

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

**Endbericht**

erstellt am  
31.3.2019

## Projekttitlel :

Untersuchung der Reaktionskinetik von  
thermochemischen Energiespeichermaterialien

Projektnummer: 848876

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	1. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	1.7.2015
Projektende	31.12.2018
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	41 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	TU Wien (IET, IAS, CTA, ICEBE) AIT Austrian Institute of Technology GmbH Akademie der bildenden Künste (INTK)
AnsprechpartnerIn	Ao. Univ. Prof. Andreas Werner
Postadresse	Getreidemarkt 9/E302, 1060 Wien
Telefon	+43-1-58801-302314
Fax	+43-1-58801-302399
E-mail	<a href="mailto:andreas.werner@tuwien.ac.at">andreas.werner@tuwien.ac.at</a>
Website	<a href="http://solidheat.project.tuwien.ac.at">http://solidheat.project.tuwien.ac.at</a>

# Untersuchung der Reaktionskinetik von thermochemischen Energiespeichermaterialien

SolidHeat Kinetics

**AutorInnen:**

**TU Wien**

Ao. Univ.-Prof. Dr. Andreas Werner  
Priv.-Doz. Dr. Peter Weinberger  
Univ.-Ass. Dr. Christian Gierl-Mayer  
Ao. Univ.-Prof. Dr. Franz Winter  
Ass.-Prof. Dr. Michael Harasek  
Dipl.-Ing Christian Jordan  
Dr. Markus Deutsch  
Dipl.-Ing. Felix Birkelbach  
Dr. Christian Knoll  
Dipl.-Ing Clemens Huber

**AIT Austrian Institute of Technology GmbH**

Dr. Wolfgang Hohenauer  
Dr. Daniel Lager  
Dr. Markus Fink

**Akademie der bildenden Künste**

Univ.-Prof. Dr. Manfred Schreiner

## 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	4
2	Einleitung .....	5
3	Inhaltliche Darstellung .....	6
3.1	Kinetische Analyse der Speichermaterialien .....	6
3.1.1	Kinetische Auswertemethode .....	6
3.1.2	Methodik .....	11
3.1.3	Ergebnisse kompakt .....	20
3.2	Optimierung der Speichermaterialien .....	21
3.2.1	Neues Verfahren zur Regenerierung des MgO in flüssigem Wasser .....	21
3.2.2	Reaktion von Ammoniak mit CuSO <sub>4</sub> auf Zeolith .....	23
3.3	Thermophysikalische Analyse der Speichermaterialien .....	28
3.3.1	Methodische Vorgehensweise: .....	28
3.3.2	Kalibriererfordernisse bei kalorimetrischen Untersuchungen: .....	28
3.3.3	Thermische Analyse von PCM .....	29
3.3.4	Thermische Analyse von TCM .....	31
3.3.5	Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen .....	33
3.4	Untersuchungen im Makro-Maßstab .....	35
3.4.1	Entwicklung einer Makro-TGA .....	37
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	40
5	Ausblick und Empfehlungen .....	40
6	Literaturverzeichnis .....	41
7	Anhang .....	41
8	Kontaktdaten .....	43

## 2 Einleitung

Ziel des Projektes war es, Reaktionen zur thermochemischen Energiespeicherung hinsichtlich ihrer Kinetik zu beschreiben. Dafür sollen thermische Analysen Daten zur Umsatz-, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion liefern und die Basis für kinetische Modellierung bilden. Anschließend sollen die aussichtsreichsten Materialien hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit durch thermische und chemische Behandlung optimiert werden. Weiterführende Untersuchungen sollen Auskunft über das Verhalten des Materials in der Schüttung geben.

### Projektziele:

- Erfassung der kinetischen Daten von ausgewählten TCS-Reaktionen durch experimentelle Untersuchung und Systemidentifikation
- Analyse makroskopischer Parameter der Einsatzstoffe durch Laborversuche in einem
- Festbettreaktor (Schüttung), um den Einfluss der Schüttung auf Stoff- und Energieaustausch zu bewerten
- Erstellung eines parametrierbaren Simulationsmodelles
- Ausbauen der in SolidHeat Basic entwickelten Basis, insbesondere der Datenbank, für weiterführende Forschung

### Projektergebnisse

- Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik ausgewählter Substanzen
- Erweiterung für die in SolidHeat Basic generierte Datenbank für thermochemische Speichermaterialien

Im Kontext der 1. Ausschreibung des Energieforschungsprogramms ordnet sich dieses Projekt in das Themenfeld 1 Emerging Technologies/Chemische Energiekonversion ein. Für thermochemische Energiespeicherung werden meist Gas-Feststoffreaktionen eingesetzt, deren hohe Energiespeicherdichte und leichte Trennbarkeit viele Vorteile im Vergleich zu anderen Energiespeichermethoden bieten. Mit der Weiterentwicklung dieser Technologie wird ein Beitrag zur Ermöglichung bzw. Steigerung der Abwärmenutzung (Ziel 1), der Erhöhung der Verfügbarkeit von transportablen Energiespeicherstoffen (Ziel 2) und dem Aufbau/der Absicherung der Technologieführerschaft sowie der Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit (Ziel 3) geleistet.

Organisatorisch ist das Projekt in fünf Arbeitspakete gegliedert. Arbeitspaket 1 umfasst das gesamte Projektmanagement, Arbeitspaket 2 die Reaktionssystemanalyse und –charakterisierung, Arbeitspaket 3 die Optimierung ausgewählter Reaktionssysteme, Arbeitspaket 4 die Untersuchung von makroskopischen Eigenschaften auf das Reaktionsverhalten und Arbeitspaket die Dissemination der Projektergebnisse.

## 3 Inhaltliche Darstellung

### 3.1 Kinetische Analyse der Speichermaterialien

Eines der Projektziele war die mathematische Beschreibung der umsatzabhängigen Reaktionskinetik heterogener Reaktionssysteme sowie eine Charakterisierung potentiell geeigneter Reaktionen hinsichtlich chemischer und physikalischer Eigenschaften für die thermische Energiespeicherung. Dafür wurden unter anderem Unter diesen Voraussetzungen erfolgte die kinetische Untersuchung von folgender in SolidHeat Basic identifizierter und ausgewählter Reaktionen:

Tabelle 1 ausgewählte Reaktionssysteme für die Systemanalyse und -charakterisierung

Nr	Bezeichnung	Reaktion
1	Borsäure	$H_3BO_3 \leftrightarrow B_2O_3$
2	Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO$
3	Cobalt(II)-oxid	$CoO \leftrightarrow Co_3O_4$
4	Kupfer(II)-oxid	$CuO \leftrightarrow Cu_2O$
5	Calciumoxalat	$CaC_2O_4 \cdot H_2O \leftrightarrow CaC_2O_4$
6	Magnesiumhydroxid	$Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgO$
7	Magnesiumsulfat	$MgSO_4 \cdot 7H_2O \leftrightarrow MgSO_4$
8	Eisensulfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O \leftrightarrow FeSO_4$
9	Bleioxid	$PbO_2 \leftrightarrow PbO$

#### 3.1.1 Kinetische Auswertemethode

Die Beschreibung der Reaktionskinetik erfolgt auf Basis des differentiellen Reaktionsmodelles

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann gemäß der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

mit:

- [1/s]                      Stoßfaktor
- $E_a$  [J/mol]              Aktivierungsenergie
- $R = 8,314$  [J/molK]    universelle Gaskonstante
- $T$  [K]                      Temperatur der Feststoffprobe

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die Abhängigkeit der Umsatzrate von der umgesetzten Menge des Feststoffs wird durch ein kinetisches Reaktionsmodell beschrieben. Dabei unterscheidet man zwischen differentiellen  $f(\alpha)$  und integralen Reaktionsmodell  $g(\alpha)$ .

Tabelle 3 listet alle bisher bekannte Modelle sowohl in integraler  $g(\alpha)$  als auch in differenzieller Form  $f(\alpha)$  auf.

