

Die PCM-Wärmespeichergranulate können thermoplastisch beispielsweise zu Spritzgussteilen, Folien, Wabenverbunden, Pulvern oder Granulaten (v. l. n. r.) verarbeitet werden (Bilder: TITK)

Wärme effizient speichern

Phase-Change-Materials (PCM) können im Vergleich zu sensiblen, klassischen Wärmespeichern um den Faktor 2 bis 4 höhere Wärmekapazitäten erreichen. Für die neu entwickelten Wärmespeichergranulate gibt es aufgrund ihres thermoplastischen Charakters vielfältige Verarbeitungs- und Gestaltungsmöglichkeiten, die breite Anwendungen versprechen.

**STEFAN REINEMANN
DIRK BÜTTNER
MARTIN GEISSENHÖNER**

Endliche Reserven an fossilen Rohstoffen lassen in absehbarer Zeit die Energie knapp werden. Seit das Bundesumweltamt den Atomausstieg bis spätestens Ende 2022 beschlossen hat, gehören Techniken zur Wärme- und Kältespeicherung zu den Schlüsseltechnologien energieeffizienter und raumsparender Systeme [1]. Hier werden derzeit unterschiedliche Lösungswege verfolgt, wobei eine Möglichkeit der Einsatz hocheffizienter wärmespeichernder Materialien ist, die in kurz-, mittel- und langfristigen dynamischen Be- und Entladeprozessen von Wärme bzw. Kälte Verwendung finden. Bevorzugt eignen sich hier-

für sogenannte Phase-Change-Materials (PCM), da die Wärmespeicherung über einen Phasenübergang (z. B. fest/flüssig) erfolgt. In diesem Zusammenhang spricht man auch von latenter Wärmespeicherung, da im Gegensatz zu sensiblen Speichermaterialien die für das vollständige Aufschmelzen zugeführte Energie zu keinem fühlbaren Anstieg der Materialtemperatur führt. Analog hierzu erfolgt die vollständige Wärmeabgabe durch Unterschreiten der Schmelztemperatur. Wählt man die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Einspeicher- und Ausspeichertemperatur entsprechend eng um die Schmelztemperatur des PCM, lassen sich um den Faktor 2 bis 4 höhere Wärmekapazitäten im Vergleich zu sensiblen Wärmespeichern wie zum Beispiel Wasser erreichen (Bild 1).

Solche Materialien mit fest/flüssig Phasenübergängen umfassen insbesondere Paraffine, Salzhydrate, Salze und Zucker-

alkohole. Resultierend aus dem Phasenübergang ist die Handhabung dieser Materialien jedoch erschwert, sodass hier eine makro- oder mikroskalige Kapselung unumgänglich ist. Dies geht jedoch bei

i Kontakt

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.
D-07407 Rudolstadt
TEL + 493672 379-402
→ www.titk.de

den bekannten Materialien zu Lasten der Formgebungs- und Konfektionierungsmöglichkeiten.

Die freie Gestaltungsmöglichkeit mithilfe thermoplastischer Verfahren ist ein Vorteil der entwickelten „Polytherm-Materialien“.

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU111462

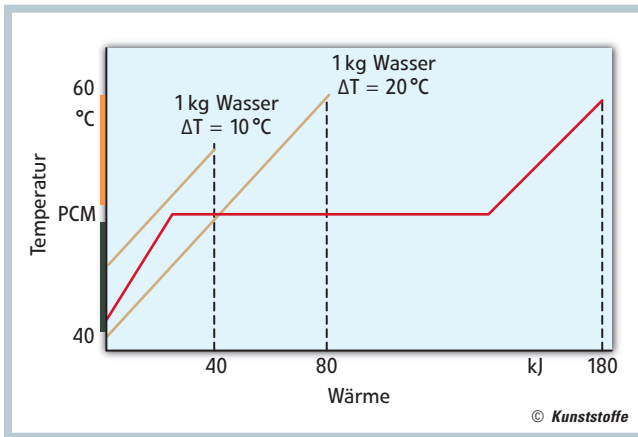


Bild 1. Schematische Darstellung der latenten Wärmespeicherung durch Aufschmelzen von PCMs

