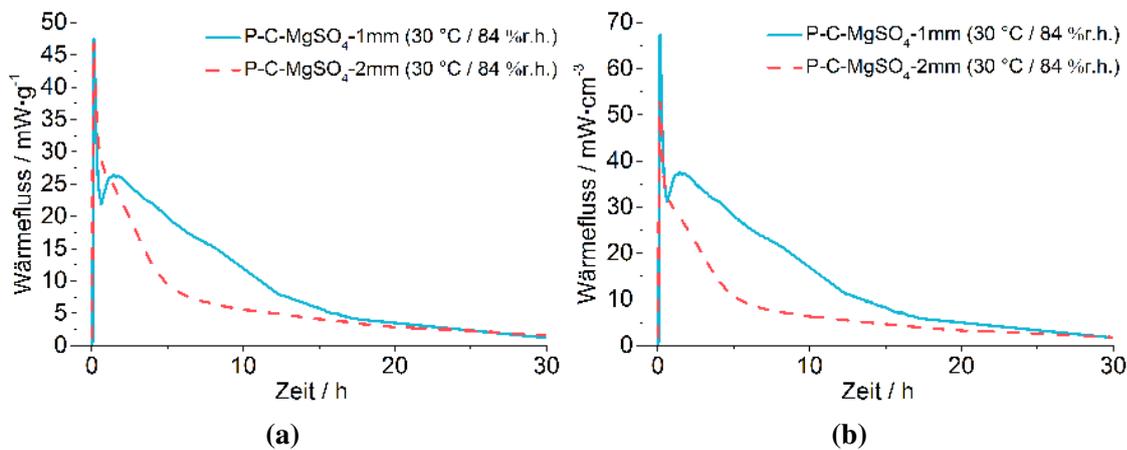


Abbildung 5.68 Kalorimetrische Analyse des Komposits P-C-MgSO₄ mit unterschiedlichen Kugeldurchmessern. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Zum Zeitpunkt 0 h wird der Gasstrom von trockenem N₂ auf feuchtes N₂ umgestellt und der Wärmefluss wird zeitaufgelöst ausgegeben. a) Zeigt den gravimetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf die Masse des Komposits. b) Zeigt den volumetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf das Schüttvolumen des Komposits.

Die beiden Messungen zeigen klare Unterschiede im Kurvenverlauf. Die Kurve des Komposits mit einem Kugeldurchmesser von 1 mm zeigt nach einem starken Anstieg ein lokales Minimum mit einem darauf folgenden lokalen Maximum. Dieser Kurvenverlauf spricht für zwei unterschiedliche Prozesse. Der starke Initialanstieg kann auf Oberflächenadsorption von Wasser zurückgeführt werden. Sobald die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze an der Oberfläche besetzt sind, kommt es zum Abfall des Wärmeflusses. Mit leichter Verzögerung setzt dann die Hydratation des Salzes ein, was für einen erneuten Anstieg der Wärmefreisetzung sorgt. Die Kurve des Komposits mit 2 mm Kugeldurchmesser bei 84 %r.h. ist deckungsgleich mit dem Verlauf der Messung bei 80 %r.h., was den Schluss zulässt, dass es keinen nennenswerten Unterschied in Hinblick auf die Wärmefreisetzung

zwischen den beiden Feuchten gibt. Das Ausbleiben des lokalen Maximums wird darauf zurückgeführt, dass die Hydratation aufgrund der schlechteren Zugänglichkeit des Salzes für das Gas langsamer einsetzt.

In Tabelle 5.15 sind die Messparameter für die kalorimetrischen Messungen, die Schüttdichten der Komposite und die gemessenen Wärmeflüsse und daraus berechneten Speicherdichten dargestellt. Bemerkenswert ist die Zunahme der Speicherdichte nach der Zyklisierung des Materials. Besonders hervorzuheben ist die enorm gesteigerte Speicherdichte des Komposits durch die Verringerung des Kugeldurchmessers. Dies lässt drauf schließen, dass für die Komposite mit einem Durchmesser von 2 mm eine nennenswerte Hinderung der Hydratation durch lange Diffusionswege vorliegt.

Tabelle 5.15 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits P-C-MgSO₄ bei 30 °C und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Die Probenmasse bezieht sich auf die Masse der hydratisierten Probe. Auf dieser Probenmasse basiert auch die gravimetrische Speicherkapazität. Die volumetrische Speicherdichte basiert auf der gravimetrischen Speicherkapazität und der Schüttdichte des hydratisierten Materials. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

rel. Feuchte %	∅ mm	Probenmasse mg	Schüttdichte g · cm ⁻³	Wärme kJ	Speicherkapazität kJ · g ⁻¹	Speicherdichte kJ · cm ⁻³
70	2	393	1.00	0.21	0.53	0.53
80	2	399	1.12	0.30	0.74	0.83
80 (35 Zyklen)	2	418	1.22	0.37	0.88	1.07
84	2	399	1.13	0.31	0.75	0.85
84	1	500	1.27	0.52	1.04	1.32

Analog zu den in vorausgegangenen Kapiteln untersuchten Kompositen soll die experimentell bestimmten Speicherdichten mit der theoretisch möglichen Speicherdichte des reinen Salzes verglichen werden. Für die Berechnung wird die theoretische Speicherdichte bezogen auf das Volumen des dehydratisierten Salzes (MgSO₄ · 1 H₂O) von 6.35 kJ · cm⁻³ genutzt. Zu Beachten ist, dass dieser Wert von der üblicherweise angegebenen Speicherdichte abweicht, da Speicherdichten in der Regel auf das Volumen und die Molmasse des hydratisierten Salzes bezogen werden. In diesem Fall ist eine derartige Berechnung notwendig, da im Folgenden der Volumenanteil des Salzes in der Materialschüttung des Komposit in dehydratisiertem Zustand bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen werden soll. Es wird von einer Raumerfüllung der Kompositschüttung von 65 % ausgegangen. Aus der Schüttdichte des Materials in dehydratisiertem Zustand von 0.77 g · cm⁻³ und der Raumerfüllung der Schüttung kann eine Materialdichte der einzelnen Kugel von 1.18 g · cm⁻³ berechnet werden. Wir das Porenvolumen innerhalb der

Kompositkugeln von $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches durch Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde, berücksichtigt, ergibt sich innerhalb der Kompositkugeln eine Raumerfüllung von 60 %. Aus dem gravimetrischen Gewichtsanteil des Salzes am Komposit von 77 Gew.-%, der Dichte des dehydratisierten Salzes von $2.57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$) und des Polymers von $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Annahme) wird der volumetrische Anteil des Salzes von 51 Vol.-% berechnet. Wird die Raumerfüllung der Schüttung (65 %), die Raumerfüllung innerhalb der Kompositkugel (60 %) und der Volumenanteil des Salzes am Komposit (51 Vol.-%) berücksichtigt ergibt sich ein volumetrischer Anteil des Salzes in der Schüttung von 20 Vol.-%. Wird dieser Wert auf die Speicherdichte des reinen dehydratisierten Salzes angewendet ergibt sich eine theoretisch mögliche Speicherdichte von $1.26 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung der fehlerbehafteten Annahmen, die für die Berechnung gemacht wurden deckt sich der experimentell bestimmte Wert von $1.32 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut mit dem theoretischen Wert.

Abbildung 5.69 zeigt das verwendete Temperatur- und Feuchteprogramm für die durchgeführte Zyklisierung. Es wurden Bedingungen gewählt, die eine Zyklisierung im Bereich der vollständigen Hydratation ermöglichen, um den größtmöglichen, während der Anwendung auftretenden strukturellen Stress innerhalb des Materials zu simulieren.

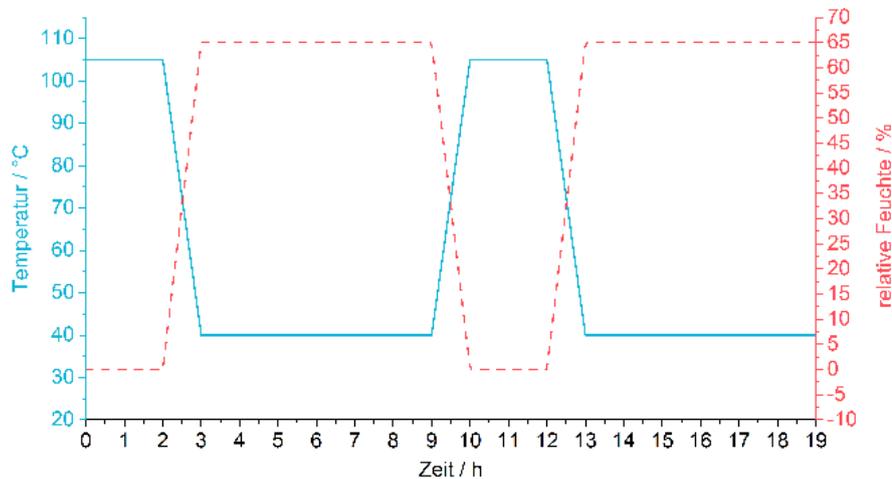


Abbildung 5.69 Temperatur- und Feuchteprofil zur Zyklisierung des Komposits P-C-MgSO₄. Die Temperatur ist als durchgehende Linie, die relative Feuchte als unterbrochene Linie dargestellt.

Die Messungen verdeutlichen die starke Abhängigkeit der Speicherdichte von der relativen Feuchte. Für eine effiziente Wärmespeicherung sind hohe Luftfeuchten notwendig. Außerdem lässt sich gut erkennen, dass die Diffusionswege innerhalb des Kompositmaterials von großer Bedeutung sind. Je kleiner der Kugeldurchmesser, desto kürzer die Diffusionswege und desto höher die Speicherdichte. Zur Verwendung des Materials in einer durchströmten

Schüttung ist der Kugeldurchmesser ebenfalls von Bedeutung. Je geringer der Kugeldurchmesser, desto höher der Druckverlust und damit der Energiebedarf beim Durchströmen. Es muss daher ein Kompromiss zwischen möglichst geringer Diffusionslänge innerhalb der Kugeln und möglichst geringem Druckverlust durch die Kompositschüttung gefunden werden. Derartige Versuche zur Optimierung müssen in einem Testreaktor durchgeführt werden, der eine gleichmäßige Durchströmung einer großen Materialmenge erlaubt.

Bewertung

Es konnte gezeigt werden, dass die Bottom-Up-Synthese eines Komposits auf Alginatbasis mit eingelagertem MgSO_4 mit Hilfe eines Vorläufersalzes erfolgreich durchgeführt werden kann. Ein derartiges Komposit ist nicht über die Salzfallung zugänglich, da das verwendete Salz nicht als Geliertersalz für Alginat genutzt werden kann, um stabile Kompositmaterialien zu erhalten. Unter Verwendung von Hydromagnesit als Vorläufersalzes war es durch Transformation mit Schwefelsäure möglich, das angestrebte Komposit darzustellen. Im Vergleich zur Salzfallung ist die Vorläufersalzmethode synthetisch aufwendiger, bringt allerdings einige Vorteile mit sich. Es ist auf diesem Weg möglich, Salze in die Alginatstruktur einzubringen, die nicht als Geliertersalze genutzt werden können. Außerdem erlaubt die Verwendung strukturierter Vorläufersalzkpartikel eine Einflussnahme auf die Größe der im finalen Komposit vorliegenden Salzpartikel und den Salzanteil.

REM-Aufnahmen zeigen, dass die Struktur des eingelagerten Vorläufersalzes auch nach der Transformation erhalten bleibt und ein poröses Komposit vorliegt. Das eingelagerte MgSO_4 konnte bei Temperaturen von 150 °C bis zum 1.25-Hydrat dehydratisiert werden. Die Wasserdampfsorptionsisothermen zeigen, dass bei relativen Feuchten von 60 % etwa 50 Gew.-% Wasser aufgenommen werden. Die Ausbildung des Heptahydrats scheint allerdings stark verzögert aufzutreten. Es konnten bei einem Salzanteil von 77 Gew.-% Speicherdichten von bis zu $1.32\text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erreicht werden. Als Vergleichswert kann ein Kompositmaterial aus 15 Gew.-% MgSO_4 in eine Zeolith-13X-Trägerstruktur angeführt werden, das unter abweichenden Bedingungen eine Speicherdichte von $0.60\text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erreicht.^[89]

Die Speicherdichte ist stark von der relativen Feuchte abhängig und es können erst oberhalb von 80 %r.h. nennenswerte Speicherdichten erzielt werden. Die extrem hohen notwendigen Feuchten in Kombination mit der langsamen Reaktionskinetik limitieren den möglichen Einsatzbereich des Komposits für thermische Speicherung. Im Bereich von Anwendungen, die prozessbedingt hohe relative Feuchten mit sich bringen, kann das Material allerdings eine mögliche Alternative zu den bereits besprochenen Kompositen darstellen.

5.3.2.2 Magnesiumchlorid (P-C-MgCl₂)

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, dass durch einfache Variation der Syntheseroute ein weiteres vielversprechendes Kompositmaterial erhalten werden kann. Das verwendete Vorläufersalz Hydromagnesit, das im vorigen Abschnitt durch Behandlung mit Schwefelsäure in MgSO₄ transformiert wurde, kann unter Verwendung von Chlorwasserstoff alternativ zu MgCl₂ umgesetzt werden. Die Syntheseroute unterscheidet sich hierbei nur minimal, das resultierenden Kompositmaterial weist allerdings andere Eigenschaften in Bezug auf die thermochemische Wärmespeicherung auf.

Für die Synthese der untersuchten Komposite wurden eine 2 Gew.-%ige Alginatlösung und Vorläufersalzpartikel mit einem Durchmesser von etwa 9 μm verwendet. Das Massenverhältnis von Alginat zu Vorläufersalz beträgt 1 zu 4. Die Suspension aus Vorläufersalz und Alginatlösung wurde mit 0.2 mol · L⁻¹ Calciumlactatlösung geliert und das entstandene Hydrogel bei 140 °C getrocknet. Durch ICP-OES kann ein MgCl₂-Anteil von 75 Gew.-% berechnet werden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die unter anwendungsorientierten Bedingungen niedrigste, zugängliche Hydratstufe das MgCl₂ · 2H₂O ist und sich der Salzgehalt auf dieses Hydrat bezieht. Außerdem deutet die ICP-OES auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von etwa 10 Gew.-% CaCl₂ hin. Dieser hohe Anteil an CaCl₂ resultiert vermutlich aus der Reaktion von Calciumionen, die in die Trägerstruktur eingelagert sind, mit Chloridionen des Chlorwasserstoffs. Das Salz ist ein unerwünschtes Nebenprodukt, welches die Interpretation der Analytik erschwert, es kann allerdings einen positiven Einfluss auf die thermochemischen Eigenschaften des Komposits haben, da es ebenfalls als Aktivsalz an der Speicherung teilhaben kann. Rammelberg et al. stellten fest, dass die Mischung von CaCl₂ und MgCl₂ gegenüber den reinen Salzen bessere Eigenschaften in Bezug auf die Reaktionskinetik und die Zyklenstabilität hat.^[155,156] Es wird argumentiert, dass die veränderten Eigenschaften aus der Bildung des Tachyhydrit (CaMg₂Cl₆ · 12H₂O) resultieren könnten. Die Untersuchung von Mischsalzen ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, daher wird keine detaillierte Untersuchung der Eigenschaften des möglicherweise auftretenden Salzes durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Synthese des Komposits aus Vorläufersalz und alginatbasierter Trägerstruktur unterscheidet sich nicht von der Synthese für die Komposite P-C-MgSO₄. Die in Abbildung 5.70 dargestellte REM-Aufnahme des Komposit zeigt sphärische Hydromagnesitpartikel, die von einer Trägerstruktur umschlossen sind.

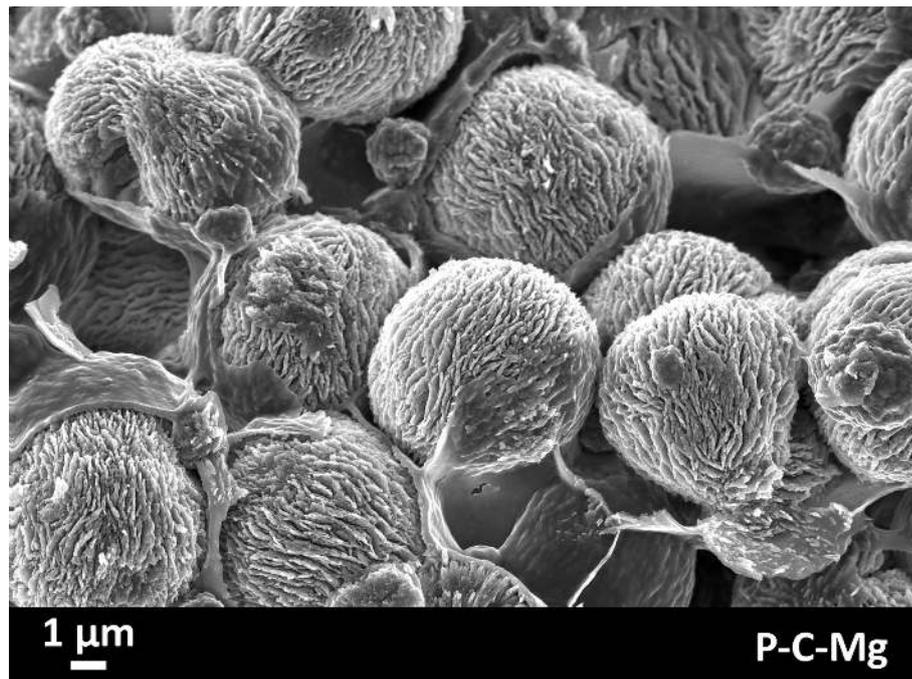


Abbildung 5.70 REM-Aufnahme des Komposits P-C-Mg mit eingelagertem Vorläufersalz. Dargestellt ist die Aufnahme einer Bruchfläche der Kompositkugel. Zu erkennen sind die von der Trägerstruktur eingeschlossenen Vorläufersalzpartikel.