Tabelle 2 kinetische Modelle

$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Bezeichnung	Notation
$\frac{1}{2\alpha}$	$\alpha^2$	Eindimensional	D1
$-\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	Zweidimensional	D2
$\frac{3(1-\alpha)^{2/2}}{2[1-(1-\alpha)^{1/2}]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	Jander (Dreidimensional)	D3
$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/2}-1]}$	$(1-\frac{2\alpha}{3})-(1-\alpha)^{2/2}$	Ginstling-Brounstein	D4
$\frac{3(1-\alpha)^{4/2}}{2[(1-\alpha)^{-1/2}-1]}$	$[(1-\alpha)^{-1/2}-1]^2$	Zhuravlev, Lesokhin und Templeman	D5
$\frac{3(1+\alpha)^{2/2}}{2[(1+\alpha)^{1/2}-1]}$	$[(1+\alpha)^{1/2}-1]^2$	'Anti-Jander' (Dreidimensional)	D6
-	$k\ln(x) = [1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	Kröger und Ziegler	D7
$\frac{1}{(1-\alpha)^{-1/2}-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	Jander (zylindrische Diffusion)	D8
$\frac{1}{1-(1+\alpha)^{-1/2}}$	$[1-(1+\alpha)^{1/2}]^2$	'Anti-Jander' (zylindrische Diffusion)	D9
$3(1-\alpha)^{4/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	Neue Gleichung	D10
$\frac{3(\alpha-1)}{1-(1-\alpha)^{-1/2}}$	$((1-\alpha)^{-1/2}-1) + \frac{1}{3}\ln(1-\alpha)$	Neue Gleichung	D11
$\frac{3(1-\alpha)^{2/2}}{1-(1-\alpha)^{1/2}}$	$\frac{1}{5}(1-\alpha)^{-2/2} - \frac{1}{4}(1-\alpha)^{-4/2} + \frac{1}{20}$	Neue Gleichung	D12
$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/4}$	Avrami-Erofeev	A1
$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami-Erofeev	A2
$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/2}$	Avrami-Erofeev	A3
$\frac{4}{3}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/4}$	Avrami-Erofeev	A4
$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami-Erofeev	A5

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

1	$\alpha$	Nullte Ordnung	F0
$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Erste Ordnung	F1
$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{1-\alpha}$	Zweite Ordnung	F2
$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{2(\alpha-1)^2}$	Dritte Ordnung	F3
$(1-\alpha)^n$	$\frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)(\alpha-1)^{n-1}}$	n-te Ordnung ( $n > 3$ )	Fn
1	$\alpha$	1-D Fortschritt der Reaktionsgrenzfläche	R1
$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	2-D Fortschritt der Reaktionsgrenzfläche	R2
$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	3-D Fortschritt der Reaktionsgrenzfläche	R3
$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{2/3}$	Reaktionsgrenzfläche	R4
1	$\alpha$	Potenzgesetz ( $n = 1$ )	P1
$2\alpha^{2/3}$	$\alpha^{2/3}$	Potenzgesetz ( $n = 2$ )	P2
$3\alpha^{3/4}$	$\alpha^{3/4}$	Potenzgesetz ( $n = 3$ )	P3
$4\alpha^{4/5}$	$\alpha^{4/5}$	Potenzgesetz ( $n = 4$ )	P4
$\alpha$	$\ln(\alpha)$	Exponentiell	E1
$e^{(1-\alpha)}$	$e^{-(1-\alpha)} - e^{-1}$	Exponentiell	E2
$\alpha(1-\alpha)$	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$	Prout-Tompkins	B1

Die Größen  $A$ ,  $E_a$  und  $f(\alpha)$  werden als das kinetische Triplet bezeichnet. Die Bestimmung dieser Größen wird exemplarisch für die allgemeine isokinische Methode präsentiert. Dabei gilt  $T = T_0 + \beta t$ . Für das differentielle Reaktionsmodell ergibt sich darauf unter Berücksichtigung der Arrheniusgleichung

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\beta} f(\alpha)$$

Durch Umformung bekommt man die literarisierte Form

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A f(\alpha)}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  kann aus dieser Form über die Steigung der Kurve mittels linearer Regression bestimmt werden. Das bestpassendste Reaktionsmodell  $f(\alpha)$  sowie der Stoßkoeffizient  $A$  kann im weiteren Schritt über „Least square fitting“ bestimmt werden.

In der Literatur werden unterschiedliche Auswertemethoden beschrieben, welche sich durch die Linearisierungsform und Art der Daten, für welche sie anwendbar sind, unterscheiden. Prinzipiell lassen sich diese Methoden unterscheiden in isokinetische und isotherme sowie modellfreie und modellpassende Methoden. Für weitere ausführliche Informationen wird auf die Literatur verwiesen (Khawam, 2007).

## **Nicht parametrische Auswertemethode (NPK)**

Zum Bestimmen der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von Umsatz, Temperatur und Druck wurde die erweiterte NPK-Methode angewendet. (Birkelbach et al., 2019)

Die NPK-Methode wurde 1998 von Serra, Nomen and Sempere entwickelt (Serra et al., 1998). Sie basiert auf der Erkenntnis, dass die Diskretisierung der General Kinetic Equation eine Rang-1 Matrix ergibt, wenn der Druckterm vernachlässigt wird. Indem man Messdaten aus kinetischen Experimenten in einer Umsatz-Temperatur-Matrix anordnet können spezielle mathematische Methoden, wie die Singularwertzerlegung, eingesetzt werden, um den Einfluss von Umsatz und Temperatur ohne weitere Modellannahmen bestimmen zu können. Der größte Nachteil dieser Methode ist, dass es nicht möglich ist die Druckabhängigkeit der Reaktionskinetik zu bestimmen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde daher eine Erweiterung der NPK-Methode entwickelt, die es erlaubt auch die Druckabhängigkeit zu analysieren. Wie bei der ursprünglichen NPK-Methode werden Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen und gleichem Druck in einer Umsatz-Temperatur-Matrix angeordnet und die Umsatz- und Temperaturabhängigkeit bestimmt. Dann werden Messdaten bei unterschiedlichen Drücken, aber gleicher Temperatur, in einer Druck-Umsatz-Matrix angeordnet und die Druck- und Umsatzabhängigkeit bestimmt. Diese Ergebnisse können unter Berücksichtigung des Schnittvektors zusammengeführt werden um ein Reaktionskinetisches Modell in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Umsatz zu bestimmen. Diese Methode wurde in *Thermochimica Acta* publiziert: (Deutsch et al., 2017a) Das Ergebnis der NPK-Methode sind Vektoren, die die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von Druck, Temperatur und Umsatz beschreiben. Mit Model-Fitting können Modelle aus der Literatur mit den Daten verglichen werden, um so Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen zu ziehen. Da oft mehrere Modelle die Daten gut abbilden, kommen statistische Methoden zum Quantifizieren der Fit-Ergebnisse zum Einsatz.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