Herstellung von Wärmespeichergranulaten

Im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V. (TITK), Rudolstadt, wurde ein Verfahren entwickelt und patentiert, das dazu geeignet ist, große Mengen an Phasenwechselmaterialien in eine polymere Matrix einzubringen und dort auslaufsicher und langzeitstabil zu fixieren [2]. Als Phasenwechselmaterialien kommen hierbei bevorzugt hochreine Paraffine zum Einsatz, die, je nach Zusammensetzung, Schmelzpunkte von -4 bis 82°C aufweisen können. An die einzusetzenden polymeren Matrices wurden folgende Anforderungen gestellt: hohe Saugfähigkeit zur Realisierung von Paraffinfüllgraden von mindestens 70 Gew.-% und Ausbildung eines formstabilen polymeren Netzwerks zur auslaufsicheren Fixierung von feinstverteilten Paraffin-Domänen. Vorversuche zeigten, dass mit sinkender Kristallinität des Matrixpolymers aus der Familie der Styrol-Blockcopolymerer eine höhere Paraffinaufnahme ermöglicht wird. Weiterhin wird das Auslaufverhalten (Ausschwitzverhalten) stark reduziert. Je kristalliner anfänglich eingesetzt

te Polymere waren, desto stärker zeigte sich das Ausschwitzen, da die Flexibilität der Polymerketten beim Phasenübergang des Paraffins nicht mehr ausreichend ist, um die Expansionskräfte des verflüssigten und an Volumen zugenommenen Paraffins aufzunehmen.

Umfangreiche Möglichkeiten zur Formgebung

Die Polymertherm-Materialien sind für ein großes Spektrum der konventionellen Verarbeitungsverfahren von thermoplastischen Polymeren bzw. thermoplastischen

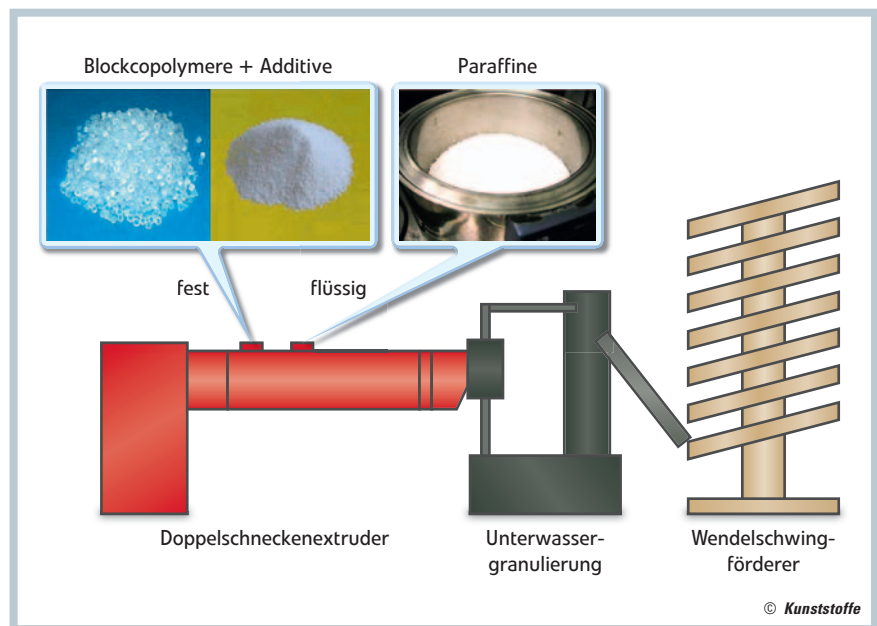


Bild 2. Die Herstellung des PCM-Granulats mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder

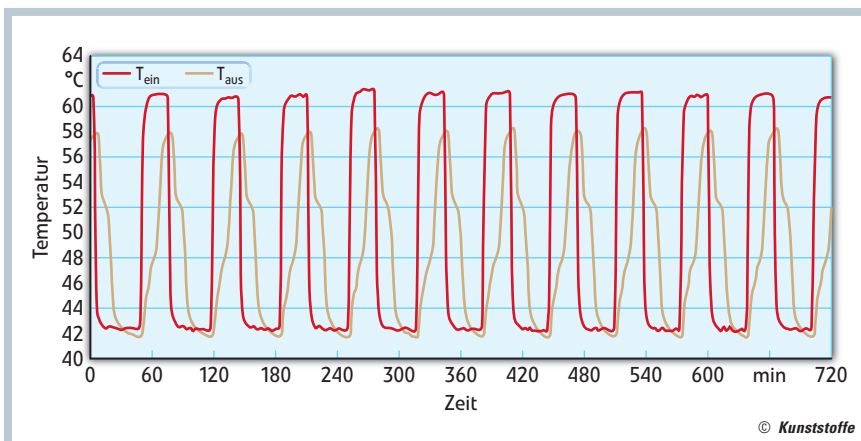


Bild 3. Zyklentest des PCM-Granulats im wasserdurchströmten Glasspeicher

tischen Elastomeren geeignet (**Titelbild**). Neben der Profilextrusion ist auch die Weiterverarbeitung zu Platten und Flachfolien möglich. Weiterhin lässt sich das Material mittels thermischen Pressens zu einfachen Formkörpern verformen. Es besteht auch die Möglichkeit der kontinuierlichen Herstellung eines Verbundmaterials durch Kaschierung von Metallfolien auf Wärmespeicherflachfolien. Unter bestimmten Voraussetzungen ist auch das Gießen des PCM-Materials möglich. Intensive Untersuchungen konnten zeigen, dass sogar Spritzgießen oder Spritzprägen möglich ist. Hieraus können umfangreiche Formen und Möglichkeiten

zum Aufbau von Verbundstrukturen realisiert werden.

Mittels Kryovermahlung können pulverförmige PCMs mit einem Durchmesser von ca. 1 mm hergestellt werden, allerdings bisher nur für Compounds mit einer Paraffin-Schmelztemperatur oberhalb 40°C.

Charakterisierung der PCM-Compounds

Mit dem oben beschriebenen Verfahren können PCM-Compounds hergestellt werden, die bis zu 70 % Paraffin gebunden haben. Die effektiven Füllgrade, die Schmelzenthalpien, die Schmelzpunkte sowie die Schmelz- und Erstarrungscharakteristiken sind per dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) sowie über ein Dreischichtkalorimeter bestimmt worden. Hierbei ergeben sich je nach Zusammensetzung Schmelzenthalpien von bis zu 180 J/g bei geringen Unterkühlungen von wenigen Kelvin. Die Schmelzpunkte streuen unterhalb des angegebenen Paraffinschmelzpunkts leicht, je nach Rezeptur des eingesetzten Paraffinblends. Um das Ausschwitzverhalten und somit die Zyklenstabilität beschreiben zu können, wurden in Zusammenarbeit mit der Firma „W&A wärme- und anwendungstechnische Prüfungen“, Fürstenwalde, spezielle Versuchsstände entwickelt. Hierbei wird ein mit PCM-Granulat befüllter Glaszylinder zyklweise mit warmem ($T_{\text{warm}} > T_{\text{S-PCM}}$) und kaltem ($T_{\text{kalt}} < T_{\text{S-PCM}}$) Wasser durchströmt, um das Be- und Entladen des Granulats abzubilden. Bei konstanten Volumenströmen und bekannten Ein- und Ausgangstemperaturen können eventuelle Veränderungen der Wärmekapazität erfasst werden (Bild 3). Mit diesem Aufbau sind bis zu 10000 Zyklen an den Granulaten durchgeführt worden, ohne dass ein Paraffinaustritt und damit einhergehend ein Abfall der Wärmekapazität festgestellt werden konnte.