Abbildung 5.71 zeigt eine REM-Aufnahme des Komposits P-C-MgCl₂ nach der Transformation mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

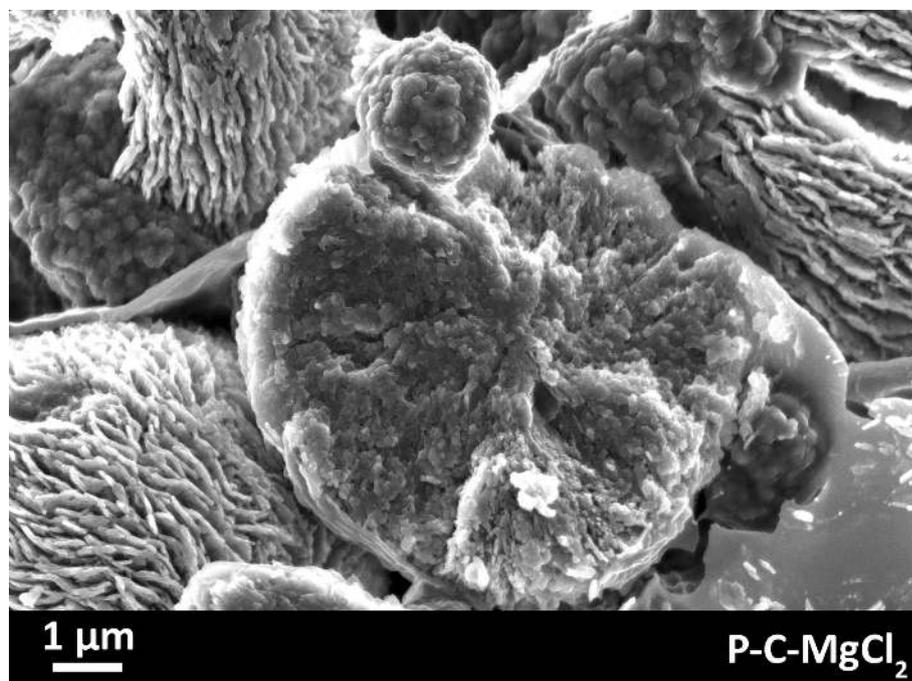


Abbildung 5.71 REM-Aufnahme des Komposits P-C-MgCl₂ nach der Transformation des Vorläufersalzes ins Aktivsalz. Abgebildet ist die Bruchfläche einer Kompositkugel und die Bruchfläche durch einen der Salzpartikel.

Bemerkenswert ist, dass die Partikeloberfläche nach der Transformation weiterhin eine plättchenartige Struktur aufweist. Im Falle der Transformation des Vorläufersalzes zum MgSO_4 wurde zwar die Partikelgröße des Vorläufersalzes aufgrund der räumlichen Beschränkung durch die Trägerstruktur beibehalten, allerdings nicht die Strukturierung der einzelnen Partikel. Dieser Unterschied kann durch die verschiedenen Transformationsreaktionen begründet werden. Die Umsetzung vom Vorläufersalz zum MgSO_4 erfolgt in einem flüssigen Lösungsmittel, was den Ionen (Mg^{2+} und SO_4^{2-}) eine begrenzte Mobilität ermöglicht. Die Umsetzung zum MgCl_2 erfolgt in gasförmigem Medium und unterbindet dadurch die Mobilität der Ionen (Mg^{2+} und Cl^-), was zum Erhalt der ursprünglichen Vorläufersalzstruktur führt. Neben dem Aktivsalz, das aus der Vorläufersalztransformation resultiert, ist im oberen Bildbereich mittig ein weiterer, kleinerer, sphärischer Partikel mit einem Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$ zu erkennen. Vermutlich handelt es sich um ein eingelagertes Calciumsalz. Möglicherweise verbleiben Teile des Geliertsalzes in der Struktur und reagieren bei der Transformation mit Chlorwasserstoff zu CaCl_2 .

Abbildung 5.72 zeigt das Komposit nach 31 durchgeführten Zyklen.

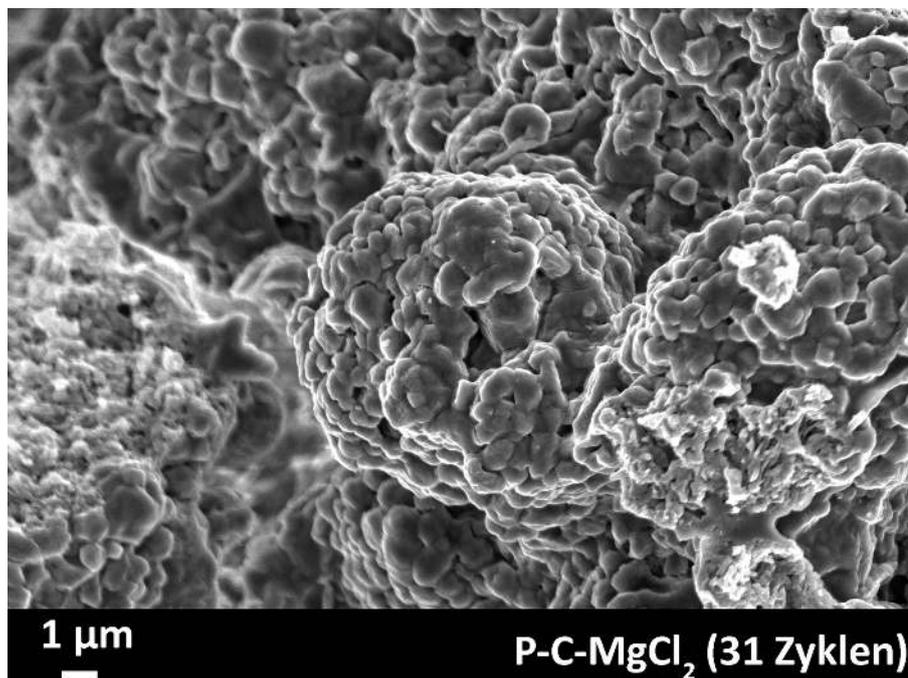


Abbildung 5.72 REM Aufnahme des Komposits P-C-MgCl_2 nach 31 Zyklen. Dargestellt ist die Bruchfläche des Komposits. Neben einem annähernd sphärischen Partikel mit einem Durchmesser von etwa $10 \mu\text{m}$ sind Salzablagerungen zu erkennen.

Neben der Struktur der Probe nach der Synthese ist auch die Struktur nach wiederholter Hydratation und Dehydratation von Interesse. Die REM-Aufnahme zeigt einen annähernd

sphärischen Partikel mit einem Durchmesser von etwa $10\ \mu\text{m}$, allerdings ist klar ersichtlich, dass es zu Salzablagerungen auf der Oberfläche und auf der Trägerstruktur gekommen ist. Es kann nicht mehr von einem Kompositmaterial gesprochen werden, in dem einzelne Salzpartikel durch die Trägerstruktur voneinander isoliert vorliegen. Die auftretende Aggregation kann möglicherweise durch die Deliqueszenz des Salzes hervorgerufen worden sein. Unter den Zyklisierungsbedingungen geht das Salz, zumindest teilweise, in Lösung. Das Salz ist innerhalb der Lösung mobil, und kristallisiert im Trocknungsschritt nicht am Ursprungsort. Dies führt zum Verlust der strukturierten Salzpartikel. Das Kompositmaterial scheint weiterhin porös, allerdings ist denkbar, dass einzelne Poren durch Salzablagerungen verstopft werden und dies einen Einfluss auf die Zugänglichkeit und damit auf die Speicherkapazität hat. Die Reaktionsbedingungen für die Zyklisierung und die resultierenden kalorimetrischen Messungen werden später genauer beschrieben.

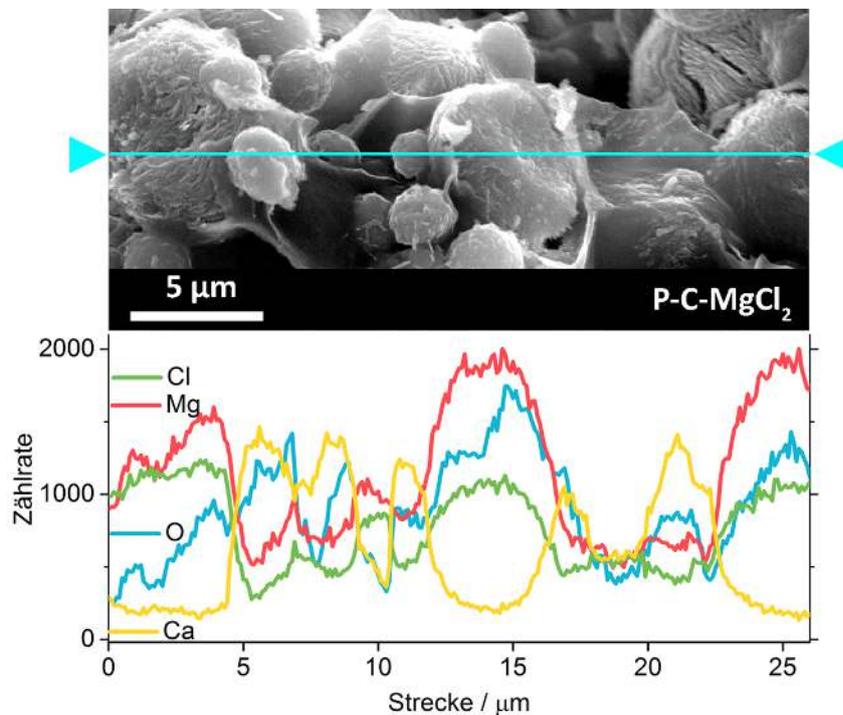


Abbildung 5.73 EDX-Analyse des Komposits P-C-MgCl₂. Die Linie in der REM-Aufnahme zeigt den Pfad des Scans. Dargestellt ist die Zählrate der detektierten Elemente Chlor, Magnesium, Sauerstoff und Calcium.

Die im REM beobachtete strukturelle Ähnlichkeit von Vorläufersalz und transformiertem Salz könnte andeuten, dass die Transformation nicht vollständig abgelaufen ist. Zur Untersuchung der vorliegenden Salzspezies, sowohl der transformierten Vorläufersalzpartikel, als auch der kleineren sphärischen Partikel, wurden EDX-Line-Scans durchgeführt. Abbildung 5.73 stellt eine REM-Aufnahme des transformierten Kompositmaterials P-C-MgCl₂

da. Die Aufnahme zeigt am linken Rand einen vollständigen Salzpartikel mit fächerartiger Oberfläche, mittig einen aufgebrochenen Partikel und mehrere der kleinen Partikel. Der Line-Scan wurde an der markierten Linie durchgeführt, um möglichst Informationen über alle unterschiedlichen Bereiche zu erhalten. Für die Interpretation der Aufnahme muss berücksichtigt werden, dass die EDX-Analyse bei einer Kathodenspannung von 20 kV durchgeführt wurde und diese daher optische Unterschiede zu den reinen REM-Aufnahmen aufweisen, welche bei 5 kV gemacht wurden. Außerdem muss beachtet werden, dass die Oberflächenstruktur durch Verschattung des Detektors zu Schwankungen in der Signalintensität führen kann.

Der Anstieg der Zählrate für Chlor deckt sich gut mit dem Rastern über die Salzpartikel und ist im Einklang mit der Zählrate für Magnesium. Dies gilt sowohl für die intakten, als auch für den aufgebrochenen Partikel. Daraus ergibt sich, dass sowohl die Oberfläche als auch der Kern der Vorläufersalzpartikel erfolgreich zu MgCl_2 umgesetzt wurden. Die Zählrate für Calcium nimmt beim Rastern über die kleineren Partikel zu, deckt sich allerdings nicht mit der des Chlors. Dies widerspricht der Vermutung, dass es sich bei den kleineren Partikeln um CaCl_2 handelt. Denkbar wäre, dass es im Syntheseverlauf zur Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gekommen ist. Alternativ könnte es sich bei den kleinen Partikeln um Ablagerungen des Geliertsalzes handeln, die nicht oder nur teilweise mit Chlorwasserstoff zu CaCl_2 umgesetzt werden. Möglich ist auch die Bildung von sphärischen Domänen aus Trägerstruktur und Geliertsalz, die sich im Syntheseverlauf bilden. Die EDX-Messung gibt hilfreiche Hinweise zur Verknüpfung von Struktur und chemischer Zusammensetzung. Für die Interpretation der vorhandenen Salzspezies wurden außerdem Analyse von Röntgenpulverdiffraktogrammen durchgeführt.

Quecksilberporosimetrie

Die Interpretation der Porosität des Komposits soll durch Quecksilberporosimetrie unterstützt werden. Der Großteil der Poren liegt im Bereich zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.74). Analog zu den in vorausgegangenen Abschnitten besprochenen Porengrößenverteilungen muss beachtet werden, dass möglicherweise das intrudierte Volumen bei den jeweiligen Porengrößen durch die Füllung größerer Poren, die nicht frei zugänglich sind, verfälscht wurde. Anders als für das Komposit mit eingelagertem MgSO_4 beobachtet, deutet die Quecksilberporosimetrie auf Porendurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ hin. Diese Poren resultieren möglicherweise aus der plättchenartigen Oberfläche, die im Falle des Komposits P-C- MgCl_2 auch für die Aktivsalzpartikel beobachtet wird. Im Falle des Komposits P-C- MgCl_2 wurde ein Porenvolumen von $0.31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bestimmt.

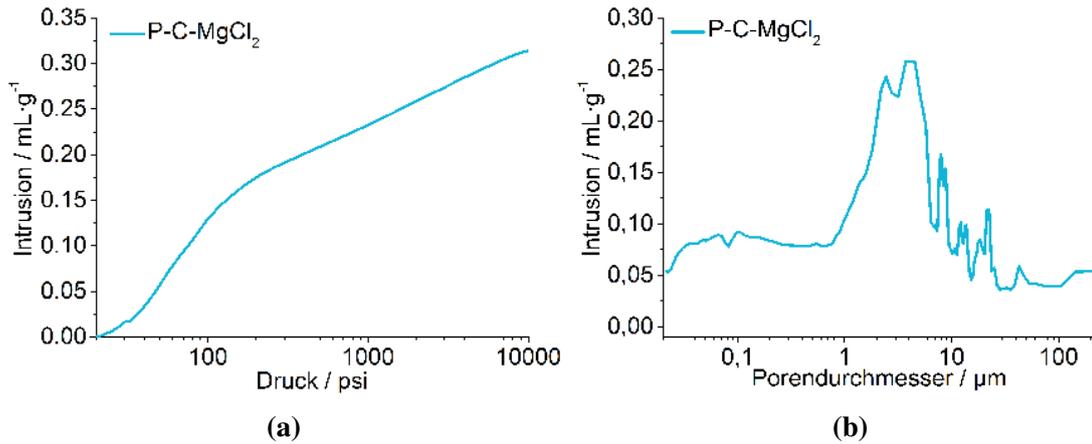


Abbildung 5.74 a) Halblogarithmische Darstellung der Intrusion und Extrusion der Quecksilberporosimetrie des Komposits P-C-MgCl₂. b) Halblogarithmische Darstellung der Porengrößenverteilung aus der Intrusion. Die Verteilung ist aus der Kombination von Niederdruck und Hochdruckmessung entstanden.

Thermische Analyse und Röntgenbeugung

Abbildung 5.75 zeigt die thermogravimetrische Analyse des Komposits P-C-MgCl₂. Die Interpretation des Dehydrationsverhalten des Komposits P-C-MgCl₂ ist aufgrund der vorliegenden Mischung an Aktivsalzen komplexer als in vorigen Abschnitten. Die auftretenden Vorgänge können nicht explizit einem der beiden im P-XRD auftretenden (vergleiche 5.76e) eingelagerten Salze MgCl₂ und CaCl₂ zugeordnet werden. Zwar ist der Massenanteil des MgCl₂ wesentlich größer, doch muss berücksichtigt werden, dass ein weiteres Salz, das Dehydratations- und Hydratationsreaktionen durchlaufen kann, im Komposit eingebettet ist.

Das Komposit wurde in einem Feuchteschrank bei definierter relativer Feuchte hydratisiert, um sicherzustellen, dass beide eingelagerte Salze als Hexahydrat vorliegen. Als Vergleich ist außerdem die TGA des reinen Salzes MgCl₂ · 6H₂O gezeigt. Das reine Salz zeigt die Bildung des Tetrahydrats bis etwa 125 °C, die Bildung des Dihydrats bis etwa 150 °C und anschließend die Dehydratation zum Monohydrat bis 180 °C. Das wasserfreie Salz liegt ab etwa 240 °C vor. Die Dehydratationsschritte gehen jeweils mit einem DTA Signal einher, welches erwartungsgemäß auf endotherme Reaktionen hindeutet. Die beobachteten Dehydratationsstufen lassen sich für das Kompositmaterial annähernd wiederfinden, allerdings ist die Dehydratation signifikant zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dieser Effekt ist vor allem bei niedrigen Temperaturen zu beobachten und verliert bei hohen Temperaturen an Intensität. Der gleiche Effekt ist für die DTA Signale zu erkennen. Die Verschiebung ist möglicherweise, zumindest teilweise, auf die Gegenwart von CaCl₂, das bei der Dehydratation schon bei Temperaturen unterhalb von 100 °C einen nennenswerten Massenverlust zeigt, zurückzuführen (vergleiche Abbildung 5.36 auf Seite

116). Das Kompositmaterial ist bei etwa 250 °C vollständig dehydratisiert. Oberhalb dieser Temperatur ist die Zersetzung der Trägerstruktur zu erkennen.

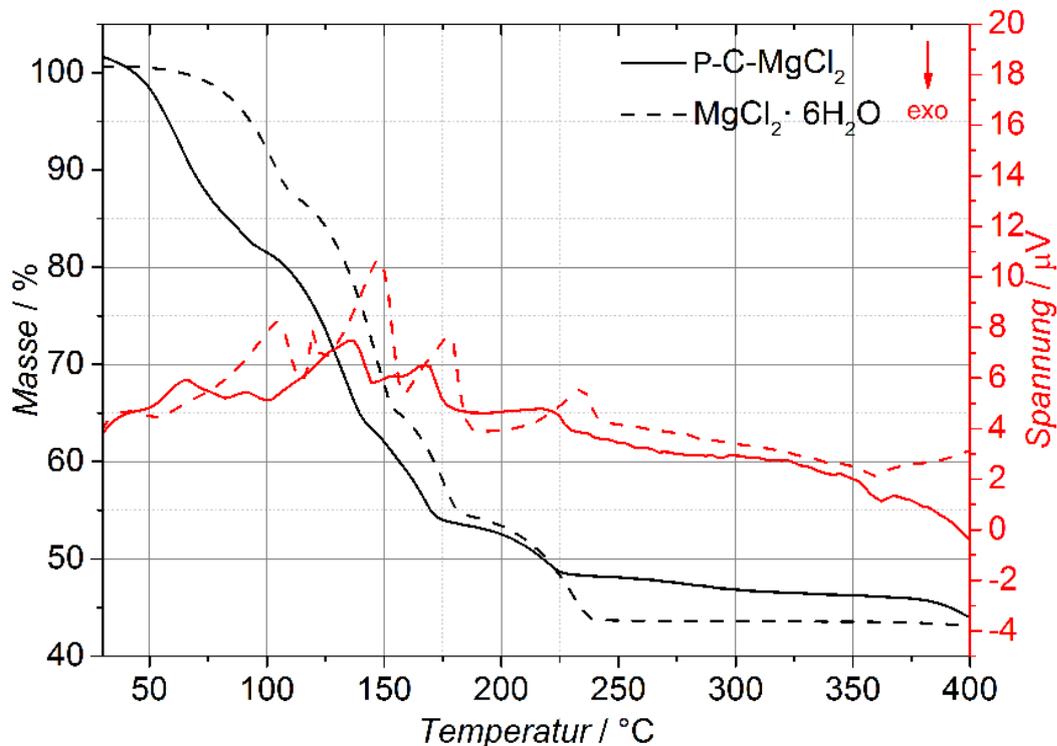


Abbildung 5.75 Thermische Analyse des Komposits P-C-MgCl₂ und des reinen Salzes MgSO₄·7H₂O. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ in einer Mischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 4:1 mit einem Durchfluss von 20 mL·min⁻¹ durchgeführt.