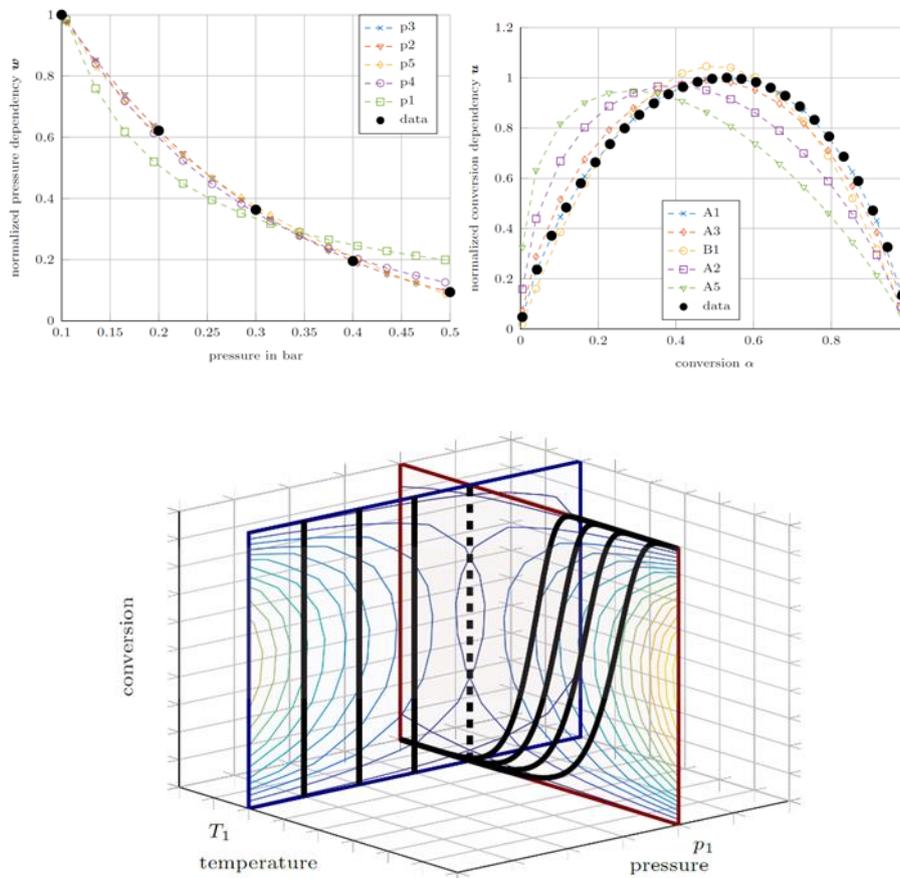


Abbildung 1: Darstellung der Druck und Umsatzabhängigkeitsmatrizen aus der NPK Analyse (oben); Darstellung der NPK Erweiterung um den Druckeinfluss (unten)

## Dekonvolution

Bei Mehrschritt- Reaktionen (z.B.  $H_3BO_3$ ) ist es notwendig für eine korrekte kinetische Analyse, die Reaktionsdaten zur kinetischen Identifikation in die ihrer Elementarreaktionen (Einzelschritte) zu zerlegen. Dazu wird eine mathematische Entfaltung (Dekonvolution) der Gesamtkurve durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass das aufgezeichnete Signal eine mathematische Faltung der Einzelschritt-Signale (z.B. bei einer Reaktion mit drei Elementarreaktionen:  $f(\alpha) = f_1(\alpha) * f_2(\alpha) * f_3(\alpha)$ ) ist. Bei der Dekonvolution wird nun versucht die Einzelreaktionen aus dem Signal der Gesamtreaktion zu errechnen.

Da es sich hierbei um eine rein mathematische Methode, wird keinerlei Rücksicht auf chemische Mechanismen genommen. Dies birgt ein Fehlerrisiko im Zusammenhang mit der kinetischen Identifikation! Für die Auswertungen wurde darum die Dekonvolution mit der Reaktionsstöchiometrie verknüpft. Damit war es möglich sicherzustellen, dass die damit erhaltenen Reaktionsverläufe den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktion gehorchen.

## 3.1.2 Methodik

Von Feststoffprobe bis zum Ergebnis wurde stets ein ähnlicher analytischer Weg beschritten. Zu Beginn erfolgte die Untersuchung zur Partikelgröße (PSD). Die Proben wurden dafür mittels Laserbeugungsanalyse untersucht. Darauffolgend wurden weitere Analysen der Oberfläche (SEM), Kristallstruktur (XRD) sowie chemisch und physikalischen Eigenschaften (Wärme- und Temperaturleitfähigkeit) durchgeführt. Den Abschluss machte die thermische Analyse mittels simultaner thermischer Analyse (STA), womit die Umsatz- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion ermöglicht dokumentiert wird. Diese Daten werden reaktionskinetischen Daten bezeichnet und sind der Ausgangspunkt für die kinetische Analyse, welche das kinetische Triplet ( $A$ ,  $E_a$  und  $f(\alpha)$ ) liefert. Exemplarisch wird dieses Vorgehen nachfolgend für die Zersetzungsreaktion der Borsäure dargestellt.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## Partikelgrößenverteilung

Beispiel Zersetzungsreaktion Borsäure (Abbildungen aus (Huber et al., 2019a))

Die Analyse mittels Mastersizer 2000 offenbarte die Partikelgröße von Borsäure und Bortrioxid. Zusätzlich wurde für Bortrioxid kein Einfluss einer Partikelzerkleinerung nach dem Einsatz einer Kugelmühle für eine Stunde festgestellt.

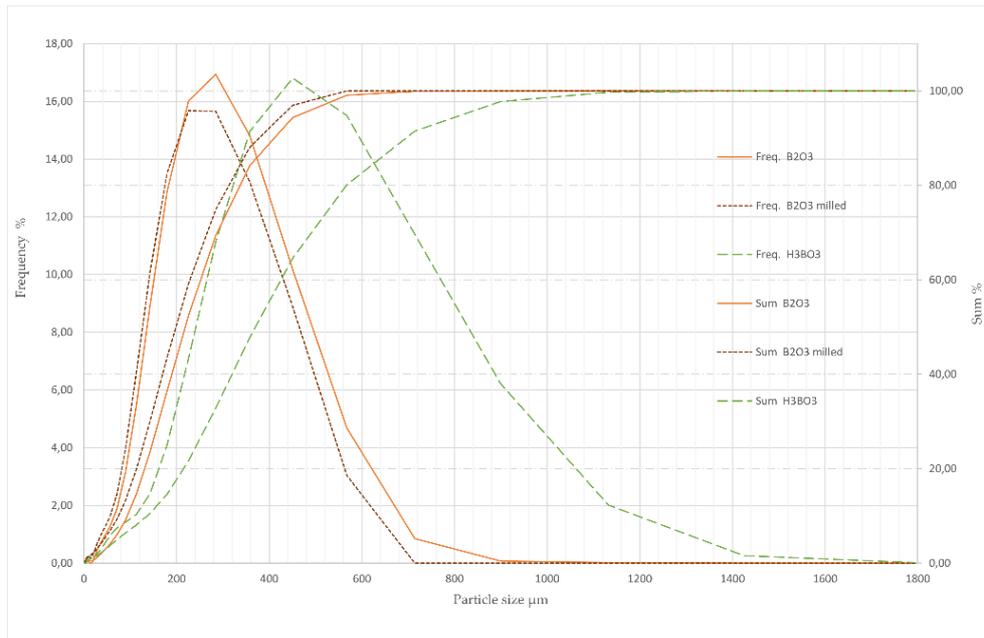


Abbildung 2: PSD Analyse der Oberfläche von Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) und Bortrioxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gemahlen und ungemahlen

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## SEM

Darstellung der Oberflächen von Borsäure, Metaborsäure und Bortrioxid. Letztere sind aufgrund ihrer Produktion amorph.

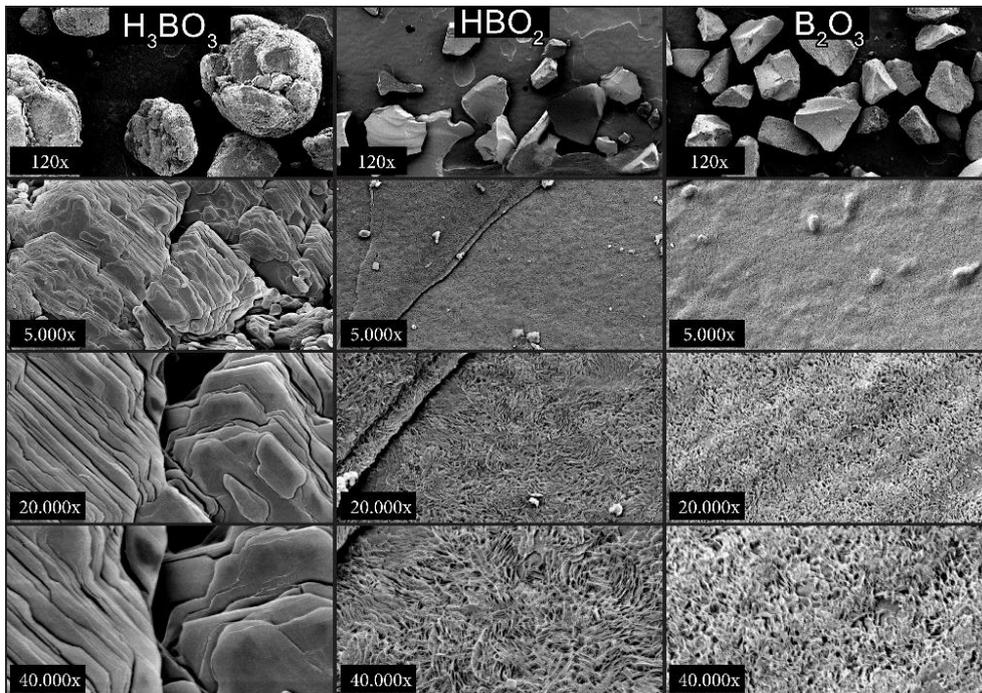


Abbildung 3: SEM Analyse der Oberfläche von Borsäure ( $H_3BO_3$ ), Metaborsäure ( $HBO_2$ ) und Bortrioxid ( $B_2O_3$ )

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## XRD

Die XRD-Analyse von Borsäure offenbarte das typische Streuungsmuster. Die Analyse von Bortrioxid zeigte wie zu erwarten eine amorphe Struktur. Dies ist der Produktion, durch Schmelzen von Borsäure bis zu Zersetzung und anschließendes Mahlen, geschuldet.

