

Wärmespeicherfähigkeit von PCM

Übertragbarkeit der Materialeigenschaft aus kalorimetrischen Messungen auf reale Anwendungen

Harald Mehling, Consultant, Würzburg (Germany)

Camila Barreneche, Aran Solé, Luisa F. Cabeza, GREA, Lleida
(Spain)

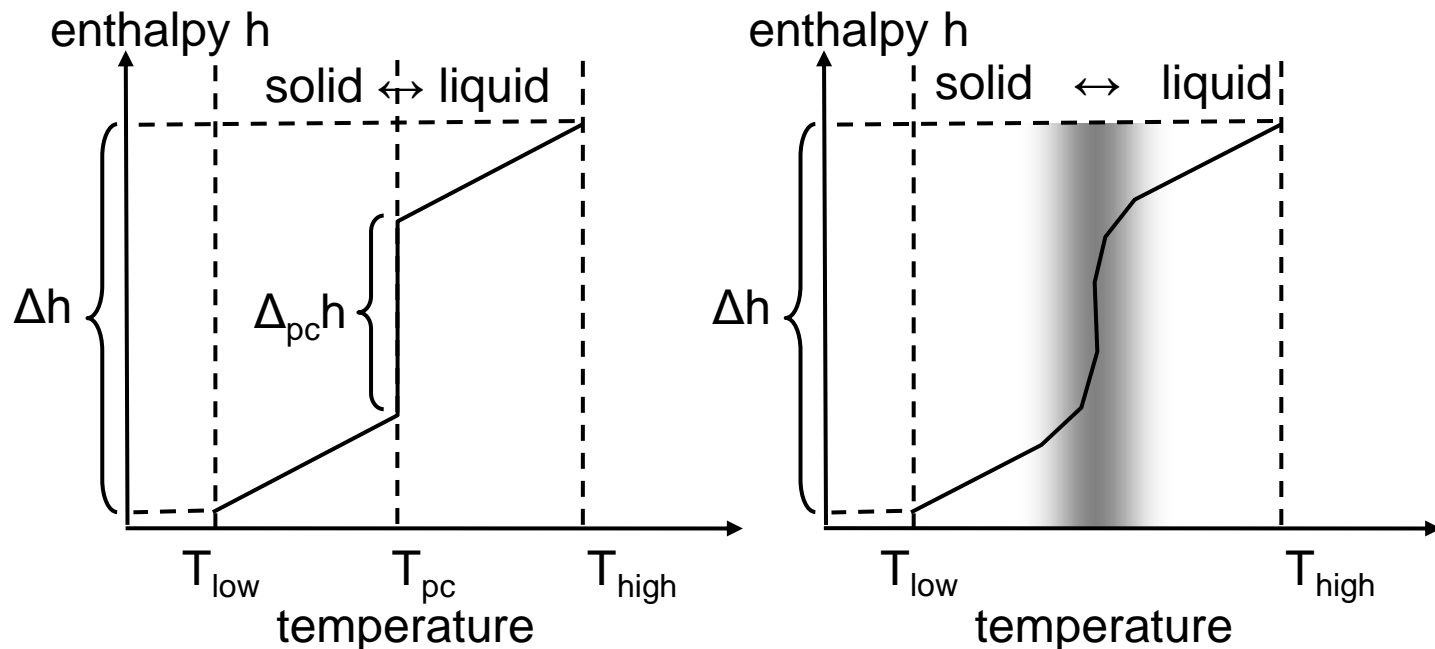
Tagung des AK-Thermophysik
am 25. und 26. April 2016 am AIT in Wien

- 1. Einleitung**
- 2. Grundlagen**
- 3. Materialcharakterisierung: beobachtete Effekte**
- 4. Von den beobachteten Effekten
zu Vorhersagen für die Anwendung**

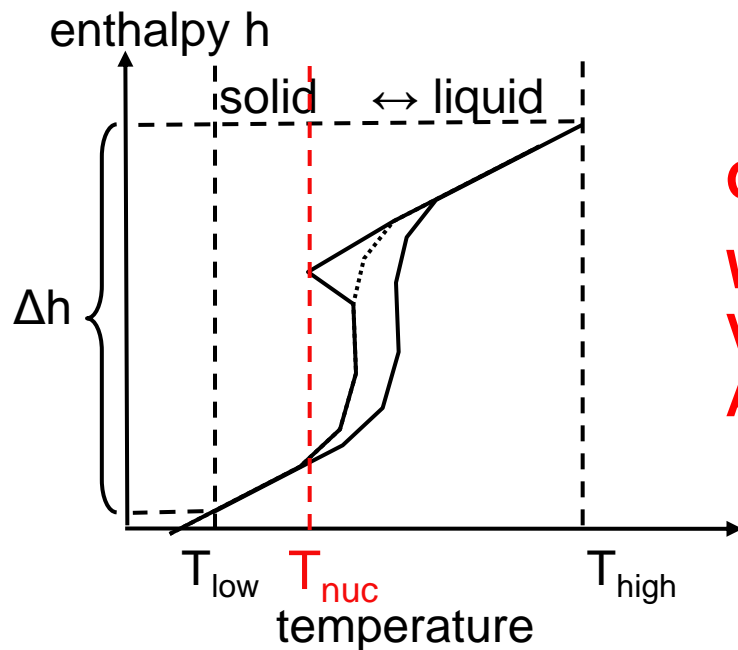
1. Einleitung

Die genaue Kenntnis von Materialeigenschaften um das Verhalten in Anwendungen vorherzusagen ist ein verbreitetes Problem in F&E.