In Tabelle 5.16 sind die theoretischen Massenverluste für die Dehydratation des Komposits mit den experimentellen Werten aus der thermischen Analyse verglichen.

Tabelle 5.16 Dargestellt sind die theoretischen Massen des Komposits P-C-MgCl₂ beim Durchlaufen der unterschiedlichen Hydratstufen, normiert auf das Hexahydrat, berechnet für einen Salzanteil von 75 Gew.-%. Außerdem sind die relativen Massen bzw. die, den Hydraten entsprechenden, Temperaturen aus TG-DTA und aus P-XRD Experimenten aufgeführt.

Hydrat	rel. Masse theoretisch %	rel. Masse TG-DTA %	Temperatur TG-DTA °C	Temperatur P-XRD °C
P-C-MgCl ₂ ·6H ₂ O	100	100	25	25
P-C-MgCl ₂ ·4H ₂ O	87	82	97	-
P-C-MgCl ₂ ·2H ₂ O	74	64	142	95-125
P-C-MgCl ₂ ·1H ₂ O	67	54	173	165
P-C-MgCl ₂	60	48	230	205

Hierbei wurde der Salzanteils von 75 Gew.-% im Komposit berücksichtigt. Der Massenverlust des eingelagerten CaCl_2 wird bei der Berechnung vernachlässigt, was sich in den starken Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Werten ausdrückt.

In Anlehnung an die thermische Analyse wurde das Kompositmaterial bei 19 %r.h. hydratisiert und in einer Reaktionskammer aufgeheizt und bei unterschiedlichen Temperaturen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Abbildung 5.76 zeigt die Diffraktogramme bei definierten Temperaturen. Für die Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die thermische Analyse und die P-XRD in den Heizphasen zwar mit der gleichen Rate von $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ heizen, die Probe im P-XRD allerdings durch die langen Messzeiten von bis zu einer Stunde pro Diffraktogramm und Temperatur, länger bei den gegebenen Temperaturen verweilen und mehr Zeit besteht, um thermodynamische Gleichgewichte zu erreichen.

Das Diffraktogramm bei 25°C zeigt Reflexe, die $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können. Von 95°C bis einschließlich 125°C stimmen die beobachteten Reflexe mit denen des Dihydrats überein. Außerdem lassen sich ab 95°C Reflexe identifizieren, die $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen des Komposits C- CaCl_2 . Unter Berücksichtigung der längeren Haltezeiten decken sich die Beobachtungen im P-XRD mit denen der thermischen Analyse. Reflexe des literaturbekannten Mischsalzes $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnten in keinem P-XRD identifiziert werden.^[155,157]

Oberhalb von 125°C sind Reflexe zu beobachten, die dem Monohydrat zugeordnet werden können. Es können keine Reflexe identifiziert werden, die zweifelsfrei dem wasserfreien Salz zugeordnet werden könne, es ist allerdings möglich, dass die Reflexe von anderen Reflexen überdeckt werden. Die Interpretation der Diffraktogramme bei 165°C und 205°C ist schwierig, da sich Reflexe überlagern, die für die Identifikation einzelner Spezies wichtig sind. So kann keine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen dem unerwünschten Zersetzungsprodukt MgOHCl und dem wasserfreien Salz MgCl_2 vorgenommen werden. Im Diffraktogramm bei 165°C lässt sich ein Reflex identifizieren, der CaCl_2 zugeordnet werden kann.

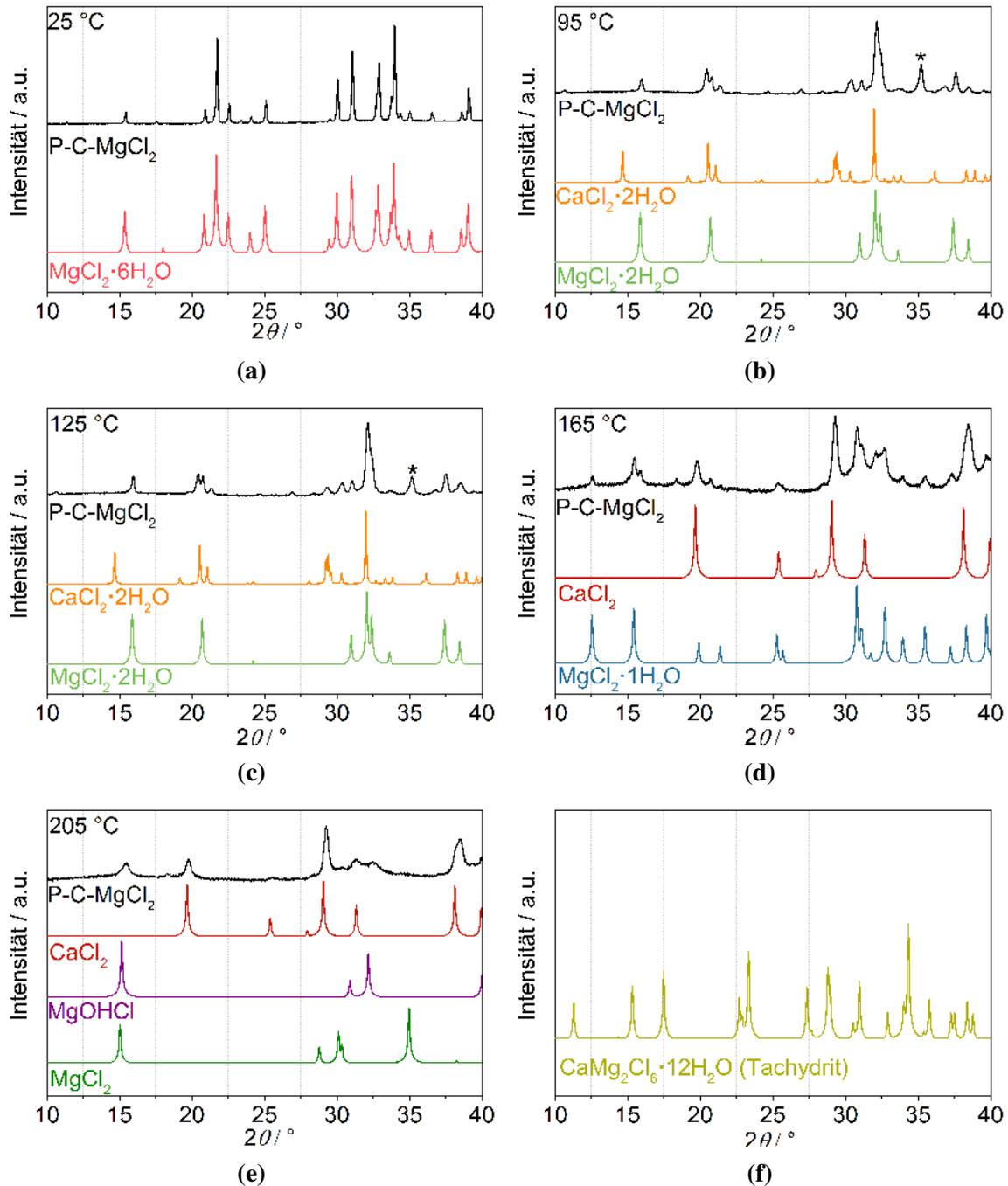


Abbildung 5.76 P-XRD des Komposits P-C-MgCl₂ bei (a) 25 °C, (b) 95 °C, (c) 125 °C, (d) 165 °C, (e) 205 °C in der Reaktionskammer. Der jeweils mit einem Stern (*) gekennzeichnete Reflex, kann NaOH zugeordnet werden. Das Vorhandensein von NaOH im Komposit scheint allerdings nicht realistisch. Alternativ könnte der Reflex von einem möglicherweise gebildeten Mischsalz hervorgerufen werden, konnte aber keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Der zu untersuchende Winkelbereich wurde so gewählt, dass allen möglichen auftretenden Hydratspezies signifikante Reflexe zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. (f) Vergleichsdiffraktogramm des Mischsalzes Tachydrite. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. MgCl₂: Nr. 86439, MgCl₂ · 1H₂O: Nr. 172993, MgCl₂ · 2H₂O: Nr. 172992, MgCl₂ · 6H₂O: Nr. 47161, MgOHCl: Nr. 422790, CaCl₂: Nr. 56421, CaCl₂ · 2H₂O: Nr. 960 und CaMg₂Cl₆ · 12H₂O: Nr. 16326.

Wie im Abschnitt 2.2.2 auf Seite 17 besprochen, kommt für die Verwendung von MgCl_2 als thermochemischer Speicher lediglich die Zyklisierung vom Dihydrat zum Hexahydrat in Frage. Die thermische Analyse und die Röntgenpulverdiffraktogramme lassen den Schluss zu, dass die Dehydratation zum Dihydrat bei $125\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich durchgeführt werden kann. Die bei höheren Temperaturen ablaufenden Prozesse sind daher für die Anwendung des Kompositmaterials als thermochemischer Speicher nachrangig.

Wasserdampfsorption

Bei der Interpretation der ablaufenden Vorgänge muss berücksichtigt werden, dass nicht nur das eingelagerte MgCl_2 mit einem Massenanteil von etwa 75 Gew.-%, sondern auch das CaCl_2 mit einem Massenanteil von etwa 10 Gew.-% hydratisiert werden kann. Abbildung 5.77 zeigt die Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits P-C- MgCl_2 im Vergleich mit der theoretische berechneten Isotherme (vergleiche Abbildung 2.8 auf Seite 19) bei $23\text{ }^\circ\text{C}$. Die horizontalen Linien entsprechen den aus der Gewichtszunahme und dem Salzanteil berechneten Hydratstufen (vergleiche Tabelle 5.17).

Tabelle 5.17 Berechnete Massenänderungen für die Hydratation von reinem MgCl_2 und dem Komposit C- MgCl_2 mit 75 Gew.-% Salzanteil, normiert auf das Dihydrat.

Hydrat	Hydrat	rel. Masse	rel. Masse
		MgCl_2 %	P-C- MgCl_2 (75 Gew.-%) %
Dihydrat	$2\text{H}_2\text{O}$	100	100
Tetrahydrat	$4\text{H}_2\text{O}$	127	120
Hexahydrat	$6\text{H}_2\text{O}$	155	141

Das Komposit kann, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, nicht bis zum wasserfreien MgCl_2 dehydratisiert werden. Die niedrigste zugängliche Hydratstufe ist das Dihydrat die bei einer Dehydratationstemperatur von etwa $130\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Aufgrund der extrem geringen relativen Feuchte, bei der es zur Bildung des Tetrahydrats kommt, kann nicht verhindert werden, dass es während der Probenpräparation und -vorbereitung zur Hydratation kommt und zu Beginn der Messung eine höhere Hydratstufe bzw. Mischungen unterschiedlicher Hydrate vorliegen. Zur Interpretation der vorliegenden Hydratationsisotherme und zur Bestimmung des Ausgangshydrats muss ein Bereich relativer Feuchte gewählt werden, in dem eine definierte Hydratspezies vorliegt. Für das Komposit P-C- MgCl_2 kann angenommen werden, dass zwischen etwa 6 %r.h. und 20 %r.h. das vollständig hydratisierte $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt (vergleiche Abbildung 2.8 auf Seite

19). Diese Annahme wird durch Röntgenpulverdiffraktogramme bei 19 % relativer Feuchte unterstützt, die Reflexe zeigen, die dem Hexahydrat entsprechen (Abbildung 5.76a auf Seite 172). Ausgehend von der molaren Masse und dem Gewichtsanteil des vorliegenden Hexahydrats, kann unter Berücksichtigung der Hydratspezies des CaCl_2 die zu Beginn des Experiments vorliegende Hydratspezies des MgCl_2 berechnet werden. Im Bereich zwischen 6 % r.h. und 20 %r.h. lässt sich keine Massenzunahme beobachten, die aus der Hydratation des vorliegenden CaCl_2 resultiert, obwohl die theoretische Isotherme des Salzes und die Messungen an Kompositen eine Massenzunahme in diesem Bereich zeigen. Es muss angenommen werden, dass das CaCl_2 entweder im Bereich unterhalb von 6 %r.h. vollständig hydratisiert wird und als $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, oder erst oberhalb von 20 %r.h. hydratisiert wird und bei geringerer Feuchte weiterhin als wasserfreies CaCl_2 vorliegt. Die erste Möglichkeit erscheint hierbei wahrscheinlicher. Wird angenommen, dass in dem genannten Bereich das wasserfreie CaCl_2 vorliegt ergibt sich aus der Massenzunahme für das Ausgangsmaterial rechnerisch das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$. Wird von vollständiger Hydratation des CaCl_2 ausgegangen ergibt sich für das Ausgangsmaterial das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oberhalb von 20 %r.h. zeigt das Komposit erneut eine Wasseraufnahme mit einer Stufe bei etwa 22 %r.h. und 28 %r.h. Diese Stufe fällt mit der Hydratation des $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zusammen, zeigt aber für den geringen Massenanteil des Salzes eine zu große Massenzunahme.

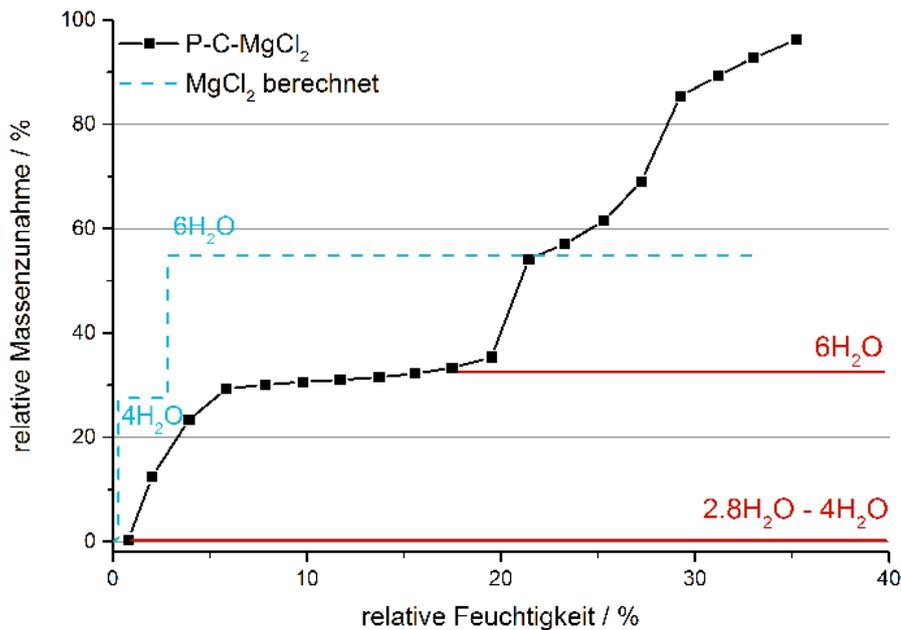


Abbildung 5.77 Wasserdampfsorptionsisotherme des Komposits P-C-MgCl₂ bei 23 °C im Vergleich zur theoretischen Isotherme. Die horizontalen Linien entsprechen den aus Massenanteil und Gewichtszunahme berechneten Hydratstufen.

Eine Erklärung für die beobachtete Wasseraufnahme ergibt sich daher nicht aus den theoretischen Sorptionsisothermen der beiden reinen Salze CaCl_2 und MgCl_2 . Eventuell kommt es zur Ausbildung eines Mischsalzes wie etwa dem literaturbekannten $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, das möglicherweise ebenfalls reversibel hydratisiert und dehydratisiert werden kann (vergleiche Abbildung 5.76f auf Seite 172).^[155,157] Außerdem ist anzunehmen, dass sich Salzmischungen stark auf die Stabilität von Hydratspezies und Deliqueszenzfeuchten auswirken. Der Verlauf der Isotherme oberhalb von 30 %r.h. deutet auf eine Lösungsbildung mit fortlaufender Verdünnung der Lösung aus der Luftfeuchte hin.

Die Interpretation der während der Hydratation ablaufenden Prozesse ist aufgrund der Mischung zweier Aktivsalze und der möglichen Bildung eines Mischsalzes erschwert. Für eine mögliche Anwendung ist allerdings interessant, dass schon bei extrem geringen Luftfeuchten eine nennenswerte Wasseraufnahme beobachtet werden kann. Die im Bereich zwischen 20 %r.h. und 30 %r.h. ablaufenden Vorgänge konnten bisher nicht aufgeklärt werden, eignen sich aber möglicherweise für thermochemische Wärmespeicherung. Die Untersuchung des Hydratations- und Dehydratationsverhaltens der physikalischen Mischungen beider Salze und auftretender Mischsalze übersteigt den Umfang dieser Arbeit und soll daher nicht weiter behandelt werden.

Kalorimetrie und Zyklisierung

Kalorimetrische Messungen des Komposits P-C- MgCl_2 sind in Abbildung 5.78 dargestellt. Die gravimetrische Kurve ergibt sich aus dem absolut gemessenen Wärmestrom und der Masse des nach der Messung vorliegenden Komposits. Aus der Schüttdichte des Kompositmaterials und dem gravimetrischen Kurvenverlauf lässt sich eine volumetrische Kurve berechnen. Aus der Wasserdampfsorption ergeben sich zwei unterschiedliche relative Feuchten, die für die Hydratation von Interesse sind. Einerseits eine Luftfeuchte, die der Hydratation zum Hexahydrat entspricht (d.h. ca. 20 %r.h.) und andererseits eine Feuchte, bei der die ungeklärten Vorgänge oberhalb der vollständigen Hydratation mit abgebildet werden (d.h. ca. 30 %r.h.). Zur Untersuchung des Komposits wurden daher 20 %r.h. und 30 %r.h. gewählt. Die Erfahrungen mit dem Komposit P-C- MgSO_4 haben gezeigt, dass ein geringer Kugeldurchmesser aufgrund der kürzeren Diffusionswege vorteilhaft sein kann. Es wurden daher Kompositkugeln mit einem Durchmesser von etwa 1 mm für die kalorimetrischen Messungen verwendet.