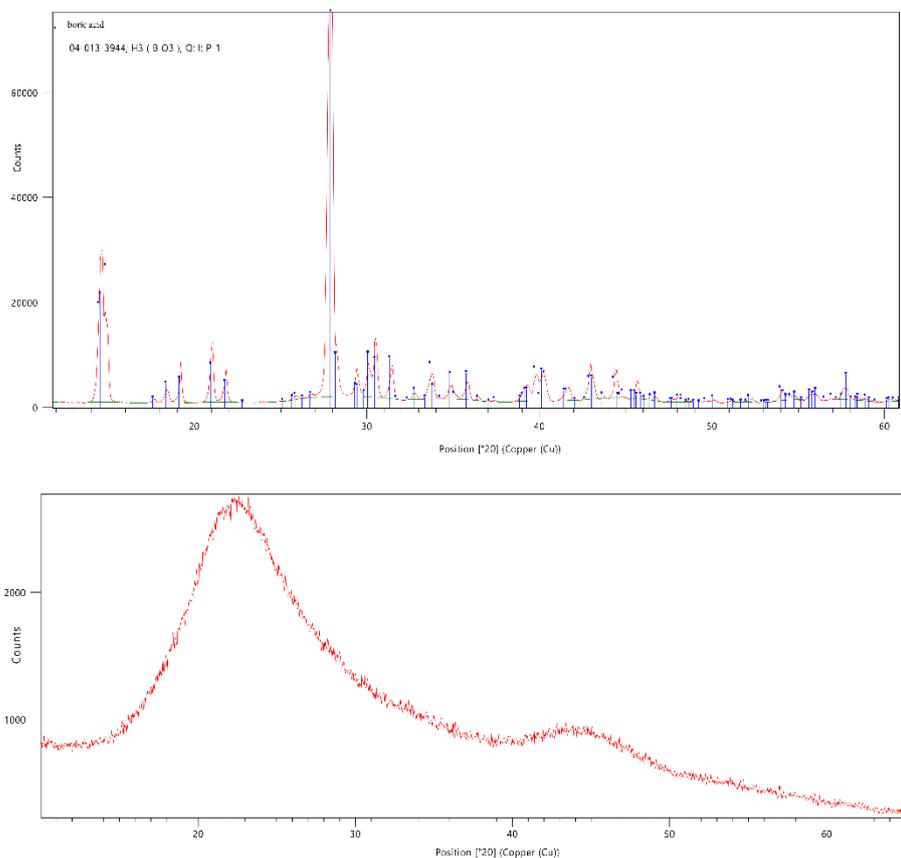


Abbildung 4: Ergebnisse der XRD- Analyse von Borsäure (oben) und Bortrioxid (unten)

## Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit der Light Flash Analyse (LFA) und Transient Heat Bridge (THB) Analyse durchgeführt. Für weitere Ergebnisse wird auf die Publikationen verwiesen:(Lager, 2017).

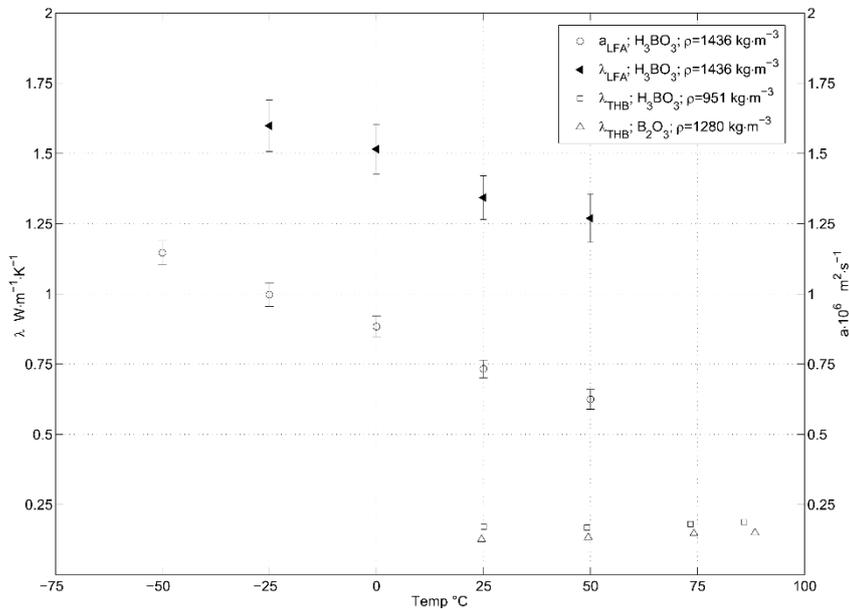


Abbildung 5: Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) und Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

## Einfluss der Probenmasse

Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang der Verschiebung der Reaktion hin zu höheren Temperaturen bei ansteigender Probenmasse nachgewiesen werden. Da für eine aussagekräftige Analyse die Ergebnisse u.a. von der Masse unabhängig sein sollen, wurde die Probenmasse für die weitergehende Analyse auf 2 mg festgesetzt.

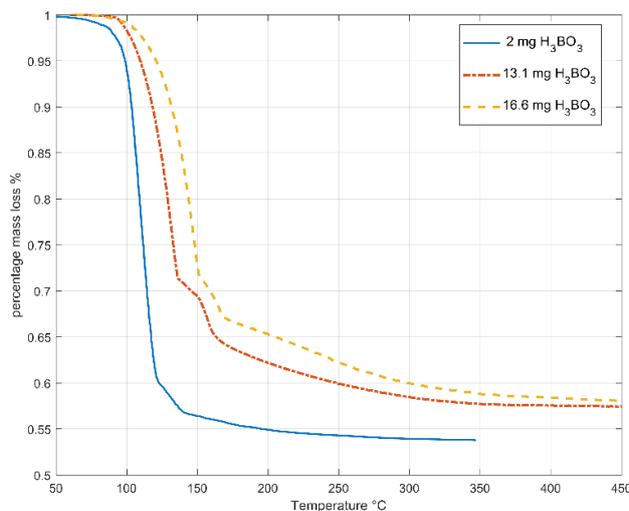


Abbildung 6. Einfluss der Probenmasse auf die Reaktion (STA)

## Thermische Analyse

Die thermische Analyse der Zersetzungsreaktion wurde für eine Probenmasse von 2 mg bei Heizraten von 2,4 und 8 °C/min durchgeführt. Für die Experimente wurde ein Spülgasstrom von 100 ml/min Stickstoff verwendet. Die Ergebnisse zeigen eine vollständige Zersetzung der Probe (Massenverlust rund 44%).