Nutzt man PCM zur Wärmespeicherung, so ist die wichtigste Materialeigenschaft die Enthalpie h als Funktion der Temperatur T



Hysteresis, das bedeutet unterschiedliches Verhalten beim Heizen und Kühlen, inklusive **Unterkühlung**, ist weit verbreitet.



Grundlegende Frage:

Was sagt eine Messung über das Verhalten des PCM in einer realen Anwendung aus?

2. Grundlagen

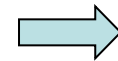
Annahme dass ρ ... unabhängig von V

Charakterisierung Materialeigenschaft Anwendung

$$\rho = m / V$$



Dichte ρ



Masse $m = \rho \cdot V$

$$c_p = Q / (\Delta T \cdot V)$$



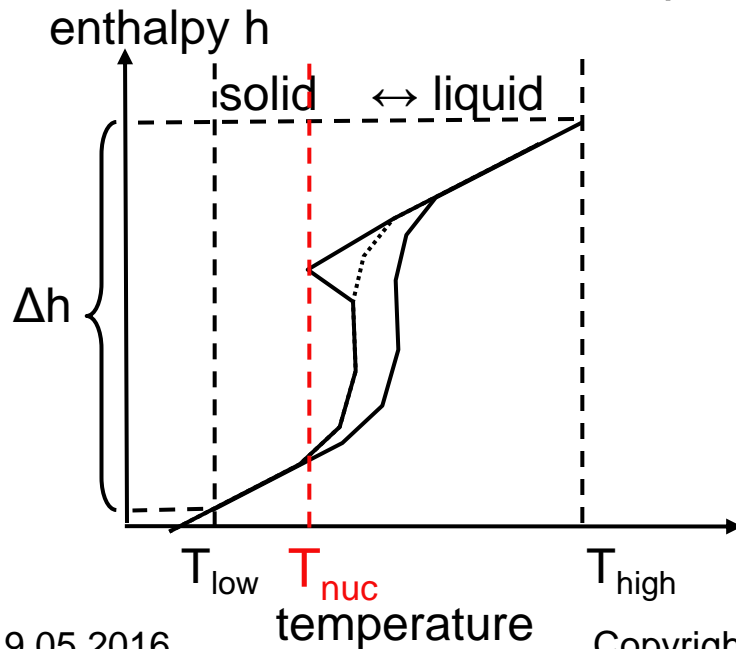
Wärmekap. c_p



gesp. Wärme $Q = c_p \cdot \Delta T \cdot V$



Enthalpie h



Charakterisierung Materialeigenschaft Anwendung

$$\rho = m / V$$



Dichte ρ



Masse $m = \rho \cdot V$

Anforderungen