Für beide Feuchten ist ein zweistufiger Kurvenverlauf zu beobachten. Zu Beginn kommt es zu einem starken Anstieg des Wärmeflusses, der dann kontinuierlich nachlässt. Nach etwa 10 Stunden ändert sich der Kurvenverlauf und der Wärmefluss nimmt langsamer, aber

ebenfalls kontinuierlich ab. Es ist möglich, dass zwei unterschiedliche Hydratationsvorgänge beobachtet werden, einerseits die Hydratation vom Dihydrat zum Tetrahydrat mit starker Wärmefreisetzung und anschließend die langsamere Hydratation zum Hexahydrat mit geringerem Wärmefluss. Alternativ ist denkbar, dass die erste, starke Wärmefreisetzung auf die Hydratation der Salze und die anschließende, schwächere Wärmefreisetzung auf deren Deliqueszenz zurückzuführen ist. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Messung bei 20 %r.h., bei der der Wärmefluss des zweiten Prozesses wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Es ist denkbar, dass die Messung bei 20 %r.h. die vollständige Hydratation abbildet und nur begrenzt Deliqueszenzeffekte auftreten. Die Messung bei 30 %r.h. bildet die vollständige Hydratation ab, gefolgt von der ausgeprägten Deliqueszenz und damit einhergehender Wärmefreisetzung. Diese Beobachtung würde dafür sprechen, dass es sich bei den in der Wasserdampfsorption oberhalb von 20 %r.h. beobachteten Effekten um die Deliqueszenz der Salze handelt. Eine dritte Möglichkeit ist die Ausbildung eines Mischsalzes aus MgCl_2 und CaCl_2 mit vollständig veränderten Hydratationseigenschaften und dem daraus resultierenden zweiteiligen Kurvenverlauf. Das Kompositmaterial wurde 31 Hydratations- und Dehydratationszyklen unterworfen und anschließend erneut im Kalorimeter vermessen. Der Kurvenverlauf nach der Zyklisierung ist dem Verlauf der Kurve des Komposits vor der Zyklisierung sehr ähnlich. Zu Beginn der Messung ist der Wärmefluss leicht erhöht, fällt dann aber schneller ab als bei der nicht zyklisierten Probe.

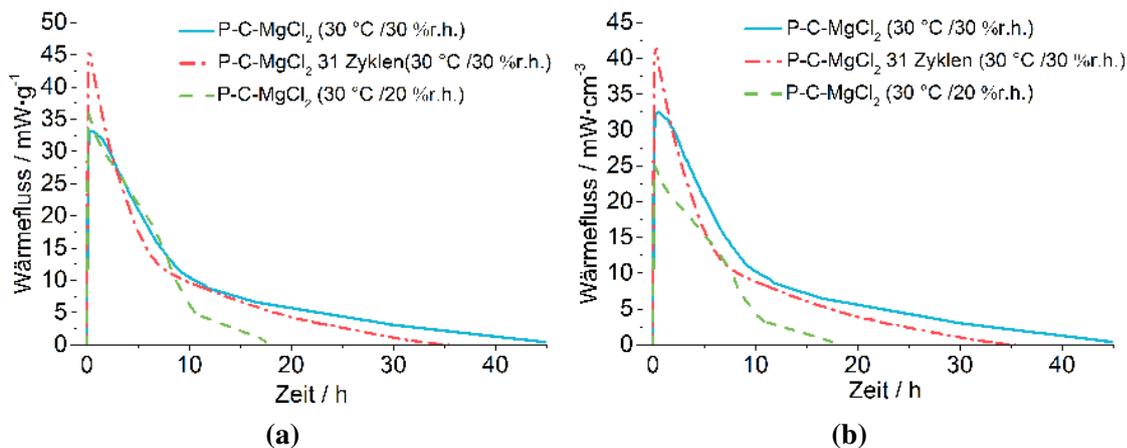


Abbildung 5.78 Kalorimetrische Analyse des Komposits P-C-MgCl₂ bei unterschiedlichen Bedingungen. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹ durchgeführt. Zum Zeitpunkt 0 h wird der Gasstrom von trockenem N₂ auf feuchtes N₂ umgestellt und der Wärmefluss wird zeitaufgelöst ausgegeben. a) Zeigt den gravimetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf die Masse des Komposits. b) Zeigt den volumetrischen Wärmefluss, d.h. bezogen auf das Schüttvolumen des Komposits.

In Tabelle 5.18 sind die Messparameter für die kalorimetrischen Messungen, die Schüttdichten der Komposite, die gemessenen Wärmeflüsse und daraus berechneten Speicherdichten

zusammengefasst. Es ist gut zu erkennen, dass die relative Feuchte einen starken Einfluss auf die erzielte Speicherdichte hat. Bei 20 %r.h. wird nur eine etwa halb so große Speicherdichte erreicht wie bei 30 %r.h. Das bedeutet, dass die Prozesse, die zwischen diesen beiden Feuchten ablaufen, für die thermochemische Speicherung mit dem Komposit von großem Interesse sind. Für die Anwendung als thermochemisches Speichermedium ist neben der Speicherdichte auch der zu erzielende Temperaturhub von Interesse. Eine starke Wärmefreisetzung deutet gleichzeitig auf einen hohen Temperaturhub hin. Unter Berücksichtigung des Temperaturhubs sind auch die Prozesse, die bei 20 %r.h. ablaufen interessant, da sie den Teil der Wärmefreisetzung abbilden, der mit einem hohen Wärmefluss einhergeht. Es lässt sich erkennen, dass die Speicherdichte nach der Zyklisierung leicht reduziert ist. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Kompositen scheint es im Falle des Komposits P-C-MgCl₂ durch die Zyklisierung zu einer Verschlechterung der Zugänglichkeit des Salzes innerhalb des Komposits zu kommen. Dies könnte durch eine auftretende Deliqueszenz im Verlauf der Zyklisierung und damit einhergehender Verstopfung des Porensystems begründet sein.

Tabelle 5.18 Messparameter und Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung des Komposits P-C-MgCl₂ bei 30 °C und einem Gasfluss von 50 mL · min⁻¹. Die Probenmasse bezieht sich auf die Masse der hydratisierten Probe. Auf dieser Probenmasse basiert auch die gravimetrische Speicherkapazität. Die volumetrische Speicherdichte basiert auf der gravimetrischen Speicherkapazität und der Schüttdichte des hydratisierten Materials. Die angegebenen Werte wurden direkt aus Messdaten berechnet und im Anschluss für die Ausgabe gerundet.

rel. Feuchte %	Probenmasse mg	Schüttdichte g · cm ⁻³	Wärme kJ	Speicherkapazität kJ · g ⁻¹	Speicherdichte kJ · cm ⁻³
20	282	0.70	0.24	0.84	0.59
30	496	0.98	0.64	1.29	1.27
30 (31 Zyklen)	318	0.91	0.36	1.13	1.02

Die experimentell bestimmten Speicherdichten sollen mit der theoretisch möglichen Speicherdichte des reinen Salzes verglichen werden. Für die Berechnung wird die theoretische Speicherdichte bezogen auf das Volumen des dehydratisierten Salzes (MgCl₂ · 2H₂O) von 3.70 kJ · cm⁻³ genutzt. Zu Beachten ist, dass dieser Wert von der üblicherweise angegebenen Speicherdichte abweicht, da Speicherdichten in der Regel auf das Volumen und die Molmasse des hydratisierten Salzes bezogen werden. In diesem Fall ist eine derartige Berechnung notwendig, da im Folgenden der Volumenanteil des Salzes in der Materialschüttung des Komposit in dehydratisiertem Zustand bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen werden soll. Es wird von einer Raumerfüllung der Kompositschüttung von 65 % ausgegangen. Aus der Schüttdichte des Materials in dehydratisiertem Zustand von 0.51 g · cm⁻³ und der Raumerfüllung der Schüttung kann

eine Materialdichte der einzelnen Kugel von $0.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berechnet werden. Wird das Porenvolumen innerhalb der Kompositkugeln von $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches durch Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde, berücksichtigt, ergibt sich innerhalb der Kompositkugeln eine Raumerfüllung von 76 %. Aus dem gravimetrischen Gewichtsanteil des Salzes am Komposit von 75 Gew.-%, der Dichte des dehydratisierten Salzes von $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und des Polymers von $0.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Annahme) wird der volumetrische Anteil des Salzes von 56 Vol.-% berechnet. Wird die Raumerfüllung der Schüttung (65 %), die Raumerfüllung innerhalb der Kompositkugel (76 %) und der Volumenanteil des Salzes am Komposit (56 Vol.-%) berücksichtigt ergibt sich ein volumetrischer Anteil des Salzes in der Schüttung von 27 Vol.-%. Wird dieser Wert auf die Speicherdichte des reinen dehydratisierten Salzes angewendet ergibt sich eine theoretisch mögliche Speicherdichte von $1.02 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die experimentell bestimmte Speicherdichte von $1.27 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 30 %r.h. liegt etwas oberhalb des theoretischen Werts, was darauf hindeuten könnte, dass es im Verlauf der Messung zur Deliqueszenz des Salzes und damit verbundener, zusätzlicher Wärmefreisetzung kommt. Die experimentell bestimmte Speicherdichte von $0.59 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 20 %r.h. liegt deutlich unterhalb des theoretischen Werts, was auf unvollständige Hydratation hindeutet. Im Falle des Komposits mit eingelagertem MgCl_2 muss berücksichtigt werden, dass außerdem signifikante Mengen CaCl_2 eingelagert sind, und eine rechnerische Betrachtung weniger aussagekräftig ist, als bei den Kompositen mit nur einem Salz.

Abbildung 5.79 zeigt das verwendete Temperatur- und Feuchteprogramm für die durchgeführte Zyklisierung.

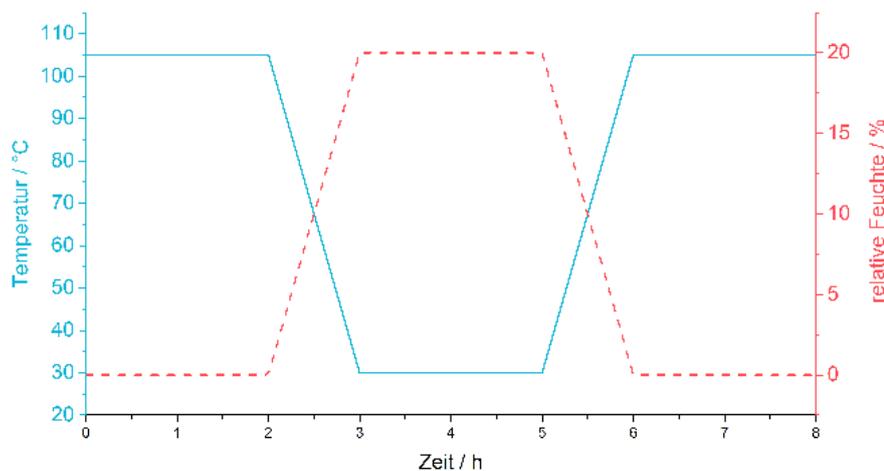


Abbildung 5.79 Temperatur- und Feuchteprofil zur Zyklisierung des Komposits P-C- MgCl_2 . Die Temperatur ist als durchgehende Linie, die relative Feuchte als unterbrochene Linie dargestellt.

Es wurden Bedingungen gewählt, die eine Zyklisierung im Bereich der vollständigen Hydratation ermöglichen, um den größtmöglichen, während der Anwendung auftretenden strukturellen Stress innerhalb des Materials zu simulieren.

Das Kompositmaterial P-C-MgCl₂ zeigt auch bei vergleichsweise geringer Luftfeuchtigkeit von 30 %r.h. eine hohe Speicherdichte. Für die hohe Speicherdichte scheint nicht ausschließlich das eingelagerte MgCl₂ verantwortlich zu sein, sondern ebenfalls das vorhandene CaCl₂ bzw. aus den beiden Salzen gebildete Mischsalze. Außerdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es im Verlauf der Zyklisierung zur Deliqueszenz der eingelagerten Salze kommt, was sich merklich positiv auf die Speicherdichte und negativ auf die Zyklenstabilität auswirkt.

Bewertung

Analog zum System mit eingelagertem MgSO₄ konnte erfolgreich ein Komposit aus MgCl₂ in einer alginatbasierten Trägerstruktur dargestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass das eingelagerte Salz unter geeigneten Bedingungen zwischen dem Dihydrat und dem Hexahydrat zyklisiert werden kann und schon bei extrem geringen relativen Feuchten von 5 %r.h. etwa 30 Gew.-% Wasser aufnimmt. Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Salz bei Temperaturen von 130 °C ohne auftretende Nebenreaktionen zum Dihydrat dehydratisiert werden kann. Die Dehydratationstemperatur muss allerdings genau kontrolliert werden, da abweichende Bedingungen zur irreversiblen Zersetzung des Aktivsalzes führen können.

Bei einer relativen Feuchte von 30 %r.h. bei 30 °C konnte mit einem Salzanteil von 75 Gew.-% im ersten Zyklus eine Speicherdichte von 1.27 kJ · cm⁻³ erzielt werden. Als Vergleichswert kann ein Komposit aus 15 Gew.-% MgCl₂ in Zeolith Na-X dienen, das bei 20 °C und 74 %r.h. eine gravimetrische Speicherkapazität von 1173 kJ · kg⁻¹ erreicht.^[87] Wird eine Schüttdichte des Komposits von 1.0 g · cm⁻³ angenommen, ergibt sich eine Speicherdichte von etwa 1.17 kJ · cm⁻³. Unter den verwendeten Bedingungen für die Hydratation des benannten Komposit, ist zu erwarten, dass das Salz vollständig in Lösung geht. Die erhaltenen Ergebnisse zu dem Komposit P-C-MgCl₂ deuten darauf hin, dass schon bei 30 %r.h. und 30 °C ein Teil der Speicherdichte durch die Deliqueszenz der eingelagerten Salze hervorgerufen wird. Im Verlauf von 31 Zyklen verringert sich diese Speicherdichte um etwa 20 %, was die Vermutung erhärtet, dass auftretende Deliqueszenz zur Verstopfung des Porensystems führen kann. Bei 20 %r.h. wird davon ausgegangen, dass die Deliqueszenz eine vernachlässigbare Rolle spielt, allerdings ist die erzielte

Speicherdichte unter diesen Bedingungen auf $0.59 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ reduziert.

Die während der Hydratation und Dehydratation ablaufenden Vorgänge konnten nicht vollständig aufgeklärt werden, da die Mischung zweier Aktivsalze die Analytik erschwert. Aufgrund der Verringerung der Speicherdichte im Verlauf der Zyklen, einhergehend mit der Problematik auftretender Nebenreaktionen, scheint das Komposit P-C-MgCl₂ nur bedingt für thermochemische Speicherung geeignet zu sein. Die extrem hohe Wasseraufnahme bei geringen Luftfeuchten machen das Material allerdings als Absorber im Bereich der Lufttrocknung interessant.

5.3.2.3 Calciumchlorid (P-C-CaCl₂)

In den vorausgegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Kompositen aus alginatbasierter Trägerstruktur und Aktivsalzen auf unterschiedlichen Wegen möglich ist. Einerseits wurden Komposite mit eingelagertem CaCl₂ und SrCl₂ durch eine Salzfällung dargestellt, andererseits wurden Komposite unter Verwendung von Hydromagnesit als Vorläufersalz synthetisiert. Das eingesetzte Hydromagnesit wurde mit Hilfe unterschiedlicher Säuren in die Aktivsalze MgSO₄ und MgCl₂ transformiert. Im folgenden Abschnitt soll die Flexibilität der Syntheseroute anhand der Verwendung eines zweiten Vorläufersalzes aufgezeigt werden. Hierbei soll im Gegensatz zu den bisher dargestellten Kompositen keine umfassende Analytik vorgenommen werden, sondern lediglich die Variationsmöglichkeit der Syntheseroute bewiesen werden.

Die in Abschnitt 5.1.2 auf Seite 74 beschriebenen kubischen Calciumcarbonatpartikel (Calcit) mit einem Durchmesser von etwa 10 µm wurden als Vorläufersalz verwendet. Analog zu den Synthesen mit Hydromagnesit wurde das Salz im Massenverhältnis 1:4 (Alginat:Salz) eingebracht und postsynthetisch mit Hilfe von Chlorwasserstoff in CaCl₂ umgesetzt. Die Struktur des erhaltenen Komposits wurde durch REM-Aufnahmen analysiert und das Aktivsalz durch EDX-Analysen nachgewiesen.

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Abbildung 5.80 zeigt das Kompositmaterial mit eingelagertem Vorläufersalz nach der Trocknung bei 140 °C. Die Trägerstruktur trennt die eingeschlossenen Vorläufersalzpartikel räumlich voneinander ab. Abbildung 5.81 zeigt das Kompositmaterial P-C-CaCl₂ nach der Transformation mit Chlorwasserstoff. Es sind Partikel zu sehen, die in ihrer Größe den Vorläufersalzpartikeln entsprechen. Aufgrund von Salzablagerungen innerhalb der Struktur sind diese Partikel allerdings nicht vollständig voneinander isoliert. Bereichsweise liegen größere Salzaggregate vor.

Abbildung 5.82 zeigt einen größeren Bereich des transformierten Kompositmaterials, in dem Salzablagerungen zu erkennen sind. Die Trägerstruktur ist größtenteils intakt, allerdings sind größere Salzaggregate zu erkennen. Die Umsetzung der Vorläufersalzpartikel scheint vollständig abzulaufen, allerdings kann die ursprüngliche Größe nur bereichsweise beibehalten werden. Stellenweise kommt es zur Aggregation größerer Salzpartikel, die vermutlich durch intermediäre Lösungsbildung begründet ist.