Neben der Wärmekapazität ist die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Eigenschaft der Compounds. Je höher die Wär-

meleitfähigkeit des Wärmespeichers ist, desto schneller kann das Material von Wärme durchdrungen werden. Dadurch erfolgt die Be- und Entladung wesentlich leistungsfähiger. Dies ist besonders essenziell bei Anwendungen, in denen Temperaturspitzen abgefangen werden sollen. Neben einer großen Oberfläche zum wärmetragenden Medium stellt die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ein entscheidendes Stellrad zur Performanceverbesserung dar. Als mögliche Additive wurden bereits metallische Partikel, Bor-nitride, expandierte Graphite und Kohlenstoffnanoröhrchen in Zusammenhang mit Wärmespeichergranulaten untersucht.

Im Rahmen erster Untersuchungen wurden jeweils bis zu 10 Vol.-% des PCM-Compounds durch die unten aufgelisteten hochwärmeleitfähigen Additive ersetzt. Hierdurch konnten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 1 W/m•K bei einer Wärmekapazität von mindestens 100 J/g erzielt werden (Tabelle 1). Dies entspricht einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit um bis zu 400 %.

Vielfältige Anwendungen zum Kalt- oder Warmhalten

Hauptfokus für Anwendungen sind Hausklimatisierung, Medizintechnik, sowie der Bereich der temperaturgeführten

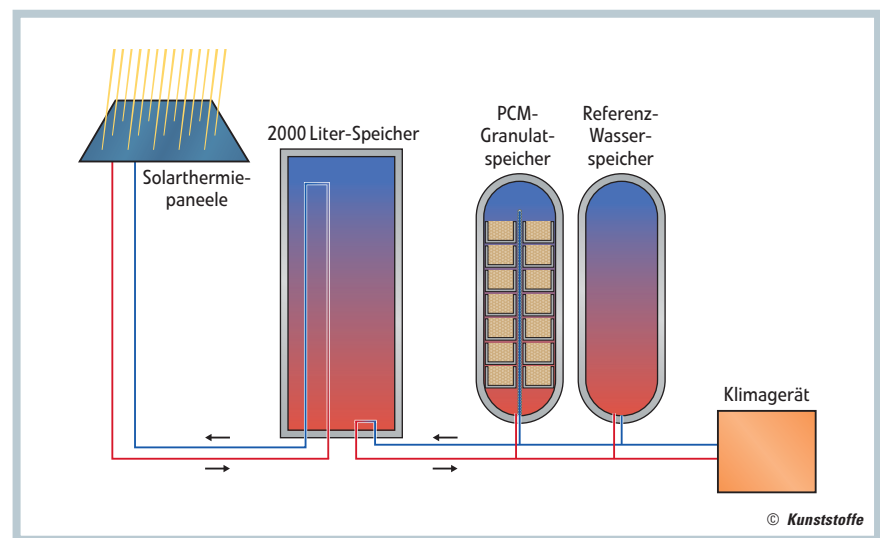


Bild 4. Schematischer Aufbau der PCM-Solarthermieanlage

Die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit wurden dynamisch mithilfe eines Nanoflash-Geräts (Typ: LFA 447; Hersteller: Netzsch GmbH & Co.KG, Selb) durchgeführt. Hierbei wurden Probekörper mit 10 mm x 10 mm x 2 mm flächig und gepulst von einer Xenon-Dampflampe bestrahlt. Ein berührungsloser IR-Detektor nimmt auf der anderen Probekörperseite die verbleibende Strahlung auf, sodass über die Proben-dichte die Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden kann.