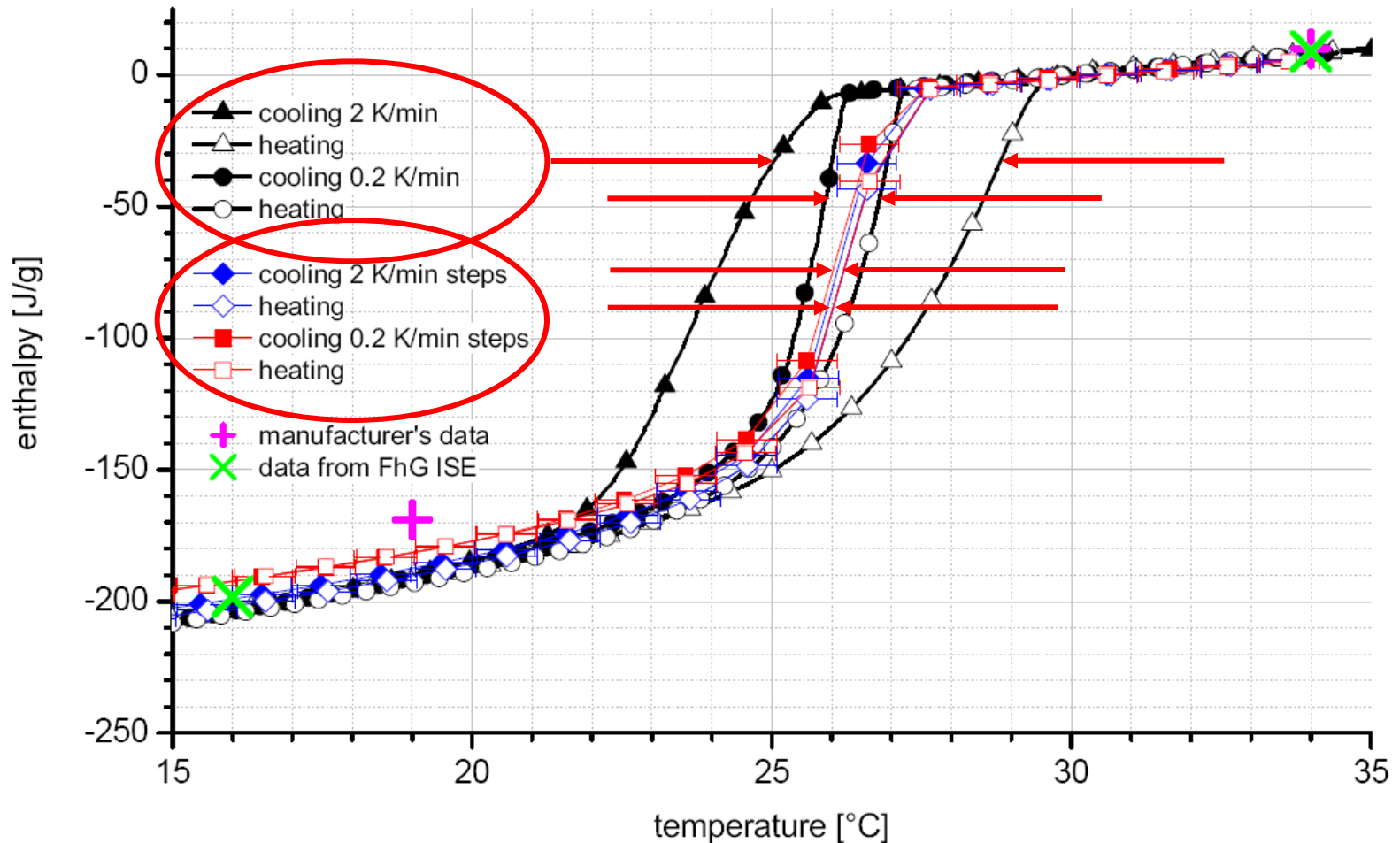
Das Material bei der Charakterisierung und in der Anwendung ist gleich, z.B. hinsichtlich Zusammensetzung ... \Rightarrow **repräsentative Probe (representative sample)**

Das Ergebnis ist gleich bei gleichen Bedingungen, sonst ist keine Vorhersage machbar \Rightarrow **Wiederholbarkeit (repeatable result)**

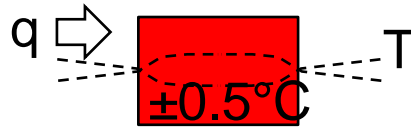
Messung und Anwendung sind nie unter den gleichen Bedingungen z.B. sie haben unterschiedliches Volumen V , Oberfläche, Druck ... Damit das Messergebnis (Materialeigenschaft) dennoch für die Anwendung nutzbar ist muss die **Übertragbarkeit (transferable result)** gewährleistet sein, d.h. das Ergebnis ist gleich (oder ähnlich genug) auch wenn sich die Bedingungen in einem gewissen Bereich ändern \Rightarrow **Reproduzierbarkeit (reproducible result)**