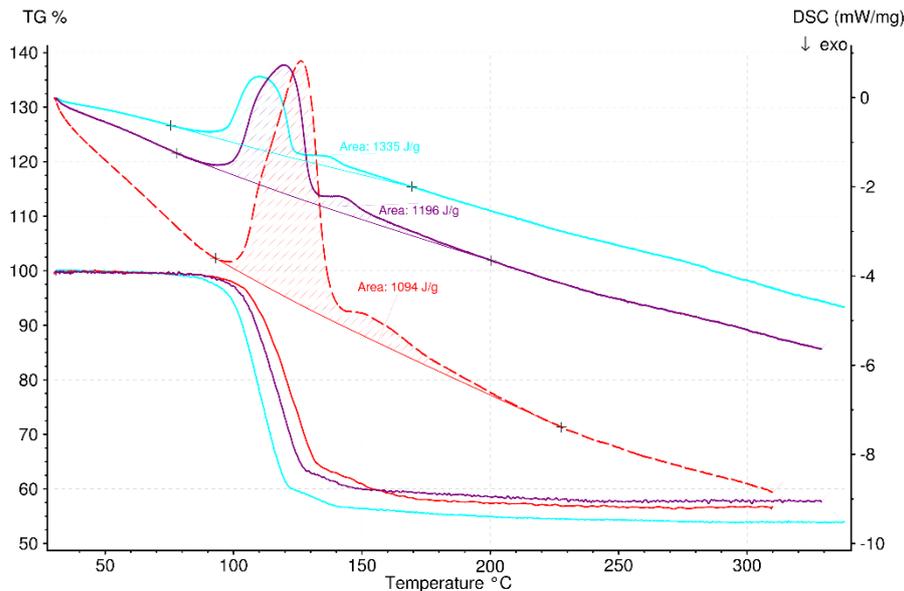


Abbildung 7: Ergebnisse der STA-Analyse

## Dekonvolution (3 Schritt-Reaktion)

Ausgehend von den Ergebnissen der thermischen Analyse wurden die Ergebnisse für jede Heizrate in drei Reaktionen entfaltet. Neben einer ausgezeichneten Korrelation ( $r < 99\%$ ) mussten die Ergebnisse auch die Verhältnisse der Reaktionsstöchiometrie aufweisen. Dadurch war dieses primär rein mathematische Vorgehen auch chemisch gerechtfertigt. Die Ergebnisse von Reaktionsschritt 1 werden hier auszugsweise präsentiert. Für die vollständigen Ergebnisse wird auf die jeweiligen Publikationen verwiesen.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

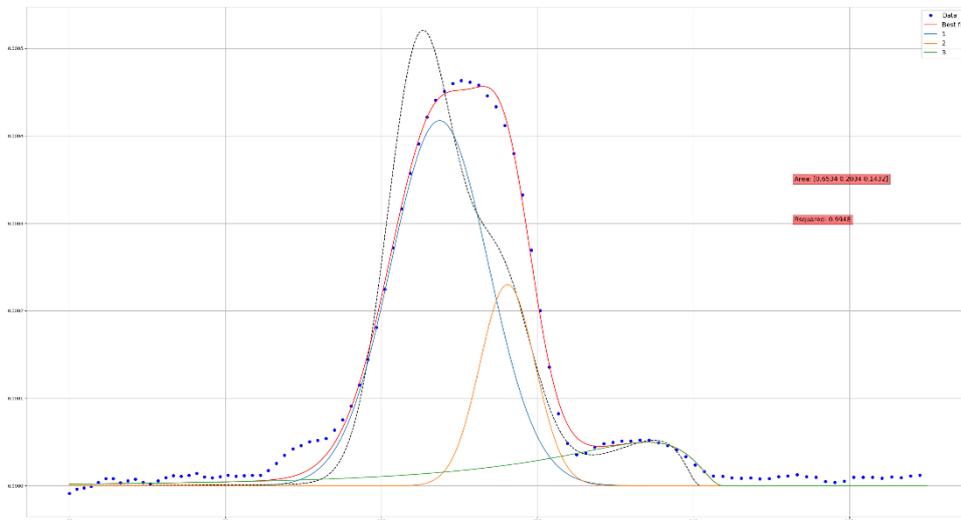


Abbildung 8: Dekonvolution (Entfaltung) der Zersetzungsreaktion von Borsäure bei einer Heizrate von 2 °C/min für drei Reaktionsschritte (blau/gelb/grün). Die schwarze Kurve zeigt den Startwert des „least square fittings“ für das Auffinden der bestpassendsten Reaktionsschritte.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## Reaktionskinetische Daten

Aus den Daten der „entfalteten“ Reaktionsverläufe wurden die reaktionskinetischen Daten eines jeden Schrittes berechnet. Im Rahmen dieses Berichts werden hier nur auszugsweise die Ergebnisse für Reaktionsschritt 1 präsentiert. Für die vollständigen Ergebnisse wird auf die jeweiligen Publikationen verwiesen.

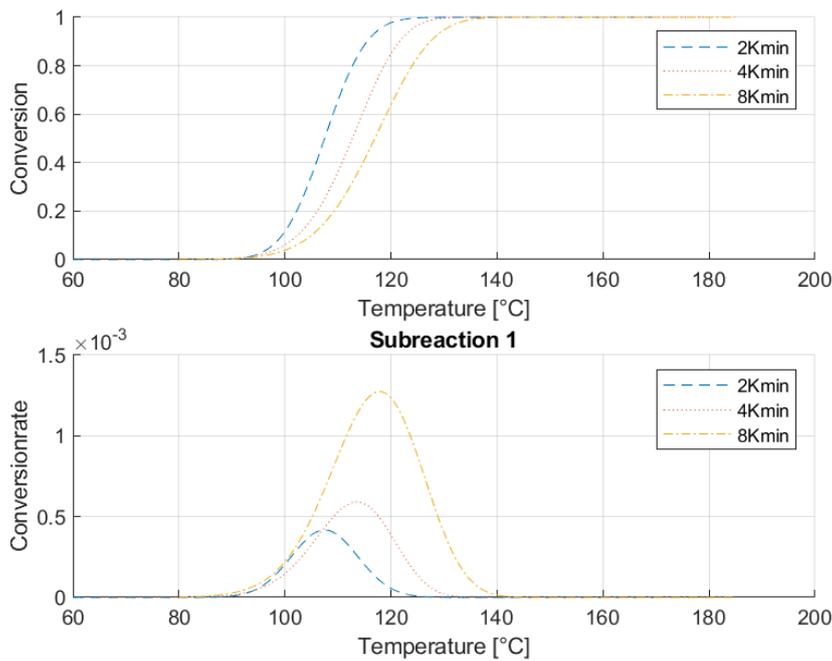


Abbildung 9: reaktionskinetische Daten des ersten Reaktionsschrittes

## Kinetische Auswertung (kinetisches Triplet)

Die Auswertung mittels NPK Methode zeigte, dass die Reaktion gut zur einem Reaktionsordnungsmodell bzw. Diffusionsmodell passt. Die Unsicherheiten am Start der Reaktion sind der verwendeten linearen Baseline geschuldet. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird durch die Arrheniusfunktion ebenfalls gut beschrieben.