Transporte. Zu Beginn der Entwicklungsarbeiten lag das Hauptaugenmerk auf Anwendungen im Bereich von Solarthermie-Anlagen und der kurz- bis mittelfristigen Speicherung der so erzeugten Wärme. Obwohl die Sonnenenergie nahezu kostenlos anfällt und die Wirkungsgrade heutiger Solarthermieanlagen hohe Werte erreichen, ist die Differenz zwischen Energieangebot und Energiebedarf im Zusammenhang mit solarer Wärmeerzeugung nach wie vor ein Problem. Hier sind angepasste Speichertechnologien nötig, um die Solarthermie effizienter nutzen zu können. Solarthermische Anlagen können im Betrieb über ein recht enges ΔT zwischen Wärmequelle (Temperatur des Wärmeträgers zur Speicherung) und Wärmesenke (Temperatur des Wärmeverbrauchers) gefahren werden. Hieraus leitet sich der prädestinierte Einsatz von Latentwärmespeichern ab. Die Integration des Speicher-materials in das Solarthermie-System

Compound	Füllgrad [Gew.-%]	Wärmekapazität [J/g]	Wärmeleitfähigkeit [W/m•K]
PK52	–	157	0,25
PK52 + expandiertes Graphit	11	120	0,65
	21	105	0,89
PK52 + expandiertes Graphit + Aluminiumfasern (3:1)	18,6	113	1,12

Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit ausgewählter PCM-Compounds

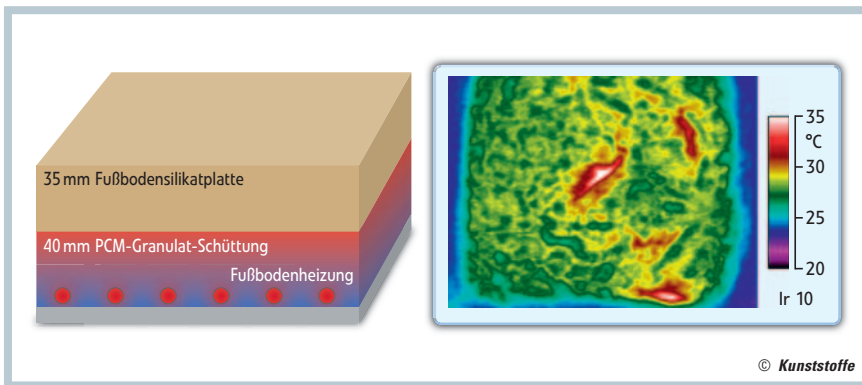


Bild 5. Die Fußbodenheizung inklusive Wärmebildaufnahme. Hier ist das Material auch als Unterstützung der Grundlast denkbar

kann hier über die Substitution von konventionellen Warmwasserspeichern durch mit Granulat befüllte Wärmespeicher erfolgen. Eine Erhöhung der speicherbaren Wärmemenge oder eine Verringerung des Speichervolumens bei gleichbleibender Kapazität wären die Vorteile dieser Substitution. Aus diesem Grund wurde eine Solarthermieanlage auf dem TITK installiert. Die erzeugte Wärmemenge wird in einem PCM-Speicher zwischengespeichert und dient zur Unterstützung der hauseigenen Klimaanlage (**Bild 4**). Weiterhin ist der direkte Einsatz des Materials in Fußbodenheizungen zur Unterstützung der Grundlast denkbar. Auch in diesem Fall investierte das TITK in eine Referenz- und Demonstrationsanlage. Dabei wird die Fußbodenheizung durch die mit günstigem Nachtstromtarif betriebene Wärmepumpe beladen. Das im Betrieb aufgenommene Wärmebild zeigt ein gleichmäßiges Temperaturbild, wobei die Hotspots aus oberflächennahen Schlauchschlaufen resultieren (**Bild 5**). Hierüber hinaus sind auch Klimatisierungssysteme unter Ausnutzung des Tag/Nacht-Temperaturgefälles über luftumströmte Wärmespeicher umsetzbar. Aufgrund der tageszeitabhängigen Strompreise könnte ein weiteres Anwendungsgebiet die Umsetzung des PCM-Materials in Nachtspeicherheizungen sein. Bei technischen Prozessen können energie-