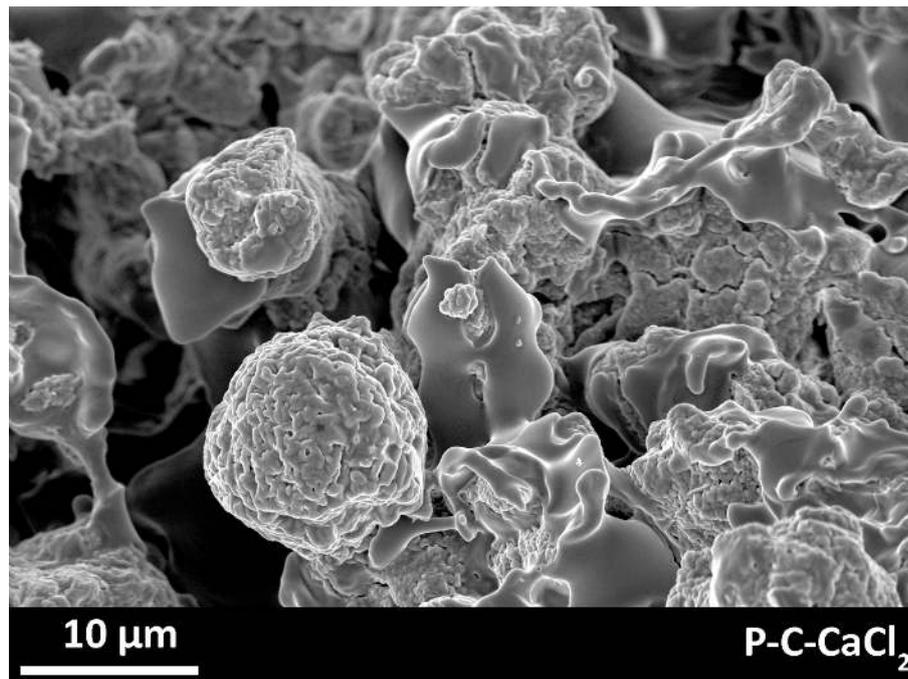


Abbildung 5.82 REM-Aufnahme des Komposits P-C-CaCl₂ mit transformiertem Vorläufersalz. Dargestellt ist die Aufnahme einer Bruchfläche der Kompositkugel.

Zur Identifikation der vorliegenden Salzspezies wurde eine EDX-Analyse durchgeführt, die in Abbildung 5.83 dargestellt ist. Der im markierten Bereich durchgeführte Line-Scan verläuft über zwei Salzpartikel und in der Mitte der Aufnahme über die Trägerstruktur, die die Partikel einschließt. Die Zählrate für Chlor steigt beim Rastern über die Salzpartikel an und fällt im Bereich der Trägerstruktur ab. Die Zählrate des Calciums zeigt einen ähnlichen, wenn auch weniger stark ausgeprägten Verlauf. Berücksichtigt werden muss, dass auch in der Trägerstruktur Calciumionen eingelagert sind und daher im gesamten Probenbereich detektiert werden.

Während der Umsetzung des Salzes kommt es zur Absorption von Wasser durch das gebildete CaCl₂ und bei ausreichend Luftfeuchte (> 25 %r.h.) zur Lösungsbildung, was eine Mobilität der Ionen mit sich bringt. Während der Trocknung fällt das gelöste Salz aus und lagert sich auch in den Makroporen des Komposits an. Die Trägerstruktur bleibt zwar größtenteils intakt, das Salz liegt allerdings nicht ausschließlich als Partikel mit Durchmessern von 10 µm vor.

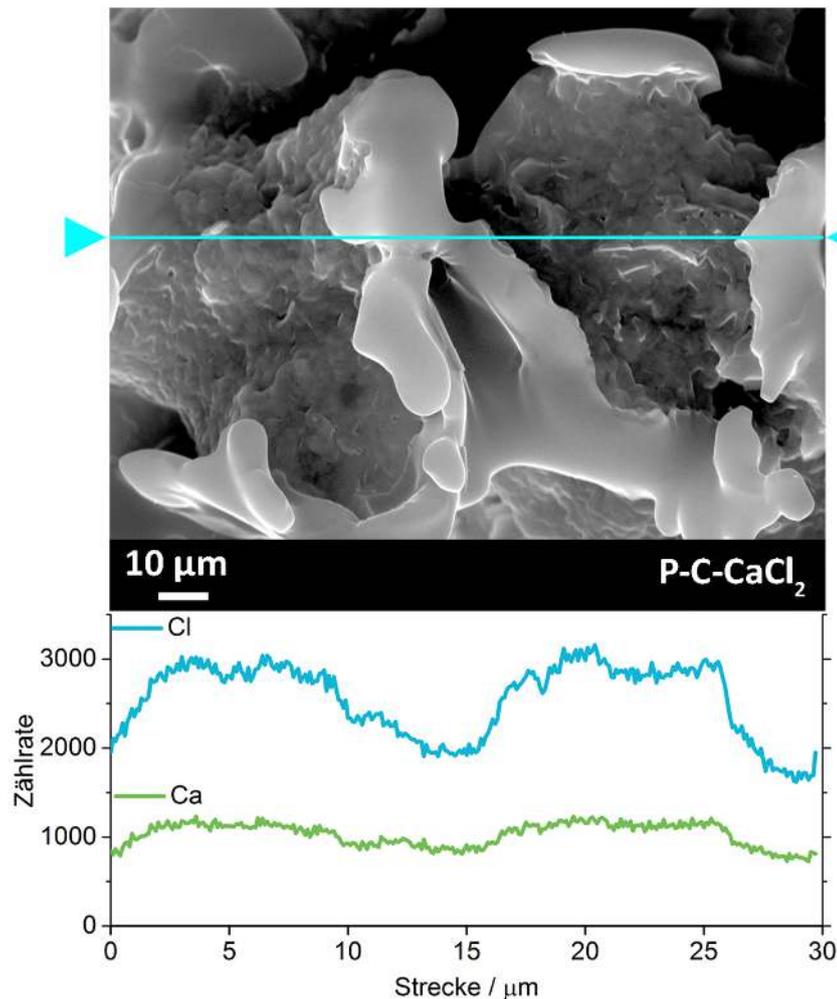


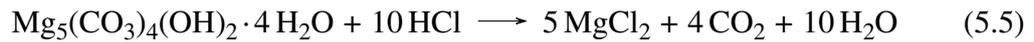
Abbildung 5.83 EDX-Analyse des Komposits P-C-CaCl₂. Die Linie in der REM-Aufnahme zeigt den Pfad des Scans. Dargestellt ist die Zählrate für die Elemente Chlor und Calcium.

Versuche zur Umsetzung der Vorläufersalzpartikel unter Feuchteausschluss durch die *in-situ*-Darstellung von Chlorwasserstoff (Reaktionsgleichung 5.4) führt zu keiner vollständigen Umsetzung des Vorläufersalzes.



Die Gas-Feststoff-Reaktion zwischen Vorläufersalz und Chlorwasserstoff scheint im Falle des Feuchteausschlusses nur in geringfügigem Maße an der Partikeloberfläche abzulaufen und keine vollständige Umsetzung zu ermöglichen. Es ist daher notwendig ausreichend Luftfeuchte anzubieten, um auf der Partikeloberfläche eine Salzsäurelösung zu bilden, die dann, durch eine Flüssig-Feststoff-Reaktion, die Transformation des Vorläufersalzes ermöglicht. Die Anwesenheit von Wasser geht allerdings mit der möglichen Lösungsbildung des entstehenden Aktivsalzes einher (siehe Abbildung 5.82 und 5.83).

Hier zeigt sich ein klarer Unterschied zwischen den beiden untersuchten Vorläufersalzen Hydromagnesit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Calciumcarbonat (CaCO_3). Das verwendete Hydromagnesit setzt im Verlauf der Transformation mit Chlorwasserstoff ausreichend Wasser frei, um gasförmigen Chlorwasserstoff zu lösen und das Fortschreiten der Reaktion und damit die vollständige Umsetzung der Vorläufersalzpartikel zu ermöglichen (vergleiche Reaktionsgleichungen 5.5 und 5.6).



Röntgenbeugung

Zur eindeutigen Identifikation der vorliegenden Salzspezies sollen neben den durchgeführten EDX-Analysen P-XRD herangezogen werden. Abbildung 5.84 zeigt Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach der Umsetzung des Vorläufersalzes.

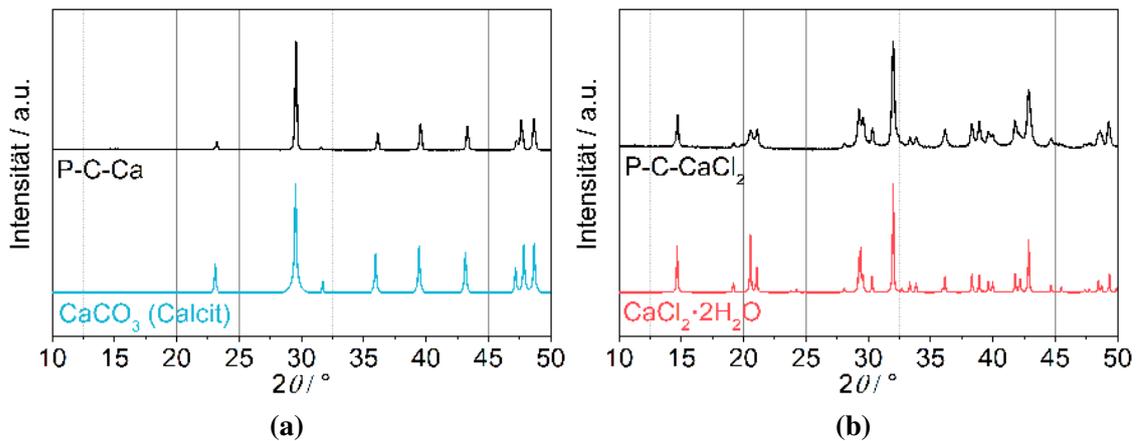


Abbildung 5.84 a) P-XRD des Komposits P-C-Ca mit eingelagertem Vorläufersalz. b) P-XRD des Komposits P-C-CaCl₂ nach der Transformation des Vorläufersalzes. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf das stärkste Signal normiert. Vergleichsdiffraktogramme wurden aus Einkristalldaten (ICSD) simuliert. CaCO₃ (Calcit): Nr. 18164 und CaCl₂ · 2H₂O: Nr. 960.

Es ist zu erkennen, dass das eingelagerte Vorläufersalz durch die Behandlung mit Chlorwasserstoff in das Aktivsalz CaCl₂ umgesetzt werden kann. Das transformierte Kompositmaterial wurde bei 130 °C vollständig dehydratisiert, nimmt allerdings im Verlauf der Probenpräparation und der Messung Wasser aus dem Umgebung auf, was zum identifizierten CaCl₂ · 2H₂O führt. Neben den Reflexen des Aktivsalzes sind keine weiteren Reflexe auszumachen, was für eine vollständige Umsetzung spricht.

Bewertung

Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen und einer EDX-Analyse konnte gezeigt werden, dass Calciumcarbonat erfolgreich als Vorläufersalz eingesetzt und später in das Aktivsalz CaCl_2 umgesetzt werden kann. REM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass die Partikelgröße des eingesetzten Vorläufersalzes teilweise beibehalten werden kann, es allerdings in Bereichen des Komposits zur Ablagerung des Aktivsalzes kommt. Die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Synthese von thermochemisch aktiven Kompositmaterialien unter Verwendung eines Vorläufersalzes flexibel eingesetzt werden kann, die Bedingungen zur Transformation des Salzes allerdings jeweils angepasst werden müssen.

Das erhaltene Kompositmaterial mit eingelagertem CaCl_2 , welches aus der Umsetzung von Vorläufersalzpartikeln resultiert, wurde nicht in Bezug auf die thermochemischen Eigenschaften untersucht, sondern dient lediglich zum Nachweis der Flexibilität der Syntheseroute. Auf Basis der gezeigten Ergebnisse könnten weitere Vorläufersalze dargestellt und zur Synthese thermochemisch aktiver Komposite eingesetzt werden. So ist denkbar, dass der Einsatz von Aluminium-Vorläufersalzen und die anschließende Transformation zu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ möglich ist. Außerdem können andere Transformationsreagenzien untersucht werden. Möglicherweise kann SrCO_3 als Vorläufersalz genutzt werden und anschließend zu SrBr_2 transformiert werden. Zur Darstellung von Kompositen mit eingelagertem CaCl_2 eignet sich die in Abschnitt 5.3.1.1 auf Seite 109 beschriebene Synthese des Komposits C- CaCl_2 . Die Syntheseroute liefert auf einfachem Weg, ohne Verwendung eines Vorläufersalzes, ein Kompositmaterial mit hervorragende Eigenschaften, daher wird auf weitere Analytik an dem hier beschriebenen Material verzichtet, und auf die analytischen Ergebnisse des oben genannten Abschnitts verwiesen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung. Aufbauend auf dem Konzept einer Bottom-Up-Synthese, wurden unterschiedliche Komposite, bestehend aus einer porösen Trägerstruktur und einem Salzhydrat, dargestellt. Es wurden drei Syntheserouten entwickelt, die sich einerseits durch die verwendeten Ausgangsstoffe für die Trägerstruktur und andererseits durch die Einbringung des Aktivsalzes unterscheiden.

Ein vielversprechender Ansatz zur Bottom-Up-Synthese von Kompositen ist die Verwendung wasserunlöslicher Vorläufersalzpartikel, die während der Synthese der Trägerstruktur eingebracht werden, um diese anschließend in ein thermochemisch aktives Salz umzusetzen. Durch die direkte Einbringung des Vorläufersalzes während der Synthese der Trägerstruktur soll ein möglichst stabiles Kompositmaterial erhalten werden und eine nachträgliche Imprägnierung mit Salz umgangen werden. Es konnten zwei unterschiedliche Vorläufersalze eingesetzt und in verschiedene thermochemisch aktive Salze umgesetzt werden. So wurden sphärische Hydromagnesitpartikel dargestellt und anschließend mit Hilfe von Schwefelsäure in MgSO_4 oder mit Salzsäure in MgCl_2 transformiert. Außerdem wurden kubische Calciumcarbonatpartikel (Calcit) dargestellt und durch Salzsäure in CaCl_2 umgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Vorläufersalzen eine flexible Synthesemöglichkeit darstellt, die zu einer Vielzahl unterschiedlicher Komposite führen kann.

Unter Verwendung verschiedener Hydroxybenzole konnten mit Hydromagnesit zwei Kompositmaterialien mit eingelagertem MgSO_4 dargestellt werden. Es wurde gezeigt, dass sowohl Phenol als auch Resorcin als Ausgangsmaterialien eingesetzt und mit einem Blockcopolymer in eine mesoporöse Trägerstruktur überführt werden können. Das eingelagerte Hydromagnesit wurde mit Schwefelsäure zu MgSO_4 umgesetzt und es ergaben sich Speicherkapazitäten von $1.10 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ für das phenolbasierte Komposit und $1.08 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ für das resorcinbasierte Komposit. Es ist nicht gelungen die Kompositmaterialien in einer makroskopischen Struktur zu erhalten, die über mehrere Zyklen stabil vorliegt und für eine gute Durchströmbarkeit einer Schüttung sorgt. Beide Syntheserouten nutzen ein Blockcopolymer, welches vergleichsweise teuer ist, und benötigen Synthesetemperaturen von $350 \text{ }^\circ\text{C}$, was die Synthese energieintensiv macht. Trotz der vielversprechenden Speicherkapazitäten wurden die Syntheserouten nicht weiter verfolgt.

Ausgehend von den dargestellten Vorläufersalzpartikeln wurde eine weitere Syntheseroute entwickelt, die auf der ionotropen Gelierung von Natriumalginat in Gegenwart zweiwertiger Kationen beruht. Die Vorläufersalzpartikel wurden analog zu den hydroxybenzolbasierten Routen direkt bei der Synthese eingebracht und konnten im Anschluss an die Synthese in ein thermochemisch aktives Salz umgewandelt werden. Durch Transformation der eingelagerten Hydromagnesitpartikel mit Schwefelsäure zu MgSO_4 bzw. Chlorwasserstoff zu MgCl_2 konnten hohe Speicherdichten der resultierenden Komposite von bis zu $1.32 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. $1.27 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erzielt werden, die in Tabelle 6.1 zusammengefasst sind. Dieser Werte übersteigen die Speicherdichten vergleichbarer Komposite von $0.60 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für MgSO_4 in Zeolith-13X.^[89] Neben den beiden beschriebenen Kompositen konnte unter Verwendung von Calciumcarbonat als Vorläufersalz ein weiteres Komposit mit eingelagertem CaCl_2 dargestellt werden.

Anhand der alginatbasierten Route konnte eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Bottom-Up-Kompositen aufgezeigt werden, die ohne den Einsatz von Vorläufersalzen zu thermochemisch aktiven Kompositen führt. Hierbei liegt das thermochemisch aktive Salz während der ionotropen Gelierung in gelöster Form vor und wird im finalen Syntheseschritt durch Trocknung ausgefällt. Die beschriebene Syntheseroute ist weniger flexibel, da nur eine begrenzte Anzahl von Salzen in Frage kommen, liefert allerdings zwei weitere vielversprechende Komposite mit eingelagertem CaCl_2 und SrCl_2 . Es konnten Speicherdichten von bis zu $1.50 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. $1.05 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erzielt werden. Die Speicherdichte des Materials mit eingelagertem CaCl_2 übersteigt die $1.12 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für MIL-101(Cr) mit eingelagertem CaCl_2 welche als bisher höchste erreichte Speicherdichte für Komposite aus Salzhydraten und Trägerstrukturen galt.^[85] Die Speicherkapazitäten und Speicherdichten der beiden Komposite C- CaCl_2 und C- SrCl_2 sind ebenfalls in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1 Speicherkapazitäten und Speicherdichten der dargestellten Komposite aus der alginatbasierten Syntheseroute. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen, jeweils den thermodynamischen Eigenschaften des eingelagerten Salz entsprechenden, relativen Feuchten durchgeführt. Die Speicherdichten beruhen auf der Schüttdichte der jeweiligen Materialien.

Bezeichnung	Salz	rel. Feuchte % r.h.	Speicherkapazität $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	Speicherdichte $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$
P-C- MgSO_4	MgSO_4	84	1.04	1.32
P-C- MgCl_2	MgCl_2	30	1.29	1.27
C- CaCl_2	CaCl_2	30	1.21	1.50
C- SrCl_2	SrCl_2	60	0.97	1.05

Abbildung 6.1 zeigt die Bereiche relativer Feuchte, die für den effektiven Einsatz der unterschiedlichen Kompositmaterialien bzw. der verwendeten Salze als aussichtsreich identifiziert wurde. Mit einem schwarzen Strich gekennzeichnet sind hierbei die relativen Feuchten, die für die in Tabelle 6.1 dargestellten kalorimetrischen Untersuchungen genutzt wurden. Die verblassenden Balken deuten an, dass die Salze im entsprechenden Bereich Deliquescenz zeigen, aber weiterhin als Speichermaterialien genutzt werden können, vorausgesetzt die strukturelle Integrität bleibt erhalten.