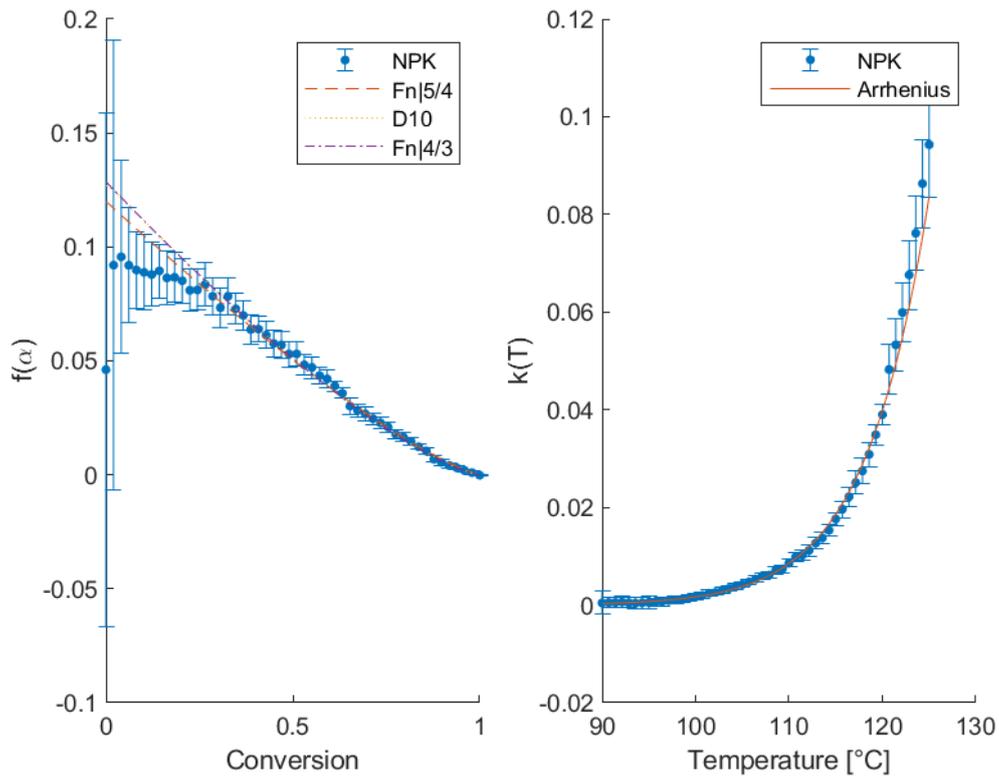


Abbildung 10: Umsatz- und Temperaturabhängigkeit des ersten Reaktionsschrittes

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## 3.1.3 Ergebnisse kompakt

Tabelle 3 Kinetische Daten der untersuchten Materialien

Reaktion	Reaktions- schritte	Modell	A [1/s]	Ea [kJ/mol]	Publikationen
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <-> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Step1	Fn 5/4	2.3E+23	193.3	(Huber et al., 2019a)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Step2	A2	1.4E+12	117.6	(Huber et al., 2019b)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Step3	D2	1 E+15	149.6	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Untersuchung mikroskopisch nicht möglich. Stattdessen makroskopische Untersuchungen im AP4			
Ca(OH) <sub>2</sub> <-> CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	R2	5,3E-2	83,36	
	CaO	R2	2,1E-3	75,84	
CoO <-> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoO <sup>1</sup>	A4	3.9E-06	79,36	(Müller et al., 2017, Knoll et al., 2017a)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	A1	9.3E-01	54,57	
CuO <-> Cu <sub>2</sub> O	CuO <sup>2</sup>	A2	8.34E+10	295,07	(Deutsch et al., 2017b)
	Cu <sub>2</sub> O	A5	5 E+9	233	
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O <-> CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	R4	2,37·10 <sup>05</sup>	64	(Knoll et al., 2017b)
	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	B1	2,5·10 <sup>7</sup>	64	
Mg(OH) <sub>2</sub> <-> MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	A1	1,2	38,43	(Gravogl et al., 2018, Müller et al., 2018)
	MgO	Nicht auswertbar			
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O <-> MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Nicht reversibel -> ausgeschieden			
	MgSO <sub>4</sub>				
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O <-> FeSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Nicht reversibel -> ausgeschieden			
	FeSO <sub>4</sub>				
PbO <sub>2</sub> <-> PbO	PbO <sub>2</sub>	Nicht reversibel -> ausgeschieden			(Müller et al., 2017)
	PbO				

<sup>1</sup> Wird in SolidHeat Pressure unter Druckeinfluss ausgewertet

<sup>2</sup> Wird in SolidHeat Pressure unter Druckeinfluss ausgewertet

## 3.2 Optimierung der Speichermaterialien

### 3.2.1 Neues Verfahren zur Regenerierung des MgO in flüssigem Wasser

Bei vorangegangenen Versuchen wurde beobachtet, dass die Reaktivität von MgO bei der Hydratisierung schon nach wenigen Zyklen stark abnimmt. Die ursprüngliche Reaktivität konnte wiederhergestellt werden, indem das MgO in flüssigem Wasser eingelegt wurde. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieses Projektes eingehend untersucht.

Basierend auf dem umsetzungserhöhenden Effekt der Rehydratisierung von kalziniertem Material in flüssigem Wasser wurde sowohl eine Probe von verbrauchtem MgO aus  $Mg(OH)_2$  als auch eine Probe von  $MgCO_3$  nach dem 5. Rehydratisierungszyklus ein weiteres Mal calciniert und anschließend für 24 Stunden in flüssigem Wasser rehydratisiert. Zu diesem Zeitpunkt zeigte die P-XRD-Analyse für beide Proben eine vollständige Umwandlung in  $Mg(OH)_2$ . Beide  $Mg(OH)_2$ -Proben wurden nun weiteren 5 Rehydratisierungs- / Calciniierungszyklen in der P-XRD unterzogen, gefolgt von einer weiteren Regeneration in flüssigem Wasser und weiteren 5 Rehydratisierungs- / Calciniierungszyklen in der P-XRD. Die Umwandlungsraten für 15 aufeinanderfolgende Zyklen, einschließlich zwei Regenerationsstufen nach 5 Zyklen, sind in Abbildung 19 dargestellt.

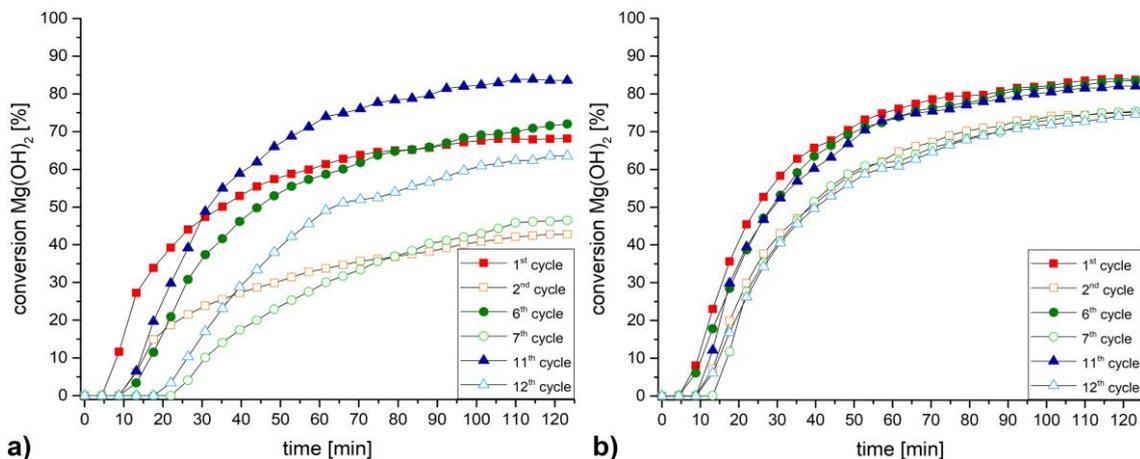


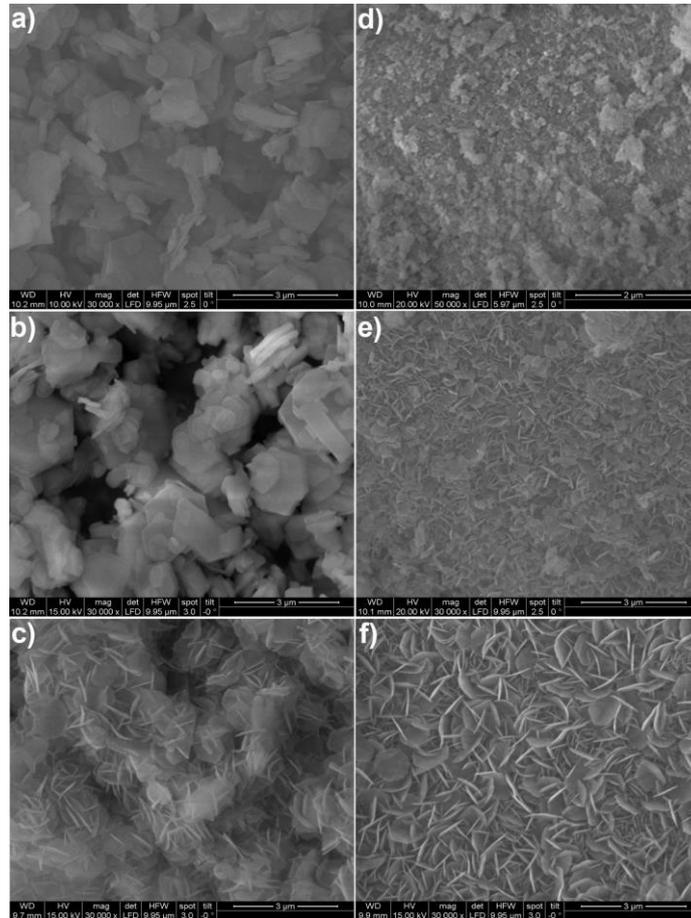
Abbildung 11: Ausgewählte Umwandlungsraten aus einer Serie von 15 aufeinander folgenden Kalzinierungs- / Hydratationszyklen, einschließlich zwei Regenerationsstufen in flüssigem Wasser nach dem 5. und 10. Zyklus. (a) aus  $Mg(OH)_2$  stammendes MgO nach der Regeneration (b) aus  $MgCO_3$  stammendes MgO nach der Regeneration