3. Materialcharakterisierung: beobachtete Effekte

beobachtete Hysterese: Beispiel RT27



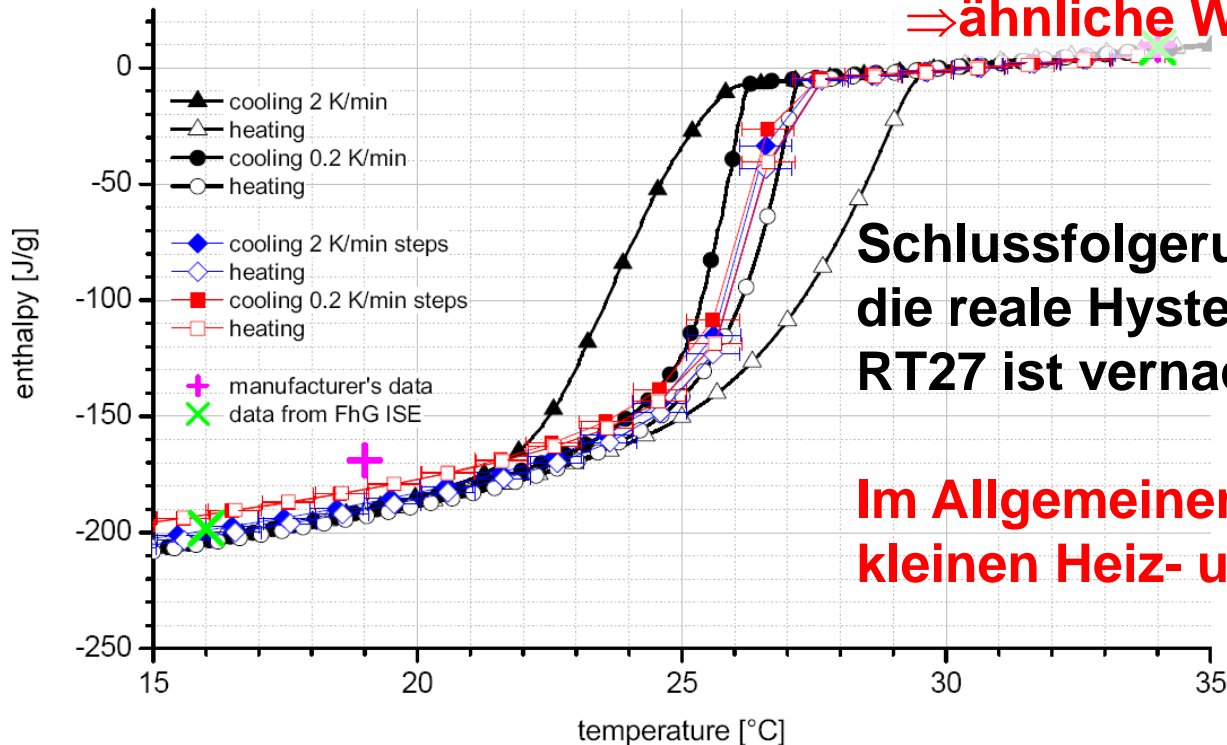
Erklärung



bei kleiner Heiz- bzw Kühlrate
(0.2 K/min)

⇒ kleines ΔT in der Probe

⇒ ähnliche Werte bis auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$

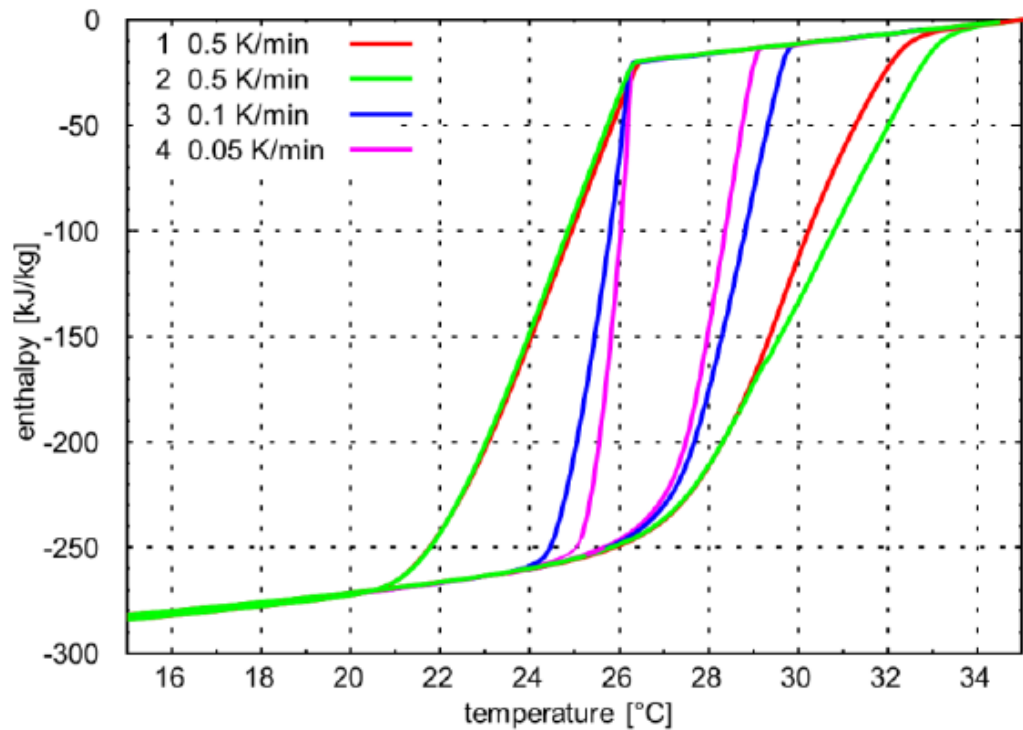


Schlussfolgerung:
die reale Hysterese des Materials
RT27 ist vernachlässigbar!

**Im Allgemeinen: messe mit
kleinen Heiz- und Kühlraten!**

Ergebnisse eines Ringvergleichs mit Oktadekan mit unterschiedlichen DSC an unterschiedlichen Instituten