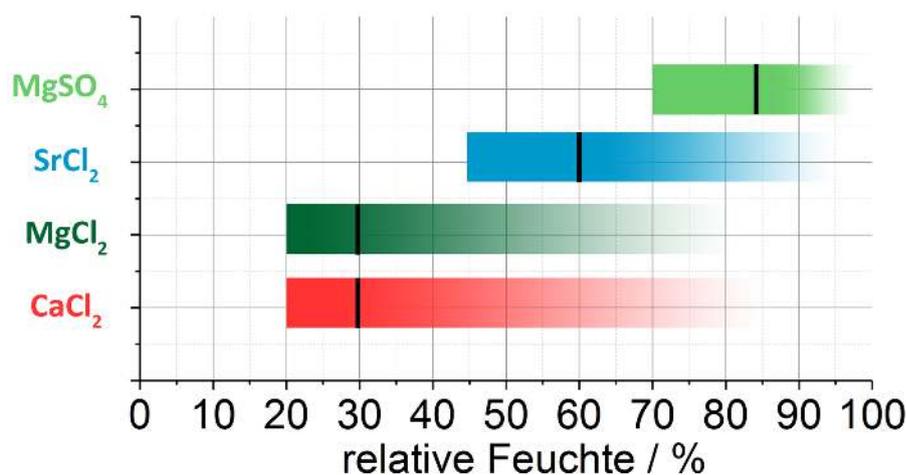


Abbildung 6.1 Bereiche relativer Feuchte, die für die Anwendung der Komposite bzw. der eingelagerten Salze für eine effektive thermochemische Wärmespeicherung identifiziert wurden.

Die beiden Syntheserouten, die auf der ionotropen Gelierung einer Alginatlösung beruhen, bieten den Vorteil, dass aufgrund der intermediären Hydrogelbildung das Kompositmaterial als sphärisches Granulat mit kontrollierbarer Kugelgröße zwischen etwa 1 mm und 5 mm anfällt. Die Größe der Kugeln kann dabei je nach angestrebtem Anwendungsbereich angepasst werden. Das entstehende sphärische Granulat weist eine gute Schüttbarkeit und hohe Schüttdichten auf. Das Material ist gut durchströmbar und aufgrund seiner strukturellen Eigenschaft vielversprechend für Anwendungen in Schüttbetten.

Im Verlauf der Arbeit wurde die erhaltenen Kompositen umfassend analysiert, um ein weitergehendes Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erlangen. Die Struktur der Kompositmaterialien wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen untersucht und die Porosität mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die auftretenden Hydratationsstufen der eingelagerten Salze wurden während der Dehydratation anhand von thermischer Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen und das Hydratationsverhalten der Salze konnte anhand der Wasserdampfsorption analysiert werden. Erste Experimente zur Zyklenstabilität zeigten größtenteils vielversprechende

Ergebnisse. Für die Anwendung als saisonaler Wärmespeicher entspricht ein Zyklus im Extremfall einem Jahr der Nutzung, sodass eine Zyklenzahl > 30 auf eine ausreichende Lebensdauer der Materialien hindeuten. Es könnte ein neuartiger Ansatz zur Synthese von thermochemisch aktiven Kompositmaterialien entwickelt und eine umfangreiche Sammlung analytischer Daten zu den Kompositen angefertigt werden. Die erhaltenen Ergebnisse können genutzt werden, um eine geeignete Materialauswahl für unterschiedliche Anwendungen zu treffen und die Weiterentwicklung der Kompositmaterialien voranzutreiben.

Die einfache Syntheseroute und Möglichkeit zur Aufskalierung erlaubt die Synthese größerer Materialmengen, welche für zukünftige Untersuchungen genutzt werden können, um eine Kommerzialisierung voran zu treiben. Der Temperaturhub, der mit dem Materialien erreicht werden kann, sollte in anwendungsnahen Prototypen untersucht werden. Außerdem muss die Zyklenstabilität unter verschiedenen Bedingungen analysiert werden, um geeignete Reaktionsbedingungen auszuarbeiten, die für die thermochemische Wärmespeicherung in Frage kommen. Aufgrund der extrem hohen Wasserabsorption der Komposite C-CaCl₂ und P-C-MgCl₂ bei geringen Luftfeuchten können diese in Bezug auf weitere Anwendungsfelder, wie die Trocknung von Gasen oder Werkstoffen sowie für die Wassergewinnung, erforscht werden.

7 Summary and Prospects

The presented work addresses the synthesis and characterization of new composite materials for thermochemical heat storage. Different materials comprising of a matrix and incorporated salt hydrates were synthesized based on a bottom-up approach. Three routes were developed that utilize different starting materials for the matrix and vary in the way that the active salt was incorporated.

A promising concept for bottom-up syntheses of composites is the utilization of water-insoluble salt precursor particles that are directly incorporated into the matrix. In a following step, these salts can be transformed to the desired active salts. The direct insertion of the precursor salts during the synthesis can lead to a stable composite material and renders an additional impregnation step redundant. In this study, two precursor salt species were used and transformed to different active salts. Hydromagnesite was synthesized as spherical particles and transformed to MgSO_4 with sulfuric acid and to MgCl_2 with hydrochloric acid. Calcium carbonate (calcite) was obtained as cubic particles and transformed to CaCl_2 using hydrochloric acid. It was shown that the utilization of precursor salts offers a versatile synthesis route that can yield a multitude of different composite materials.

Utilizing different hydroxybenzenes and hydromagnesite as precursor salt particles it was possible to obtain two composites with incorporated MgSO_4 . It was shown, that phenol as well as resorcinol can serve as starting material to produce a mesoporous matrix, making use of the templating mechanism of a blockcopolymer. The incorporated hydromagnesite was then transformed to MgSO_4 by sulfuric acid and the materials offered storage capacities of $1.10 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ for the phenol based material and $1.08 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ for the resorcinol based material. The resulting composites did not retain their stability over multiple cycles and can therefore not be used in packed beds. Additionally, both synthesis routes require the use of an expansive blockcopolymer and rely on synthesis temperatures of $350 \text{ }^\circ\text{C}$, making the production energy consumptive. Therefore, these approaches were not investigated further despite their promising storage capacities.

Based on the synthesized precursor particles another route was developed utilizing the inotropic gelation of sodium alginic acid in the presence of divalent cations. The precursor salt particles were directly incorporated into the matrix during the synthesis and transformed to active salts in a second step. The transformation of the composites incorporating

hydromagnesite led to the formation of composites with incorporated MgSO_4 and MgCl_2 that expressed storage densities of $1.32 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $1.27 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectively. The resulting storage densities are shown in table 7.1. The values exceed those of formerly published data for MgSO_4 incorporated into a host of Zeolith-13X with a storage density of $0.60 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$.^[89] Aside from the two presented materials, it was possible to obtain a composite with incorporated CaCl_2 , making use of calcium carbonate as salt precursor.

Additionally, it was possible to adapt the synthesis based on sodium alginate to produce thermochemically active composite materials without the use of preformed precursor salt particles. This approach utilizes dissolved active salts that are present in the solution during the ionotropic gelation and are precipitated within the matrix in the final synthesis step by drying. The procedure is less flexible, because only specific active salts can be easily incorporated. In this study, it was possible to produce composites incorporating CaCl_2 and SrCl_2 with storage densities of up to $1.50 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $1.05 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectively. The results for the composites are also shown in table 7.1. The storage density of the material comprising of the matrix and CaCl_2 exceeds the formerly published value for MIL-101(Cr) with incorporated CaCl_2 and a storage density of $1.12 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$, which was the highest published value for composites incorporating salt hydrates until now.^[85] Moreover, the new composite material can be synthesized in a facile one step synthesis.

Table 7.1 Storage capacity and storage density of the composites of the alginate-based synthesis. The measurements were conducted at relative humidities that correspond to the thermodynamic properties of the respective salts. The storage density is based on the bulk densities of the materials.

Sample	Salt	rel. humidity % r.h.	Storage capacity $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	Storage density $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$
P-C- MgSO_4	MgSO_4	84	1.04	1.32
P-C- MgCl_2	MgCl_2	30	1.29	1.27
C- CaCl_2	CaCl_2	30	1.21	1.50
C- SrCl_2	SrCl_2	60	0.97	1.05

Figure 7.1 shows the ranges of relative humidity that were identified as efficient for the application of the composites for thermochemical storage of heat. The black bars indicate conditions that were used for the calorimetric investigations shown in table 7.1. The fading colors indicate the humidity range in which deliquescence can be expected. These ranges are also usable for thermochemical heat storage providing that the composite materials remain stable.

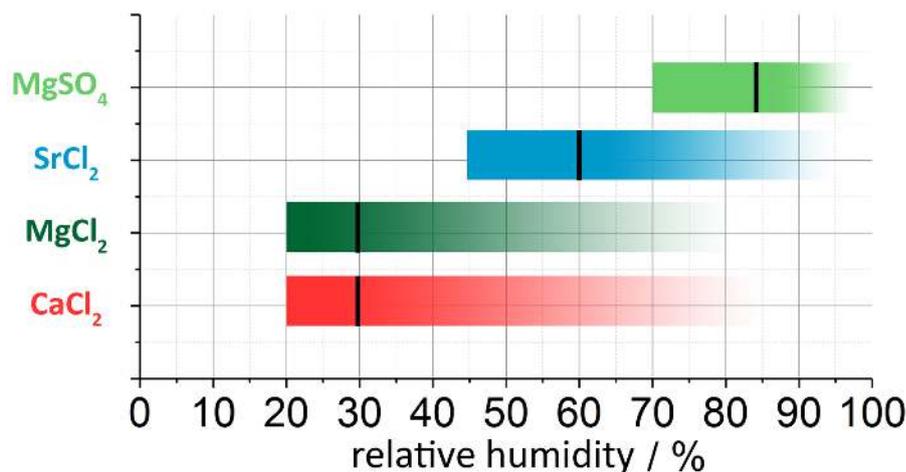


Abbildung 7.1 Ranges of relative humidity that were identified as efficient for the application of the composites for thermochemical storage of heat.

The synthesis routes that are based on the isotropic gelation of the alginic acid offer the advantage that the material can be obtained as beads with controllable diameters between 1 mm to 5 mm, due to the intermediate formation of a hydrogel. The size of the beads can be adjusted according to the requirements of the targeted application. The obtained materials express a high bulk density and the materials are easily penetrable by gas in a packed bed.

The synthesized composites were analyzed extensively by different analytic methods to obtain further understanding of the systems. The structure of the materials was analyzed by means of SEM as well as EDX and the porosity was investigated by mercury porosimetry. The occurring hydration states of the incorporated salts during the dehydration reaction were identified by thermal analysis and P-XRD and the hydration behavior was analyzed by means of water sorption experiments. First experiments regarding the cyclisation stability showed promising results. For the application as seasonal storage one cycle of hydration and dehydration ideally corresponds to one year of usage, meaning that a cycling stability of > 30 provides a sufficient lifetime for the material.

It was possible to develop a new synthetic approach for thermochemically active materials and to obtain an extensive analytical dataset. The results can be used to identify ideal conditions for desired applications and to continue the development of the composite materials. The facile synthesis route together with the scalability allow for utilization in prototypes, large-scale production and commercialization. In future works, the temperature lift of the materials should be investigated in prototypes. Additionally, it is important to continue the analysis of the cycling stability of the materials on a larger scale under

different conditions to identify the most promising reaction parameters. Furthermore, due to the high water uptake of the composites C-CaCl₂ and P-C-MgCl₂ at low relative humidities it is possible to extend the field of application towards drying of gases or products as well as the harvesting of water from the atmosphere.

8 Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), in Reflektion (θ - θ -Geometrie) an einem *PANalytical X'Pert Pro MPD* (45 KV, 40 mA Schrittweite: $0.013^\circ 2\theta$, 72 s/Schritt) aufgenommen. Messungen bei erhöhten Temperaturen wurden in einer Reaktionskammer *XRK 900* der Firma *Anton Paar GmbH* aufgenommen (300-748 s/Schritt). Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software *X'Pert HighScore Plus 2.2.5*. Einzelne Röntgenpulverdiffraktogramme die in der Reaktionskammer aufgenommen wurden, wurden mit der Software *X'Pert HighScore Plus 2.2.5* zur Korrektur des Höhenfehlers behandelt.

Stickstoffphysisorption

Aufnahmen wurden bei 77.4 K an den Geräten *Quadrasorb-SI-MP* und *Quadrasorb-evo* der Firma *Quantachrome Instruments* durchgeführt. Vor Messbeginn wurden die Proben für 20 h bei vermindertem Druck (10^{-5} bar) und 120°C an einer *Degasser Masterprep* ausgeheizt. Zur Auswertung wurde die Software *Quadrawin 6.0* der Firma *Quantachrome Instruments* genutzt. Für die Bestimmung der BET-Oberfläche wurde jeweils der durch den *Micropore BET Assistant* vorgeschlagene Bereich genutzt. Porengrößenverteilungen wurden mit den Kernels $\langle \text{N}_2 \text{ at } 77 \text{ K on carbon (slit/cylindr. pores, QSDFT adsorption branche)} \rangle$ bzw. $\langle \text{N}_2 \text{ at } 77 \text{ K on carbon (slit/cylindr. pores, QSDFT equilibrium model)} \rangle$ berechnet.

Wasserdampfsorption

Die Wasserdampfsorptionen wurden an einem *SPSx-1 μ Advanced* der Firma *proUmid GmbH* bei 23°C aufgenommen. Die Proben wurden vor der Aufnahme für mehrere Tage bei 130°C getrocknet.

Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe zweier unterschiedlicher Geräte angefertigt. Es wurde in Zusammenarbeit mit Renate Walter ein *NTS LEO-1525* der Firma *Carl Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Außerdem wurde ein *HITACHI TM-1000*

Tabletop der Firma *Hitachi* mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV genutzt. Die untersuchten Proben wurden zur Verbesserung der Leitfähigkeit vor der Messung mit Kohlenstoff beschichtet. Der Kontrast der REM-Aufnahmen wurde teilweise zur besseren Sichtbarkeit erhöht. EDX-Aufnahmen wurden bei einer Kathodenspannung von 20 kV aufgenommen. Im Falle des Mapping wurde die Helligkeit der Aufnahmen zur besseren Sichtbarkeit erhöht.

Quecksilberporosimetrie

Die Messungen wurden an einer *AutoPore V* der Firma *micromeritics* im Druckbereich zwischen 0.007 MPa und 70 MPa durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben bei 130°C getrocknet. Die Berechnung der Porengrößen erfolgte mit Hilfe der Software *MicroActive AutoPore V9600 2.01*.

Thermische Analyse

Thermische Analysen wurden an einer *Jupiter STA 449 F3* der Firma *Netzsch GmbH & Co KG* mit einem STA-DTA Probenträger aus Al_2O_3 durchgeführt. Für Hydratationsexperimente wurde ein angeschlossener Feuchtegenerator *MHG* der Firma *proUmid GmbH* und ein modifizierter Al_2O_3 Tiegel verwendet. Zum besseren Gasaustausch wurde der Tiegel um 0.5 cm gekürzt.

Kalorimetrie

Kalorimetrische Untersuchungen wurden an einem *Setaram C80* mit angeschlossenem *Wetsys* Feuchtegenerator durchgeführt. Es wurde eine Gasdruchflusszelle mit einer Flussrate von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ genutzt.

Zyklisierung

Zyklisierungen wurden in einem Klimaschrank der Firma *Feutron GmbH* durchgeführt.

Synthese der Vorläufersalze

Hydromagnesit

Die Synthese der Hydromagnesitpartikel erfolgte auf Basis modifizierter Literaturvorschriften in einem temperierten 2 L Glasreaktor der Firma *HITEC ZANG*.^[151,152] Sphärische

Hydromagnesit-Partikel wurden durch Ausfällung aus wässriger Lösung hergestellt. Es wurde eine Lösung aus $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (102.60 g, 0.400 mol) in Wasser (500 mL) mit einer Lösung aus Kristallisationskeimen $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (siehe Tabelle 8.1) in Wasser (10 mL) vermischt. Die erhaltene Lösung wurde unter Rühren (300 rpm) bei 70 °C einer Lösung aus K_2CO_3 (55.28 g, 0.400 mol) und Polyvidone (2.00 g) in Wasser (1000 mL) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 60 s gerührt (300 rpm) und anschließend für 12 h bei 70 °C ruhen gelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. In Abhängigkeit von der verwendeten Masse an Kristallisationskeim konnten Hydromagnesitpartikel unterschiedlicher Größe erhalten werden. Die Synthese der ursprünglich eingesetzten Kristallisationskeime erfolgte nach der selben Vorschrift ohne Zugabe eines Kristallisationskeims.

Tabelle 8.1 Dargestellt ist die Abhängigkeit der erhaltenen Vorläufersalzpartikel-Durchmesser von der verwendeten Kristallisationskeim-Masse jeweils angegeben als Masse Kristallisationskeim pro Masse Magnesiumnitrat-Hexahydrat ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) bzw. als Einwaage Kristallisationskeim pro Ansatz.

Partikeldurchmesser μm	Kristallisationskeim $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Kristallisationskeim mg
>30 (Aggregate)	0	0
10-12	0.045	4.6
8-10	0.099	10.2
5-7	0.410	42.0

Calciumcarbonat

Kubische Calciumcarbonatpartikel wurden durch Ausfällung aus wässriger Lösung in einem temperierten 2 L Glasreaktor der Firma *HITEC ZANG* hergestellt. Es wurde eine Lösung aus Na_2CO_3 (53.04 g, 0.500 mol) in Wasser (500 mL) bei 25 °C unter Rühren (300 rpm) mit einer Lösung aus CaCl_2 (54.64 g, 0.492 mol) in Wasser (500 mL) vermischt. Die erhaltene Suspension wurde für 60 s gerührt (300 rpm) und anschließend für 12 h bei 25 °C ruhen gelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Phenolbasierte Materialien

Polymersynthese

Die Synthese der phenolbasierten Polymere (Phe) basiert auf einer modifizierten Literaturvorschrift.^[118] Phenol (10.01 g, 0.106 mol) wurde bei 42 °C geschmolzen und eine

wässrige Lösung von NaOH (2.13 g, 20 Gew.-%-Lösung, 53.3 mmol) wurden zugegeben und es wurden für 5 min gerührt. Anschließend wurde wässrige Formaldehydlösung (17.21 g, 37 Gew.-%-Lösung, 0.212 mol) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde für 60 min auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 1 mol · L⁻¹ wässriger HCl-Lösung auf einen pH von 7 eingestellt. Wasser und Formaldehyd wurden unter vermindertem Druck entfernt und die zurückbleibende Lösung von ausfallendem NaCl durch Dekantieren getrennt. Pluronic[®] F127 (16.40 g) wurde bei 35 °C in Ethanol (20 g, 96 Gew.-%-Lösung) gelöst und der Phenol-Lösung zugegeben. Die gebildete Lösung wurde als Präpolymer bezeichnet. Die homogene Lösung wurde in eine Silikonform ausgebracht und an Luft trocknen gelassen. Nach 24 h wurde der gebildete Polymerfilm unter Argon mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ für 5 h bei 350 °C kalziniert.