Im Fall von MgO, das aus  $Mg(OH)_2$  stammt, wie in 8a gezeigt, war die Umwandlungsrate nach der ersten Regenerierung (Zyklus 6) im Vergleich zum ersten Zyklus etwas erhöht. Dieser Effekt war nach der zweiten Regeneration (Zyklus 10) noch ausgeprägter, was eine noch weiter erhöhte Reaktivität zeigte. Trotzdem wurde die im zweiten Zyklus nachgewiesene Erschöpfung auch nach den zweiten Zyklen nach der Regeneration beibehalten, wie für die Zyklen 6 und 12 beobachtet wurde. Diese Ergebnisse konnten bei verschiedenen Chargen reproduziert werden.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Bei MgO aus MgCO<sub>3</sub> wurde ein anderer, aber noch vielversprechenderer Effekt beobachtet: Das verbrauchte Material konnte vollständig regeneriert werden, um die im ersten Zyklus beobachtete Reaktivität zu reproduzieren. Sogar der zweite Zyklus nach jedem Regenerationsprozess (Zyklus 7 und 12) war vergleichbar mit dem „ersten“ zweiten Zyklus. Auch in diesem Fall war der Effekt bei verschiedenen Chargen reproduzierbar.



*Abbildung 12: SEM-Aufnahmen verschiedener Zwischenprodukte während der Kalzinierung / Rehydratisierung / Regeneration von Mg(OH)<sub>2</sub>- (links) und MgCO<sub>3</sub>-Ursprungs-MgO (rechts) Mg(OH)<sub>2</sub>; mit Ursprung in MgO (b) Mg(OH)<sub>2</sub>; mit Ursprung in MgO nach 5 Rehydratisierungs-/ Kalzinierungszyklen (c) Material des Bildes b nach 24-stündiger Regeneration in flüssigem Wasser (d) mit MgCO<sub>3</sub>; (e) MgCO<sub>3</sub>-erzeugendes MgO nach 5 Rehydratisierungs-/ Kalzinierungszyklen (f) Bildmaterial e nach 24-stündiger Regeneration in flüssigem Wasser*

Um die physikalischen Prozesse während der Regeneration besser zu verstehen, wurden SEM-Bilder von Material während mehrerer Regenerierungs- und Zyklusstufen verglichen. Trotz Unterschieden in der ursprünglichen Teilchenmorphologie (Abbildung 12a und 12d) zeigt MgO, das von Mg(OH)<sub>2</sub> oder MgCO<sub>3</sub> stammt, eine ähnliche Entwicklung der Reaktivität während wiederholter Kalzinierungs- / Rehydratisierungszyklen. Nach fünf aufeinanderfolgenden Zyklen, die zu einer Alterung des Materials mit verminderter Rehydratisierungsreaktivität führen, scheint die Partikelmorphologie von Mg(OH)<sub>2</sub>-abgeleitetem MgO (Abbildung 12b) nahezu unbeeinflusst zu bleiben. Im Gegensatz dazu wird bei von MgCO<sub>3</sub> stammendem Material die Bildung größerer kugelförmiger Aggregate beobachtet (12e). Nach

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

der Regeneration für 24 Stunden in flüssigem Wasser zeigen beide Materialien eine lamellare, plättchenförmige Morphologie ohne die charakteristische hexagonale Brucitpartikelform (12c und 12f).

In verschiedenen wiederholten Experimenten wurde der beschriebene Regenerationsprozess für verbrauchtes MgO als reproduzierbar befunden - einerseits für das Material des gleichen Ursprungs, andererseits für Materialien unterschiedlicher Herkunft. Wir schlagen vor, dass während des Regenerationsprozesses aufgrund der vergleichsweise langen Reaktionszeit und des großen Wasserüberschusses eine vollständige Umwandlung in  $Mg(OH)_2$  sowie eine Regeneration der Teilchenmorphologie auftritt. Beide Effekte ergänzen sich und stellen die ursprüngliche Reaktivität des Materials wieder her.

Die Möglichkeit einer Regenerierung von verbrauchtem Material ist für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines TCES-Material- und Energiespeicherprozesses von größter Bedeutung, da durch die Verlängerung der Lebensdauer die Materialinvestitionskosten minimiert werden. Durch die Implementierung eines kontinuierlichen Regenerationsschritts in den Prozess, der nach jedem Entlade- / Ladezyklus eine definierte Materialmenge regeneriert, würde außerdem eine dauerhaft hohe Aktivität des TCES-Materials sichergestellt, die Effizienzverluste durch Alterung umgeht.

## 3.2.2 Reaktion von Ammoniak mit $CuSO_4$ auf Zeolith

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Kupfersulfat - obwohl hauptsächlich in wässrigen Lösungen - ist eine bekannte, farbenfrohe Reaktion zur Demonstration der einfachen Koordinationschemie in Laboratorien. Selbst beim Mischen der wässrigen Lösungen von Ammoniak und Kupfersulfat wird eine Erhöhung der Reaktionstemperatur beobachtet.

Für die Gas-Feststoff-Reaktion zwischen Ammoniak und Kupfersulfat oder Kupferchlorid wurden durch Differentialthermoanalyse Energiedichten von  $1,77 \text{ MJ kg}^{-1}$  und  $2,20 \text{ MJ kg}^{-1}$  erhalten. Diese Werte sind mit dem Benchmark von Metalloxid-Redoxreaktionen vergleichbar und weisen die höchsten Energiedichten unter den verschiedenen TCES-Materialien auf. Noch wichtiger für ein mögliches TCES-Material war die vollständige Umkehrbarkeit der  $NH_3$ -Koordination nachgewiesen durch die Thermogravimetrie. Durch Erhitzen der gebildeten Ammin Komplexe auf  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  werden die ursprünglichen Kupfersalze wiederhergestellt.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

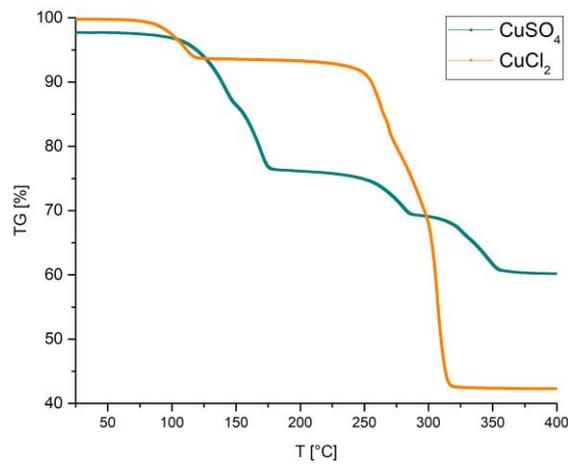


Abbildung 13 Thermogravimetrische Zersetzung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Aufgrund der Zersetzung der Amminkomplexe wurde ihre Zusammensetzung als  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  bestimmt, so dass  $\text{CuSO}_4$  mit 4 Äquivalenten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  mit 6 Äquivalenten  $\text{NH}_3$  reagierte.