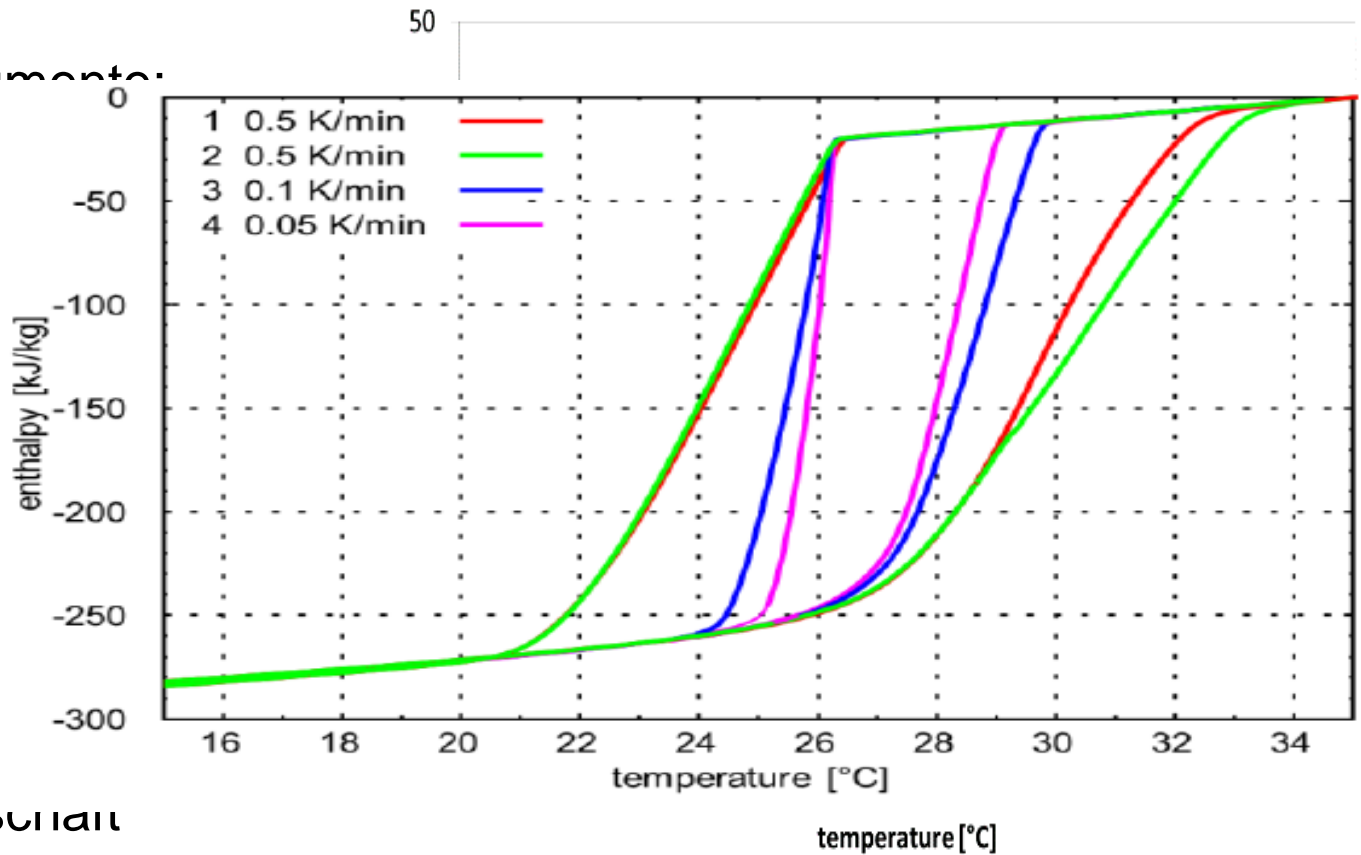
ein Instrument:
selbst bei kleiner Heiz- und
Kühlrate beobachtet man
Hysterese



mehrere Instrumente.
bei kleiner Heizrate
stimmen die Ergebnisse
überein

+
die beobachtete
scheint eine reale
des Materials.

die Vorgeschichte
Messung beim
Kühlen, wird Temperatur
Materialeigenschaften



Untersuchung von Unterkühlung

Wasser nukleiert

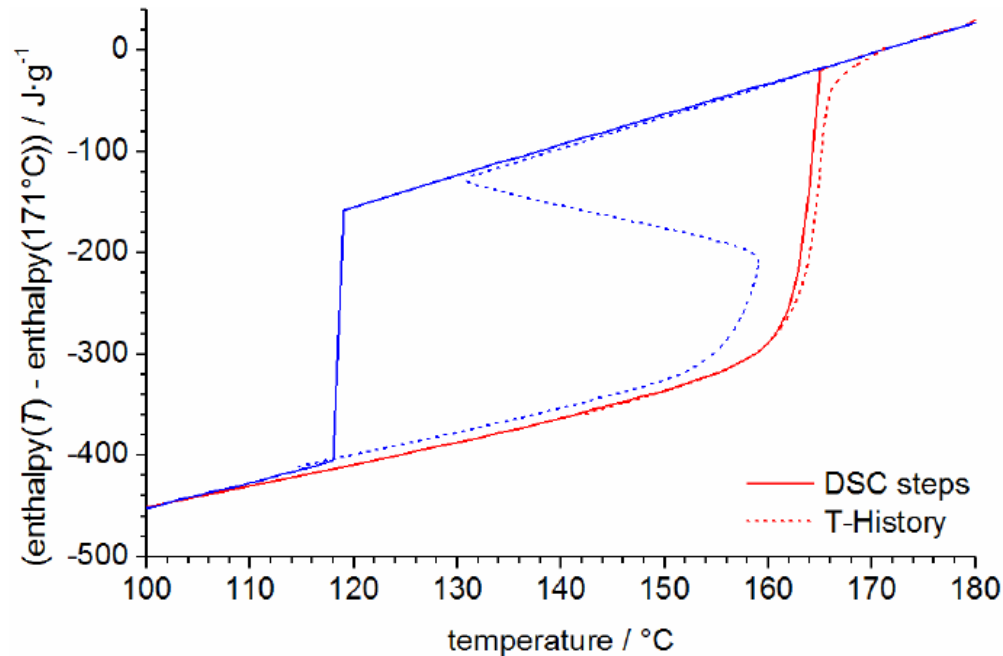
bei Temperaturen bis -40°C in DSC in denen die Probengröße um einige $10\ \mu\text{l}$ liegt.