Kompositsynthese

Für die Synthese der Kompositmaterialien P-C-Phe-MgSO₄ wurden die dargestellten Hydromagnesit-Partikel mit einem Durchmesser von 10 μm in Wasser suspendiert und in einer Silikonform bei 60 °C getrocknet. Es konnten Monolithe einer Dicke von etwa 2-3 mm erhalten werden. Die so erhaltenen Monolithe wurden mit der phenolbasierten Präpolymerlösung impregniert, bis ein Lösungsaustritt beobachtet werden konnte. Das Verhältnis der Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O-Partikel zu Präpolymer betrug etwa 1:1.6. Das Kompositmaterial wurde an Luft trocknen gelassen. Nach 24 h wurde das gebildete Komposit unter Argon mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ für 5 h bei 350 °C kalziniert.

Zu Umsetzung des eingelagerten Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O zu MgSO₄ wurde das erhaltene Kompositmaterial für 48 h in einer Lösung aus Schwefelsäure (6 mL, 96 Gew.-%-Lösung) und Ethanol (30 mL, 96 Gew.-%-Lösung) gelagert, anschließend mit Ethanol gewaschen und bei 130 °C getrocknet.

Resorcinbasierte Materialien

Polymersynthese

Die Synthese der resorcinbasierten Polymere (Res) basiert auf modifizierten Literaturvorschrift.^[122,124] Resorcin (1.65 g, 0.015 mol) und Pluronic[®] F127 (1.25 g) wurden in einem Gemisch aus Ethanol (5 g, 96 Gew.-%-Lösung) und Wasser (5 g) gelöst. Es wurde Formaldehyd (1.25 g, 37 Gew.-%-Lösung, 15.4 mmol) zugegeben und für 2 min gerührt. Anschließend wurde wässrige HCl-Lösung (0.205 mL, 37 Gew.-%-Lösung, 2.01 mmol)

zugegeben und für 20 h gerührt. Die gebildete Emulsion wurde in eine Silikonschale gegeben und die wässrige Phase nach der Phasentrennung abgenommen. Das zurückbleibende Präpolymer wurde mit wenig Wasser gewaschen und für 24 h bei 140 °C getrocknet und anschließend unter Argon mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ für 5 h bei 350 °C kalziniert.

Kompositsynthese

Für die Synthese der Kompositmaterialien P-C-Res-MgSO₄ wurden die dargestellten Hydromagnesit-Partikel mit einem Durchmesser von 10 μm mit dem Präpolymer homogen vermischt. Das Verhältnis der Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O-Partikel zu Präpolymer betrug etwa 1:2.9. Das Kompositmaterial wurde für 24 h bei 140 °C getrocknet. Das Komposit wurde unter Argon mit einer Heizrate von 1 K · min⁻¹ für 5 h bei 350 °C kalziniert.

Zu Umsetzung des eingelagerten Hydromagnesits zu MgSO₄ wurde das erhaltene Kompositmaterial für 48 h in einer Lösung aus Schwefelsäure (10 mL, 96 Gew.-%-Lösung) und Diethylether (60 mL) gelagert, anschließend mit Diethylether und Tetrahydrofuran gewaschen und bei 130 °C getrocknet.

Alginatbasierte Materialien

Verwendung des Encapsulator B-390

Der *Encapsulator B-390* der Firma *Büchi Labortechnik GmbH* ermöglicht die schnelle Produktion von Tropfen aus einem kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom. Hierzu wird z.B. eine Natriumalginatlösung mit Hilfe von Druckluft durch eine Düse gefördert und durch eine vibrierenden Membran zu Tropfen geformt. Die beschriebenen Versuche wurden mit einer Düse eines Durchmessers von 1 mm durchgeführt. Die Vibrationsfrequenz der Membran wurde hierbei auf 40 Hz eingestellt und der Düsenkopf auf 40 °C geheizt um eine gleichbleibende Temperatur zu garantieren. Die Fallhöhe der Tropfen betrug etwa 15 cm.

Synthesen durch Salzfällung

Alle Proben wurden mit einer Lösung aus Natriumalginat (4.00 g) in Wasser (200 mL) hergestellt. Die Lösung wurde für 12 h auf einem Orbitalschüttler homogenisiert und anschließend direkt verwendet.

Synthese des Komposits C-CaCl₂: Die Lösung aus Natriumalginat in Wasser wurde tropfenweise mit Hilfe einer Einmalspritze mit einem Spitzendurchmesser von 2 mm einer

Lösung aus CaCl_2 (290.00 g, 2.613 mol) in Wasser (400 mL) zugegeben. Die gebildeten Hydrogelkugeln wurden für 12 h in der Lösung gelagert, anschließend filtriert, zwei Mal mit Wasser gewaschen und bei 140 °C getrocknet. Der resultierende Partikeldurchmesser betrug ca. 3 mm.

Für die Synthesen mit unterschiedlichen Geliertsalzkonzentrationen wurde die Lösung aus CaCl_2 in Wasser entsprechend der Konzentration angepasst.

Synthese des Komposits C- SrCl_2 : Die Lösung aus Natriumalginat in Wasser wurde tropfenweise unter Verwendung eines *Encapsulator B-390* einer Lösung aus $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (178.00 g, 0.669 mol) in Wasser (120 mL) zugegeben. Die gebildeten Hydrogelkugeln wurden für 12 h in der Lösung gelagert, anschließend filtriert, zwei Mal mit Wasser gewaschen und bei 140 °C getrocknet. Der resultierende Partikeldurchmesser betrug ca. 1 mm.

Für die Synthesen mit unterschiedlichen Geliertsalzkonzentrationen wurde die Lösung aus SrCl_2 in Wasser entsprechend der Konzentration angepasst und die Zugabe der Natriumalginatlösung tropfenweise mit Hilfe einer Einmalspritze mit einem Spitzendurchmesser von 2 mm durchgeführt.

Synthesen durch Vorläufersalztransformation

Alle Proben mit Hydromagnesit-Vorläufersalz wurden mit einer Lösung aus Natriumalginat (4.00 g) und Hydromagnesitpartikeln (16.00 g, 0.060 mol) mit einem Durchmesser von ca. 9 μm in Wasser (200 mL) hergestellt. Die Suspension wurde für 12 h auf einem Orbitalschüttler homogenisiert und anschließend direkt verwendet. Die Suspension wurde tropfenweise unter Verwendung eines *Encapsulator B-390* einer Lösung aus Calciumlactat (25.00 g, 0.081 mol) in Wasser (400 mL) zugegeben. Die gebildeten Hydrogelkugeln wurden für 12 h in der Lösung gelagert, anschließend filtriert, zwei Mal mit Wasser gewaschen und bei 140 °C getrocknet. Das resultierende Kompositmaterial wurde für 3 d bei 70 °C in Wasser eingelegt und anschließend gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Die Synthesen mit Calciumcarbonat-Vorläufersalz wurden analog durchgeführt, lediglich das Vorläufersalz wurde ausgetauscht. Die zugesetzte Masse wurde dabei unverändert belassen.

Für die Synthesen mit unterschiedlichem Vorläufersalzanteil wurde der Vorläufersalzanteil entsprechend reduziert.

Synthese des Komposits P-C-MgSO₄: Das erhaltene Komposit aus Hydromagnesitpartikeln in der alginatbasierten Matrix wurde für 5 d in einer Lösung aus Schwefelsäure (15 mL, 95 Gew.-%) und Diethylether (150 mL) gelagert, zwei Mal mit Diethylether gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Der resultierende Partikeldurchmesser betrug ca. 1 mm.

Synthese des Komposits P-C-MgCl₂: Das erhaltene Komposit aus Hydromagnesitpartikeln in der alginatbasierten Matrix wurde für 15 d in einem Exsikkator über HCl-Lösung (200 mL, 37 Gew.-%-Lösung) gelagert und anschließend bei 130 °C getrocknet. Der resultierende Partikeldurchmesser betrug ca. 1 mm.

Synthese des Komposits P-C-CaCl₂: Das erhaltene Komposit aus Calciumcarbonat-Partikel in der alginatbasierten Matrix wurde für 5 d in einem Exsikkator über HCl-Lösung (200 mL, 37 Gew.-%-Lösung) gelagert und anschließend bei 130 °C getrocknet. Der resultierende Partikeldurchmesser betrug ca. 1 mm.

9 Literatur

- [1] F. Belaïd, *Energy Policy* **2016**, *92*, 220–233.
- [2] European Commission, An EU Strategy on Heating and Cooling, COM(2016) 51 final, Techn. Ber., **2016**.
- [3] European Commission, *EU energy in figures. Statistical pocketbook*. **2016**, S. 268.
- [4] Infografik.
- [5] A. I. Fernandez, M. Martinez, M. Segarra, I. Martorell, L. F. Cabeza, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 1723–1729.
- [6] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès, L. Luo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *18*, 327–349.
- [7] P. Pinel, C. A. Cruickshank, I. Beausoleil-Morrison, A. Wills, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 3341–3359.
- [8] J. Xu, R. Z. Wang, Y. Li, *Solar Energy* **2014**, *103*, 610–638.
- [9] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Applied Thermal Engineering* **2003**, *23*, 251–283.
- [10] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, S. Al-Hallaj, *Energy Conversion and Management* **2004**, *45*, 1597–1615.
- [11] M. Kenisarin, K. Mahkamov, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1913–1965.
- [12] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 318–345.
- [13] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, *Solar Energy* **2004**, *76*, 339–344.
- [14] B. Dawoud, Y. Aristov, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003**, *46*, 273–281.
- [15] S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2776–2777.
- [16] M. F. De Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 12205–12250.
- [17] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H. M. Henning, *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30*, 1692–1702.

- [18] C. Bales, Thermal Properties of Materials for Thermo-chemical Storage of Solar Heat, *Techn. Ber.*, **2005**, S. 20.
- [19] F. Kuznik, K. Johannes, C. Obrecht, *Energy and Buildings* **2015**, *106*, 183–191.
- [20] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 591–610.
- [21] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang, I. T. Fred, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *43*, 13–31.
- [22] D. Aydin, S. P. Casey, S. Riffat, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *41*, 356–367.
- [23] E. A. Levitskij, Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, V. N. Parmon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996**, *44*, 219–235.
- [24] K. Visscher, J. Veldhuis, H. Oonk, P. J. V. Ekeren, J. Blok, *ECN Report C-04-074*. **2004**, 1–92.
- [25] W. E. Wentworth, E. Chen, *Solar Energy* **1976**, *18*, 205–214.
- [26] Y. Ding, S. B. Riffat, *International Journal of Low-Carbon Technologies* **2012**, *8*, 106–116.
- [27] K. Korhammer, C. Apel, T. Osterland, W. K. L. Ruck, *Energy Procedia* **2016**, *91*, 161–171.
- [28] K. E. N'Tsoukpoe, H. U. Rammelberg, A. F. Lele, K. Korhammer, B. A. Watts, T. Schmidt, W. K. Ruck, *Applied Thermal Engineering* **2015**, *75*, 513–531.
- [29] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim [u.a.], **1988**, S. 97.
- [30] C. Ferchaud, H. Zondag, R. D. Boer, C. Rindt, *Proceedings of 12th International Conference on Energy Storage* **2012**, 1–10.
- [31] V. van Essen, L. Bleijendaal, B. Kikkert, H. Zondag, M. Bakker, P. Bach, Development of a compact heat storage system based on salt hydrates, *Techn. Ber.*, **2010**.
- [32] G. H. Bai, P. Xu, P. C. Li, T. S. Wang, *Advanced Materials Research* **2010**, *177*, 238–244.
- [33] K. E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, W. K. Ruck, *Applied Energy* **2014**, *124*, 1–16.
- [34] V. M. van Essen, J. Cot Gores, L. P. J. Bleijendaal, H. A. Zondag, R. Schuitema, M. Bakker, W. G. J. van Helden, *ASME 2009 3rd International Conference on Energy Sustainability Volume 2* **2009**, *2*, 825–830.

- [35] F. Trausel, A. J. De Jong, R. Cuypers, *Energy Procedia* **2014**, *48*, 447–452.
- [36] D. R. Lide, W. M. M. Haynes, G. Baysinger, L. I. Berger, H. V. Kehiaian, D. L. Roth, D. Zwillinger, M. Frenkel, R. N. Goldberg, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90 th Edition 2010*, CRC Press/Taylor & Francis, **2009**.
- [37] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Bd. 11*, Mineralogical Society of America, Chantilly, **2006**, S. 1722–1732.
- [38] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*, CRC Press/Taylor & Francis, **2016**, S. 581.
- [39] J. Guion, J. D. Sauzade, M. Laught, *Thermochimica Acta* **1983**, *67*, 167–179.
- [40] H. Ma, D. L. Bish, H.-W. Wang, S. J. Chipera, *American Mineralogist* **2009**, *94*, 622–625.
- [41] W. H. Baur, *Acta Crystallographica* **1962**, *15*, 815–826.
- [42] R. C. Peterson, J. M. Hammarstrom, R. R. Seal, *American Mineralogist* **2006**, *91*, 261–269.
- [43] A. Zalkin, H. Ruben, D. H. Templeton, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 235–240.
- [44] A. D. Fortes, I. G. Wood, M. Alfredsson, L. Vocadlo, K. S. Knight, *European Journal of Mineralogy* **2006**, *18*, 449–462.
- [45] J. Riedel, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2011**, S. 951.
- [46] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, M. Rohde, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, 3600–3626.
- [47] S. J. Chipera, D. T. Vaniman, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 241–250.
- [48] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern, M. Steiger, *Energy Procedia* **2014**, *48*, 394–404.
- [49] K. Posern, C. Kaps, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *92*, 905–909.
- [50] C. Ferchaud, H. Zondag, J. Veldhuis, R. de Boer, *Journal of Physics: Conference Series* **2012**, *395*, 012069.
- [51] H. H. Emons, G. Ziegenbalg, R. Naumann, F. Paulik, *Journal of Thermal Analysis* **1990**, *36*, 1265–1279.

- [52] P. M. Grindrod, M. J. Heap, A. D. Fortes, P. G. Meredith, I. G. Wood, F. Trippetta, P. R. Sammonds, *Journal of Geophysical Research E: Planets* **2010**, *115*, 1–15.
- [53] E. Iype, S. V. Nedeia, C. C. M. Rindt, A. A. van Steenhoven, H. A. Zondag, A. P. J. Jansen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 18584–18590.
- [54] V. M. van Essen, H. a. Zondag, J. C. Gores, L. P. J. Bleijendaal, M. Bakker, R. Schuitema, W. G. J. van Helden, Z. He, C. C. M. Rindt, *Journal of Solar Energy Engineering* **2009**, *131*, 041014.
- [55] F. Bertsch, B. Mette, S. Asenbeck, H. Kerskes, H. Mueller-Steinhagen, *Effstock conference Stockholm* **2009**, 1–8.
- [56] K. Posern, K. Linnow, M. Niermann, C. Kaps, M. Steiger, *Thermochimica Acta* **2015**, *611*, 1–9.
- [57] K. Momma, F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [58] B. Smeets, E. Iype, S. V. Nedeia, H. A. Zondag, C. C. M. Rindt, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 124312.
- [59] A. D. Pathak, S. Nedeia, A. C. T. van Duin, H. Zondag, C. Rindt, D. Smeulders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15838–15847.
- [60] C. Dow, *Calcium Chloride Handbook A Guide to Properties, Forms, Storage and Handling, Bd. 2012*, **2003**.
- [61] A. Leclaire, M. M. Borel, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1977**, *33*, 1608–1610.
- [62] A. Leclaire, M. M. Borel, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1977**, *33*, 2938–2940.
- [63] A. E. Kabeel, *Renewable Energy* **2007**, *32*, 157–172.
- [64] H. E. Gad, A. M. Hamed, I. I. El-Sharkawy, *Renewable energy* **2001**, *22*, 541–556.
- [65] G. E. William, M. H. Mohamed, M. Fatouh, *Energy* **2015**, *90*, 1707–1720.
- [66] C. W. F. T. Pistorius, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1962**, *31*, 155–160.
- [67] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1982**, *11*, 1–407.
- [68] M. Steiger, *Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *120*, 106–115.
- [69] A. Malani, K. G. Ayappa, S. Murad, *Chemical Physics Letters* **2006**, *431*, 88–93.
- [70] M. Tokarev, L. Gordeeva, V. Romannikov, I. Glaznev, Y. Aristov, *International Journal of Thermal Sciences* **2002**, *41*, 470–747.

- [71] I. V. Ponomarenko, I. S. Glaznev, A. V. Gubar, Y. I. Aristov, S. D. Kirik, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 243–250.
- [72] I. Glaznev, I. Ponomarenko, S. Kirik, Y. Aristov, *International Journal of Refrigeration* **2011**, *34*, 1244–1250.
- [73] L. G. Gordeeva, Y. I. Aristov, *International Journal of Low-Carbon Technologies* **2012**, *7*, 288–302.
- [74] L. G. Gordeeva, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1998**, *63*, 81–88.
- [75] M. M. Tokarev, Y. I. Aristov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1997**, *62*, 143–150.
- [76] G. Restuccia, A. Freni, S. Vasta, Y. Aristov, *International Journal of Refrigeration* **2004**, *27*, 284–293.
- [77] D. Zhu, H. Wu, S. Wang, *International Journal of Thermal Sciences* **2006**, *45*, 804–813.
- [78] H. Wu, S. Wang, D. Zhu, *Solar Energy* **2007**, *81*, 864–871.
- [79] H. Kerskes, B. Mette, S. Asenbeck, H. Drück, H. Müller-Steinhagen, *Eurosun 2010* **2010**, 1–10.
- [80] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, *7th Workshop of IEA/ECES Annex 17 8-12 October 2004 Beijing PR of China* **2004**, 8–12.
- [81] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, *Thermochimica Acta* **2005**, *434*, 37–41.
- [82] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *140*, 351–360.
- [83] A. Ristić, D. Maučec, S. K. Henninger, V. Kaučič, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 266–272.
- [84] H. Liu, K. Nagano, D. Sugiyama, J. Togawa, M. Nakamura, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2013**, *65*, 471–480.
- [85] A. Permyakova, S. Wang, E. Courbon, F. Nouar, N. Heymans, P. D’Ans, N. Barrier, P. Billefont, G. De Weireld, N. Steunou, M. Frere, C. Serre, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12889–12898.
- [86] K. Korhammer, M.-M. Druske, A. Fopah-Lele, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, O. Opel, T. Osterland, W. Ruck, *Applied Energy* **2016**, *162*, 1462–1472.
- [87] G. T. Whiting, D. Grondin, D. Stosic, S. Bennici, A. Auroux, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *128*, 289–295.