speichernde Materialien eine erhebliche Effizienzsteigerung bewirken. So kann Abwärme zur erneuten Nutzung zwischengespeichert werden oder kurzzeitig anfallende hohe Leistungsniveaus mit entstehenden Temperaturspitzen abgefangen werden (Peakcutting). Im Bereich der Medizintechnik und für therapeutische Anwendungen lassen sich wärmende oder kühlende Kompressen und Kissen entwickeln. Insbesondere die langzeitliche Abgabe oder Aufnahme von Wärme unter Temperaturkonstanz bietet Vorteile. Diese Eigenschaft der PCM-basierten Granulate könnte auch eine vielversprechende Einsatzmöglichkeit im Bereich der temperaturgeführten Transporte von empfindlichen Gütern sein, da diese entweder als „back-up“-System der aktiven Kühlung fungieren kann oder aber als passives Element zum Kühl- oder Warmhalten genutzt werden kann. So sind neben Kühltransporten von z. B. Medikamenten oder Blutkonserven auch Warm- oder Kalttransporte von Lebensmitteln gut für den Einsatz der PCM-Compounds geeignet.

Fazit

Es ist gelungen, ein organisches Wärmespeichermaterial zu entwickeln, das neben einer hohen Wärmekapazität von bis zu 180 J/g bei Verwendung von Paraffinen zwischen -4 und 82 °C, mit konven-

tionellen Verfahren der Thermoplastverarbeitung verformt und konfektioniert werden kann. Hieraus erschließen sich zahlreiche Anwendungen im Bereich der Klimatechnik, der Medizintechnik und im Transportbereich. ■

DANK

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Förderung der Entwicklungsarbeiten im Rahmen des ZIM-Projekts KF2012101VT8 sowie für die weiterführende Unterstützung zur Einführung eines marktfähigen Energiespeichermaterials.

LITERATUR

- 1 Bundesministerium für Bildung und Forschung. Bekanntmachung "Strategische Förderinitiative Energiespeicher". <http://www.bmbf.de/foerderung/16431.php>, Zugriffen: Zitat vom: 05. Oktober 2011
- 2 Fieback, Klaus, et al.: Verfahren zur Herstellung einer Phasenwechselmaterial-Zusammensetzung. Patent: WO2009118344A1 01. Oktober 2009.

DIE AUTOREN

DR. STEFAN REINEMANN, geb. 1970, ist als Leiter der Abteilung Kunststoffforschung/-Prüfung bei OMPG mbH, Rudolstadt, tätig; reinemann@titk.de.
 DIPL.-ING. DIRK BÜTTNER, geb. 1966, ist als Projektkoordinator für den Gesamtkomplex „Wärme- und Kältespeichermaterialien“ in der Abteilung Kunststoffforschung bei OMPG, Rudolstadt, tätig.
 M.ENG. (FH) MARTIN GEISSENHÖNER, geb. 1986, ist als Projektleiter in der Abteilung Kunststoffforschung im TITK, Rudolstadt, tätig.

SUMMARY

EFFICIENT STORAGE OF HEAT

PHASE CHANGE MATERIALS (PCM) can achieve heat capacities that are higher by a factor of 2 to 4 by comparison with sensitive, classic heat storage materials. Thanks to their thermoplastic character, the newly developed heat storage pellets have a large number of processing and design possibilities which offer a broad range of applications.

Read the complete article in our magazine *Kunststoffe international* and on www.kunststoffe-international.com

© Carl Hanser Verlag, München 2013. Alle Rechte, auch die des Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe dieses Sonderdrucks und der Übersetzung behält sich der Verlag vor.