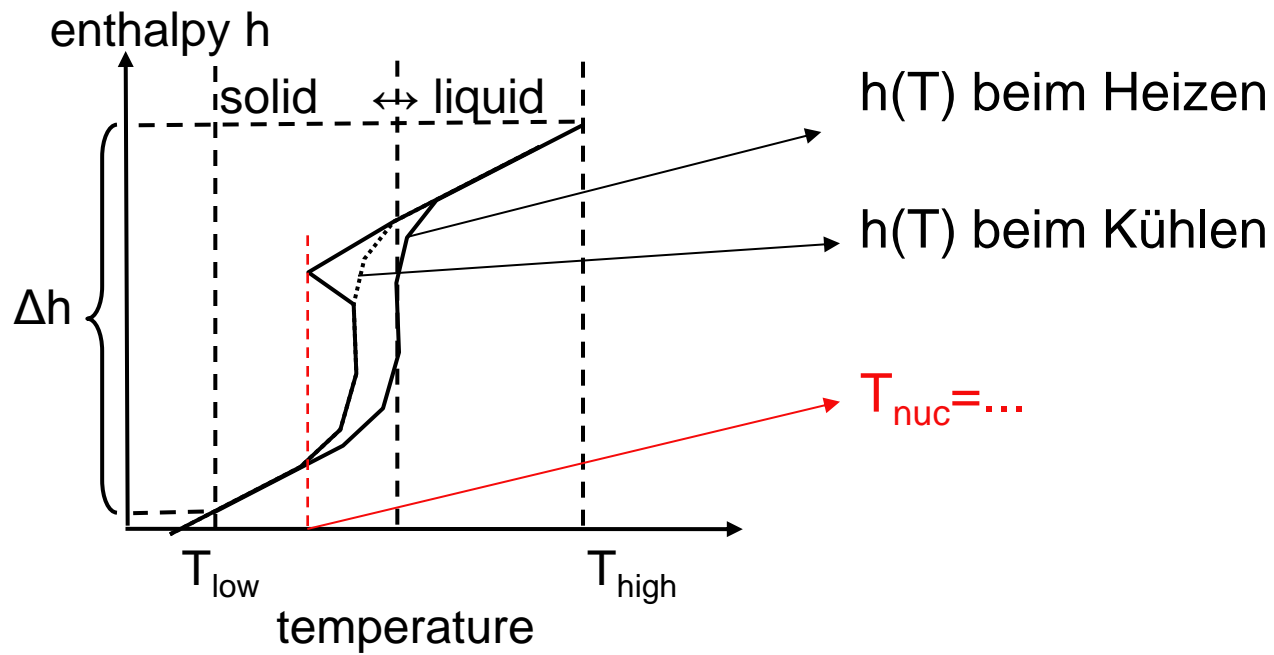
bei Temperaturen zwischen -5°C und -10°C in T-history Geräten, mit Probengrößen von etwa $10\ \text{ml}$