- [88] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, A. Auroux, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *112*, 112–119.
- [89] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, J. J. Roux, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 1831–1837.
- [90] K. Posern, C. Kaps, *Thermochimica Acta* **2010**, *502*, 73–76.
- [91] Y. N. Zhang, R. Z. Wang, Y. J. Zhao, T. X. Li, S. B. Riffat, N. M. Wajid, *Energy* **2016**, *115*, 120–128.
- [92] E. Courbon, P. D’Ans, A. Permyakova, O. Skrylnyk, N. Steunou, M. Degrez, M. Frère, *Applied Energy* **2017**, *190*, 1184–1194.
- [93] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33–72.
- [94] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62–69.
- [95] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [96] B. H. Davis, K. S. W. Sing in *Handbook of Porous Solids*, (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2002**, S. 1–23.
- [97] T. Núñez, W. Mittelbach, H.-M. Henning, *Applied Thermal Engineering* **2007**, *27*, 2205–2212.
- [98] M. Thommes, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 18816–18823.
- [99] J. Weitkamp, C. H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, *Surface Science* **1991**, *0*, 623–625.
- [100] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3651–3658.
- [101] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [102] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–52.
- [103] W. Loewenstein, *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92–96.
- [104] W. Depmeier in *Handbook of Porous Solids*, (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2002**, S. 699–736.

- [105] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès, J. Heintz, D. Lagre, L. Luo, F. Durier, *Energy Conversion and Management* **2016**, *108*, 488–500.
- [106] K. Johannes, F. Kuznik, J. L. Hubert, F. Durier, C. Obrecht, *Applied Energy* **2015**, *159*, 80–86.
- [107] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4369–81.
- [108] Y. Wang, M. D. LeVan, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 2839–2844.
- [109] T. H. Herzog, J. Jänchen, E. M. Kontogeorgopoulos, W. Lutz, *Energy Procedia* **2014**, *48*, 380–383.
- [110] T. H. Herzog, J. Jänchen, *Energy Procedia* **2016**, *91*, 155–160.
- [111] H. Huang, J. Li, Huhetaoli, Y. Osaka, C. Wang, N. Kobayashi, Z. He, L. Deng, *Energy Technology* **2016**, *4*, 1401–1408.
- [112] Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, L. G. Gordeeva, V. N. Snytnikov, V. N. Parmon, *Solar Energy* **1999**, *66*, 165–168.
- [113] J. G. Ji, R. Z. Wang, L. X. Li, *Desalination* **2007**, *212*, 176–182.
- [114] L. H. Baekeland, Making Insoluble Product of Phenol and Formaldehyde, **1909**.
- [115] S. W. j. Clayden, N. Greeves, *Organic Chemistry*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2000**, S. 1455.
- [116] L. Pilato, *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 13.
- [117] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 7053–7059.
- [118] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [119] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1682–1701.
- [120] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 579–585.
- [121] M. Florent, C. Xue, D. Zhao, D. Goldfarb, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 383–392.
- [122] I. Muylaert, A. Verberckmoes, J. D. Decker, P. V. D. Voort, J. De Decker, P. Van Der Voort, *Advances in colloid and interface science* **2012**, *175*, 39–51.
- [123] J. Xu, A. Wang, T. Zhang, *Carbon* **2012**, *50*, 1807–1816.

- [124] P. Gao, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Catalysis Letters* **2008**, *125*, 289–295.
- [125] W. Li, Q. Yue, Y. Deng, D. Zhao, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2013**, 5129–5152.
- [126] A. D. Augst, H. J. Kong, D. J. Mooney, *Macromolecular Bioscience* **2006**, *6*, 623–633.
- [127] A. Martinsen, G. Skjak-Braek, O. Smidsrod, *Biotechnology and Bioengineering* **1989**, *33*, 79–89.
- [128] G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. Smith, D. Thom, *FEBS Letters* **1973**, *32*, 195–198.
- [129] I. Braccini, S. Pérez, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1089–1096.
- [130] F. Topuz, A. Henke, W. Richtering, J. Groll, *Soft Matter* **2012**, *8*, 4877.
- [131] K. J. Sreeram, H. Y. Shrivastava, B. U. Nair, *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects* **2004**, *1670*, 121–125.
- [132] K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2012**, *37*, 106–126.
- [133] P. Patil, D. Chavanke, M. Wagh, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2012**, *4*, 27–32.
- [134] S. Gerecht-Nir, S. Cohen, A. Ziskind, J. Itskovitz-Eldor, *Biotechnology and Bioengineering* **2004**, *88*, 313–320.
- [135] Z. Li, J. Gunn, M. H. Chen, A. Cooper, M. Zhang, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2008**, *86*, 552–559.
- [136] K. Markstedt, A. Mantas, I. Tournier, H. Martínez Ávila, D. Hägg, P. Gatenholm, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1489–1496.
- [137] H. Sone, B. Fugetsu, S. Tanaka, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 423–429.
- [138] J. Bajpai, R. Shrivastava, A. K. Bajpai, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103*, 2581–2590.
- [139] A. P. Gurikov, A. S. P. Raman, B. D. Weinrich, M. Fricke, Smirnovaa, I., *RSC Advances* **2015**, *5*, 7812–7818.
- [140] A. Barbetta, E. Barigelli, M. Dentini, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2328–2337.
- [141] C. M. Earnest, *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1471A–1486A.
- [142] J. D. Menczel, H. E. Bair, M. Reading, L. Judovits, R. B. Prime, S. Swier, *Thermal Analysis of Polymers*, (Hrsg.: J. D. Menczel, R. B. Prime), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2009**, S. 688.

- [143] J. Rouquerol, I. Wadsö, T. Lever, P. Haines in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, (Hrsg.: M. E. Brown, P. K. Gallagher), Elsevier B.V., **2008**, S. 13–54.
- [144] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry : Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
- [145] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1052–1069.
- [146] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl Chem* **1985**, *57*, 603–619.
- [147] W. Mcbain, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 699–700.
- [148] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [149] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- [150] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373–380.
- [151] Z. Zhang, Y. Zheng, J. Chen, Q. Zhang, Y. Ni, X. Liang, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2447–2454.
- [152] Z. Zhang, Y. Zheng, J. Zhang, J. Chen, X. Liang, *Journal of chromatography. A* **2007**, *1165*, 116–21.
- [153] K. Hou, A. Zhang, L. Gu, M. Liu, X. Guo, *Journal of colloid and interface science* **2012**, *377*, 18–26.
- [154] L. W. Kroh, *Food Chemistry* **1994**, *51*, 373–379.
- [155] H. U. Rammelberg, T. Osterland, B. Priehs, O. Opel, W. K. Ruck, *Solar Energy* **2016**, *136*, 571–589.
- [156] H. Rammelberg, M. Myrau, T. Schmidt, W. Ruck, *International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 Fukuoka Japan* **2013**.
- [157] A. Leclaire, M. M. Borel, J. C. Monier, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1980**, *36*, 2734–2735.

10 Anhang

Chemikalienverzeichnis

Tabelle 10.1 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und ihre Einstufung nach GHS.

Substanz	GHS-Code	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	02, 07	225, 319, 336 EUH066	210,240,305+351+338 403+233
Argon	04	280	403
Calciumcarbonat	-	-	-
Calciumchlorid	07	319	305+351+338
Cetyltrimmoniumchlorid	05, 07, 08, 09	302,315,318,335 373,410	273,280,302+352 305+351+338, 314
Diethylether	02, 07	224, 302, 336 EUH019, 066	210, 240, 403+235
Eisensulfat	07	302, 319, 315	305+351+338
Ethanol	02, 07	225,319	210,240,305+351+338 403+233
Ethylacetat	02, 07	225, 319, 336 EUH066	210, 233, 240 305+351+338, 403+235
Ethylenglycol	07, 08	302, 373	301+312+330
F127	-	-	-
Flusssäure (48 %)	05, 06	300+310+330, 314	260, 280, 301+330+331, 310,303+361+353 304+340+310, 305+351+338
Formaldehyd-Lösung (37 %)	05, 06, 08	350, 301+311+331 314, 317, 335, 341 370	201, 280, 301+330+331 302+352, 304+340 305+351+338, 308+310
Hexan	02, 07, 08, 09	361f, 225, 304 315, 336, 373, 411	210, 240, 273, 301+310 331, 302+352, 403+235
Hydromagnesit	-	-	-
Isopropanol	02, 07	225, 319, 336	210, 233, 240 305+351+338, 403+235
Kaliumcarbonat	07	315, 319, 335	302+352, 305+351+338
Kaliumhydroxid	05, 07	290, 302, 314	280, 301+330+331 305+351+338, 308+310
Magnesiumchlorid	-	-	-

Substanz	GHS-Code	H-Sätze	P-Sätze
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	03, 07 03, 07	272, 315, 319, 335	210, 220, 221 305+351+338, 405, 501
Magnesiumsulfat	-	-	-
Melamin	-	-	-
Natriumalginat	-	-	-
Natriumcarbonat	07	319	260, 305+351+338
Natriumchlorid	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Natriumhydroxid	05	290, 314	280, 301+330+331 305+351+338, 308+310
Natriumphosphat	07	315,319,335	261, 305+351+338
P123	-	-	-
Phenol	05, 06, 08	301+311+331, 314 341, 373, 411	260, 280 301+330+331+310, 303 361+353, 304+340+310 305+351+338
Phloroglucin	07	315, 319, 335	302+352, 305+351+338
Phosphorpentoxid	05	314	260, 280, 301+330+331 305+351+338, 308, 310
Polyethylenglycol 400	-	-	-
Polyethylenglycol 1000	-	-	-
Polyethylenglycol 2000	-	-	-
Polyethylenglycol 6000	-	-	-
Polyethylenglycol 10000	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	-
Quecksilber	06, 08, 09	360d, 330, 372, 410	201, 273, 308+310 304+340
Resorcin	07, 08, 09	302, 315, 317 319, 370, 410	260, 273, 280, 308 311, 333+313, 337+313
Saccharose	-	-	-
Salzsäure (37 %)	05, 07	290, 314, 335	280, 301+330+331 305+351+338, 308+310
Schwefelsäure (96 %)	05	290, 314	280, 301+330+331 305+351+338, 308+310
Strontiumchlorid	05, 07	315,318,335	261,280,305+351+338
Tetraethylorthosilicat	02, 07	226, 332, 319, 335	261, 280, 304+340 312, 337+313, 403+235
Tetrahydrofuran	02, 07, 08	225, 302, 319, 335 351, EUH019 351, EUH019	210, 280, 301+312+330 305+351+338, 370+378 403+235

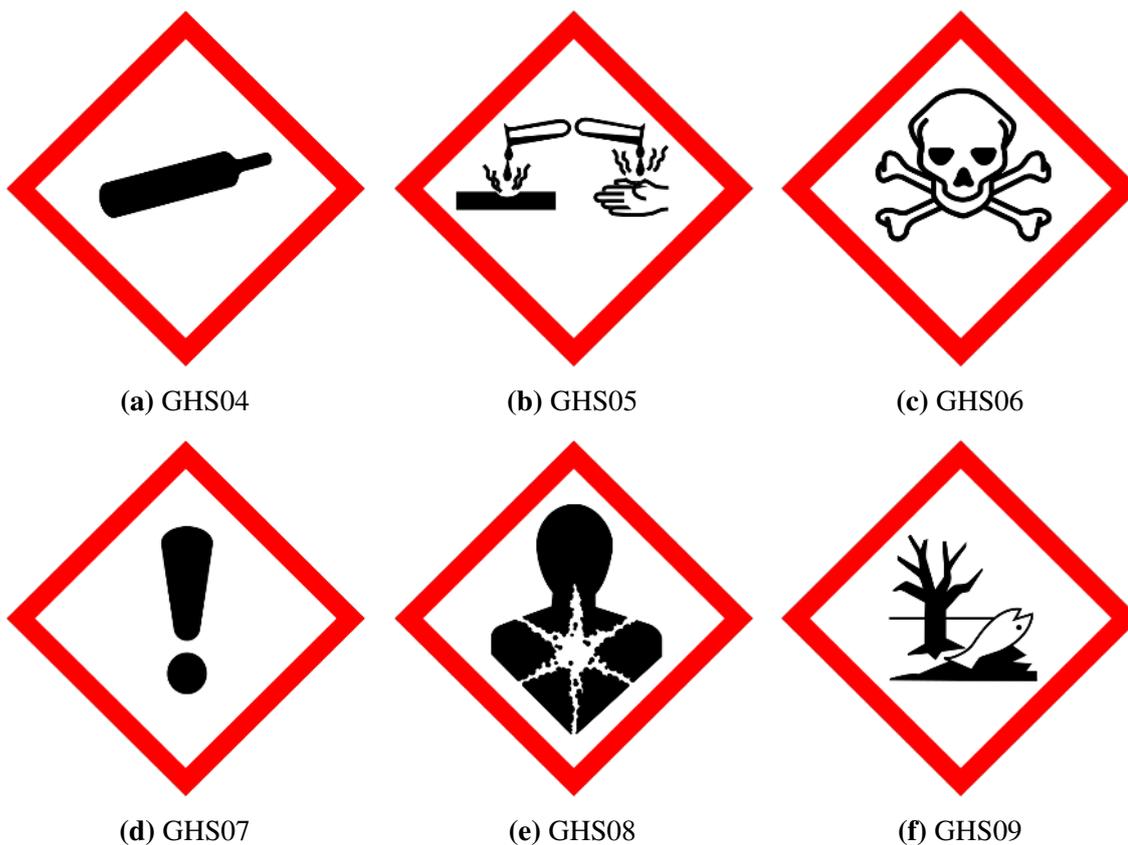


Abbildung 10.1 GHS Piktogramme

KMR-Substanzen

Tabelle 10.2 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten KMR-Stoffe.

Substanz	CAS-Nummer	Verfahren & Menge	Kategorie
Hexan	110-54-3	Lösungsmittel 200 ml	Reproduktionstoxizität, Kat 2
Formaldehyd	50-00-0	Synthese (Edukt) 362 g 37 %ige Lösung	Karzinogenität Kat. 1B Mutagenität Kat. 2
Phenol	108-95-2	Synthese (Edukt) 100 g	Mutagenität Kat. 2
Quecksilber	7439-97-6	Analyse (Porosimetrie) 200 ml	Reproduktionstoxizität Kat. 1B
Tetrahydrofuran	109-99-9	Lösungsmittel 200 ml	Karzinogenität Kat. 2

Bildquellen

3.1a Verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH. Produktbroschüre STA 449 F3 Jupiter (https://www.netzsch-thermal-analysis.com/media/thermal-analysis/brochures/STA_449_F3_Jupiter_de_web.pdf - Abgerufen: 23.08.2017)

3.1b Verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH. Accessories for Differential Scanning Calorimeters and Thermobalances (https://www.netzsch-thermal-analysis.com/media/thermal-analysis/Accessories_Catalogue/Accessories_DS_C_TGA_STA_web.pdf - Abgerufen: 24.08.2017)

3.6 Verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma Setaram Instruments. (<http://www.setaram.com/2d-plate-shaped-or-cylindrical-3d-calvet-sensor-uncertainty-propagation-or-accuracy-propagation/> - Abgerufen: 18.08.2017)

3.7 Verwendet mit freundlicher Erlaubnis der Firma Setaram Instruments. Produktbeschreibung C-80 Kalorimeter (<http://www.setaram.com/wp-content/uploads/2015/09/C80-EN.pdf> - Abgerufen: 18.08.2017)

2.22 Reprinted with permission from I. Braccini, S. Pérez, *Biomacromolecules* 2001, 2, 1089–1096. Copyright 2017 American Chemical Society.

2.16 Reprinted from J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis*, *Solid State Ionics* 2000, 131, 175–188. With permission from Elsevier.

Publikationen

P. A. Kallenberger, F. J. Brieler, K. Posern, M. Fröba
Magnesium Sulfate/Polymer Composites for Seasonal Thermochemical Energy Storage
Chemie Ingenieur Technik **2016**, 88, 379–384.

P.A. Kallenberger, K. Posern, K. Linnow, F. J. Brieler, M. Steiger, M. Fröba
Alginate-Derived Salt/Polymer Composites for Thermochemical Heat Storage
Advanced Sustainable Systems **2018**, DOI: 10.1002/adsu.201700160

P.A. Kallenberger, M. Fröba
Water harvesting from air with a hygroscopic salt in a hydrogel-derived matrix
Communications Chemistry **2018**, DOI: 10.1038/s42004-018-0028-9

Patente

P.A. Kallenberger, M. Fröba, M. Steiger, F.J. Brieler, K. Posern
Kompositmaterial zur Speicherung von Wasser und/oder Wärme
Internationale Patentanmeldung PCT/EP2018/061036, **2018**

Vorträge, Poster und Workshops

Vorträge

P. A. Kallenberger, F. J. Brieler, M. Fröba
Magnesium Sulfate/Polymer Composites for Thermal Energy Storage
The 13th International Conference on Energy Storage (Greenstock) **2015**, Beijing

P. A. Kallenberger, F. J. Brieler, K. Linnow, M. Steiger, M. Fröba
Magnesium Sulfate Composites for Seasonal Heat Storage Applications
27. Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg

Poster

P. A. Kallenberger, K. Posern, F. J. Brieler, M. Fröba

Bottom-up Approach of Magnesium Sulfate/Polymer-Composites for Thermochemical Heat Storage.

28. Deutsche Zeolith Tagung **2016**, Gießen

Workshop

DECHEMA Kurs

Produktentwicklung – Von der Idee zum chemiebasierten Produkt **2017**, Frankfurt

GEFTA Fortbildungskurs

Kalorimetrie für Einsteiger -Schwerpunkt DSC **2015**, Lutherstadt Wittenberg