bei -2°C bis -3°C in größeren Volumina von etwa $1\ \text{l}$

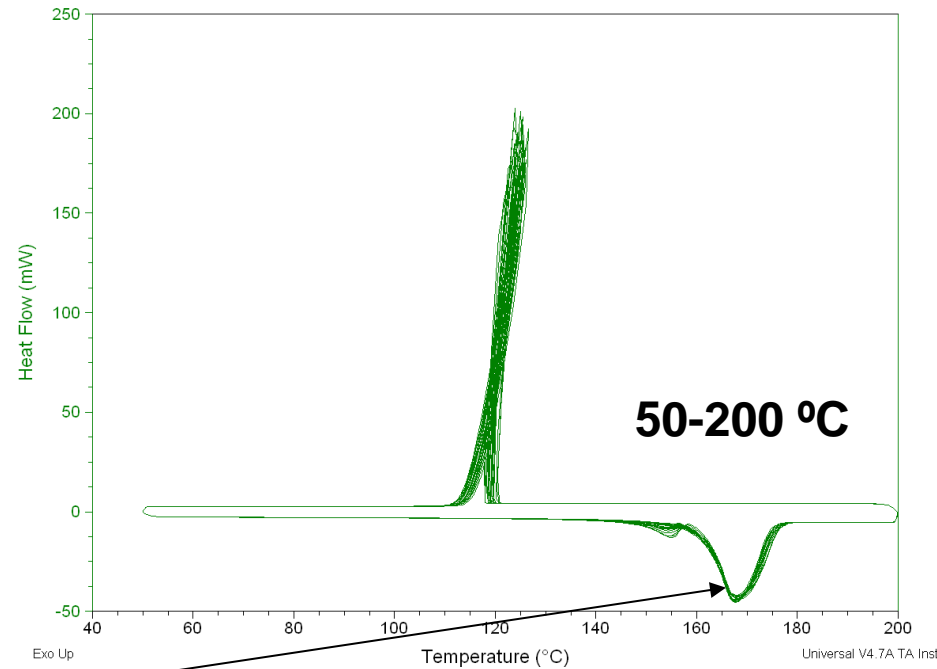
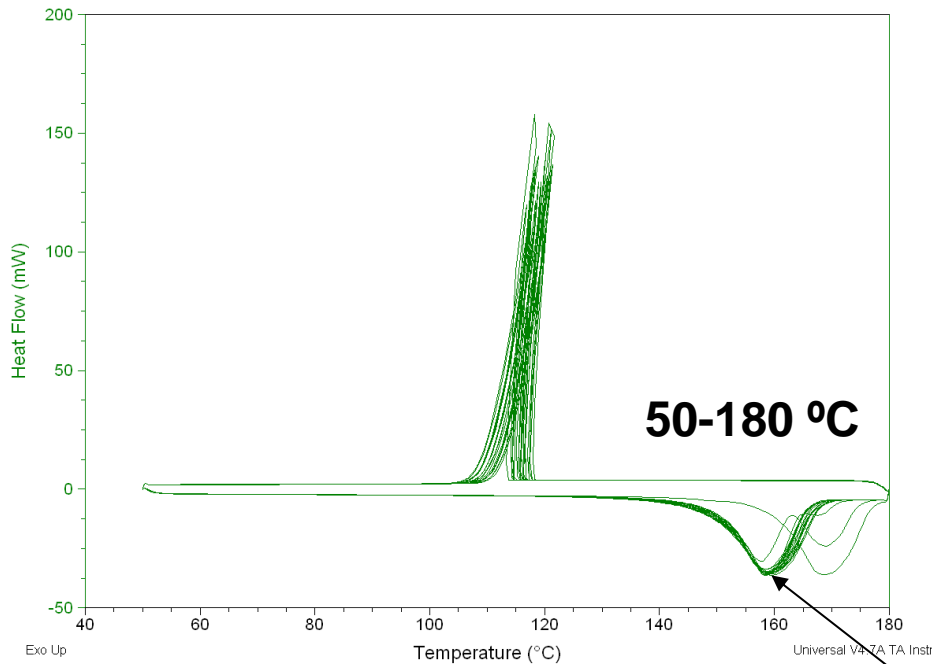
Unterkühlung hängt vom Volumen der Probe / Anwendung ab.

d-Mannitol (Rathgeber et al. 2015)





Untersuchung des angewendeten Temperaturbereichs d-Mannitol (Solé et al. 2014)



**unterschiedliche Schmelztemperaturbereiche
durch unterschiedliche polymorphe Phasen**

4. Von den beobachteten Effekten zu Vorhersagen für die Anwendung

Es gibt mehrere Strategien um mit den beobachteten Effekten umzugehen.

Sie betreffen die

Charakterisierung

sowie die

Anwendung

Charakterisierung:

Generell sollte man überprüfen ob eine Probe repräsentativ ist (**representative**). Ist das Probenvolumen angemessen? Mehrere Proben testen (incl. untersch. Quellen, Reinheitsgrade ...)

Generell sollte man Proben mehrmals untersuchen um die Wiederholbarkeit (**repeatability**) des Ergebnisses zu testen.

Zum Testen der Reproduzierbarkeit (**reproducibility**) sollte der Einfluss unterschiedlicher Messbedingungen wie Probengröße, Druck, Behältermaterial, Temperaturbereich ..., sowie auch Probenvorgeschichte incl. Probenvorbereitung ... getestet werden

Für die Übertragbarkeit (**transferability**) ist es ratsam die Bedingungen zu identifizieren die das Ergebnis beeinflussen. Wo der Einfluss signifikant ist muss man ihn quantifizieren.

Anwendung:

Hier ist eine Bestimmung der notwendigen Enthalpie $h(T)$ sowie der akzeptablen Unterkühlung bzw. Nukleationstemperatur für die Anwendung ausschlaggebend. Dazu gehört die erlaubte Bandbreite der Werte um die Anwendung funktionsfähig zu halten.

Analog muss die Genauigkeit der Materialeigenschaft bekannt sein um beides zu Vergleichen.

Eine weitere Möglichkeit sind Berechnungen mit Szenarien.

Simulationen können oft nur mit einem Datensatz von $h(T)$, d.h. ohne Hysterese und Unterkühlung durchgeführt werden. Um damit, sowie auch mit generell nicht gut wiederholbarem oder reproduzierbarem Verhalten umzugehen können man Berechnungen mit best case und worst case Werten / Szenarien durchführen.

Acknowledgements

This research was largely performed during a research stay of Dr. Harald Mehling at GREA in 2015.

The authors would like to thank the Catalan Government for the quality accreditation given to their research group GREA (2014 SGR 123).

This project has received funding from the European Commission Seventh Framework Programm (FP/2007-2013) under Grant agreement N°PIRSES-GA-2013-610692 (INNOSTORAGE) and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programm under grant agreement No 657466 (INPATH-TES).

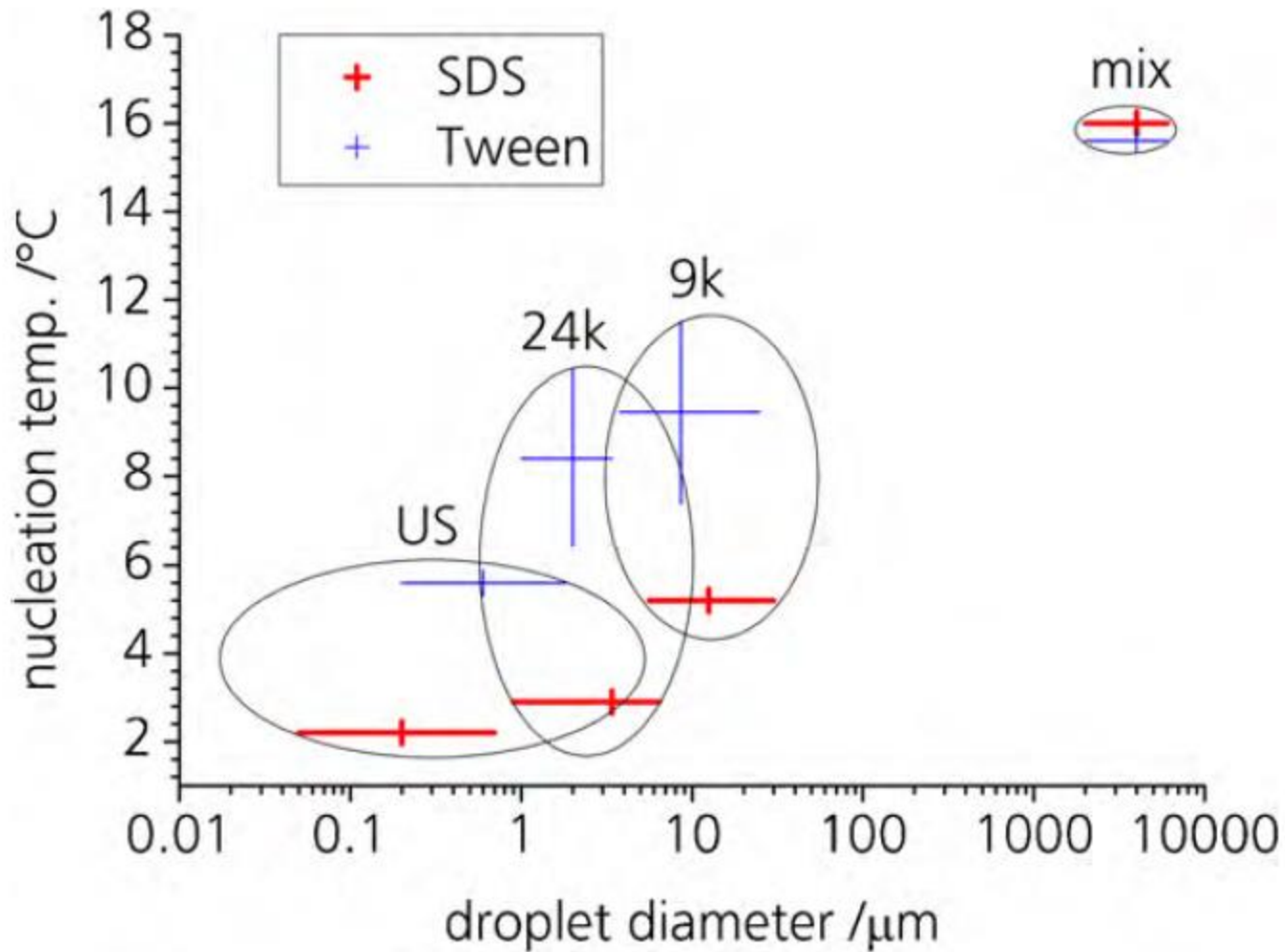


Fig. 9. Nucleation temperatures for the six different emulsions, as well as for hexadecane with the two emulsifiers in the non-emulsified form.