Der für die Gas-Feststoff-Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$  und den wasserfreien Kupfersalzen im Labormaßstab ausgewählte Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

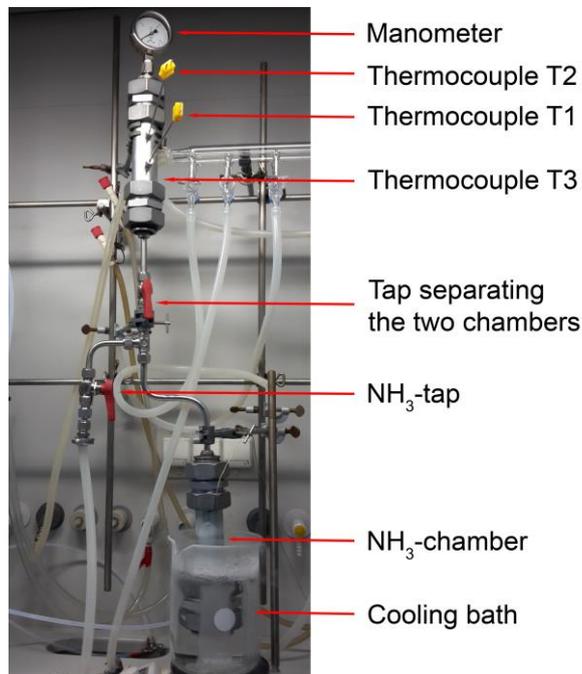


Abbildung 14 Reaktor im Labormaßstab für die Gas-Feststoff-Reaktion zwischen Ammoniak und Kupfersalzen in einem geschlossenen System

In Abbildung 15 sind die Temperaturdiagramme für die Bildung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (Abbildung 15a) und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (Abbildung 15b) angegeben.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

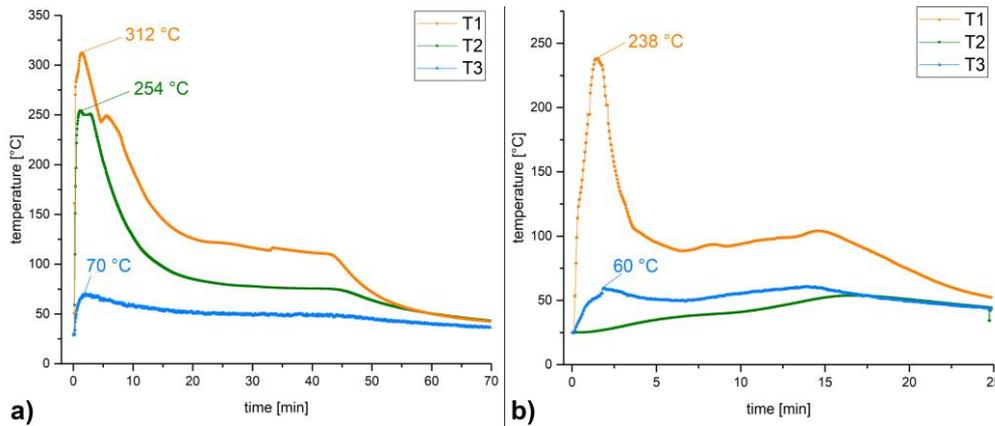


Abbildung 15 Temperaturdiagramme zur Bildung von a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  und b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  im Reaktor

Bei beiden Versuchen wird mit dem Öffnen des Hahns zwischen den beiden Kammern ein extrem schneller Anstieg der Innentemperatur beobachtet. Bei Kupfersulfat wird die Spitzentemperatur von 312 °C nach 80 Sekunden erreicht, nach 10 Sekunden überschreitet T1 bereits 160 °C. Im Fall von  $\text{CuCl}_2$  wurde nach 90 Sekunden eine Spitzentemperatur von 238 °C erreicht.

Beide Experimente sind sehr ermutigend, da extrem schnelle Reaktionen mit gleichzeitig hohen Temperaturunterschieden für thermochemische Energiespeichermaterialien besonders selten sind. Nichtsdestotrotz kann das Festbett mit den reinen Metallsalzen in der Reaktionskammer nicht als ideal angesehen werden, da aufgrund der extremen Volumenarbeit während der Reaktion ein Verdichtungs-/Sinterprozess des Materials auftritt, das die Permeabilität des Festbetts verschlechtert und die Vollständigkeit der Reaktion behindert. Im Falle von  $\text{CuSO}_4$  hatte sich nach der Reaktion aus dem ehemaligen losen Pulver ein fester Block gebildet, der mechanisch aus der Reaktionskammer entfernt werden musste. Darüber hinaus war die Vollständigkeit der Reaktion von unten nach oben im Schüttbett merklich beeinträchtigt: Während sich unten dunkelblaues  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  bildete, war an der Oberseite nur leicht bläulich-weißes Material zu beobachten. Die Knicke und plötzlichen Erhöhungen des Temperaturprofils werden der Volumenarbeit des Materials und der variierenden Permeabilität des kontinuierlich expandierenden Packbettes zugeschrieben.

Im Fall von  $\text{CuCl}_2$  wurde der Schmelzpunkt von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  bei der beobachteten Peaktemperatur von 238 °C nicht überschritten, allerdings entstand im Reaktor aufgrund der partiellen Überhitzung nahe dem Boden der Reaktionskammer eine dunkle schwarz-bläuliche Schmelze als Rückstand. Da das Thermoelement T1 über dieser Schmelze lag, war die beobachtete Peaktemperatur niedriger als bei  $\text{CuSO}_4$  (siehe Abbildung 25). Zusätzlich reagierten fast 2/3 des Reaktorinhalts nicht, da das  $\text{NH}_3$  die Salz-Ammoniakatmosphäre nicht passieren konnte. Daher wies auch das Thermoelement T2 nur sehr niedrige Temperaturen auf und die Temperatur im Reaktor war innerhalb von 25 Minuten deutlich gesunken.

Die langsame Abnahme des Temperaturprofils, die über einen längeren Zeitraum Temperaturen über 100 °C beibehält, gefolgt von einer plötzlichen Abnahme der Temperatur wird durch die schrittweise Reaktion der Kupfersalze mit Ammoniak verursacht. Wie aus der thermogravimetrischen Zersetzung in Abbildung 17 ersichtlich, werden für die aufeinanderfolgende Zugabe oder Entfernung jedes der  $\text{NH}_3$ -

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Liganden unterschiedliche Gleichgewichts- / Zersetzungstemperaturen gefunden. Daher ist die Reaktionstemperatur mit dem anfänglichen Temperaturanstieg zu hoch, um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen. Bei niedrigeren Temperaturen wird die weitere Koordination von  $\text{NH}_3$  ermöglicht, wobei immer noch beträchtliche Wärme freigesetzt wird und die Temperatur nahezu konstant bleibt, wenn der Reaktant nicht verbraucht wird.

Die extreme Volumenarbeit bei der Koordination von  $\text{NH}_3$  an beide Kupfersalze wird deutlich, wenn man die kristallographischen Parameter für die vier verschiedenen Materialien vergleicht. Bezogen auf Einheitszellenvolumina wird für  $\text{CuSO}_4$  ein 3,4-faches, für  $\text{CuCl}_2$  eine 3,9-fache Volumenausdehnung während der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  erhalten. Um die Ausdehnung des Materials zu umgehen oder zumindest zu vermindern, was beträchtliche Probleme im größeren (oder anwendungstechnischen) Maßstab verursacht, wurde die Imprägnierung von Zeolith 13X mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CuCl}_2$  ausgewählt um eine bessere Permeabilität des Festbettes und Temperaturfreisetzung während der Reaktion zu ermöglichen. Die mit  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{CuCl}_2$  geladenen Zeolithproben (13X- $\text{SO}_4$  und 13X-Cl) hatten nach dem Trocknen im Ofen eine grünlich-braune Farbe (siehe Abbildung 16).

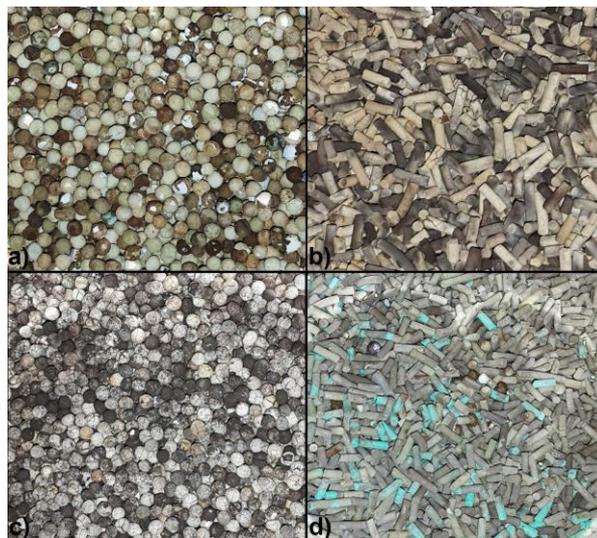


Abbildung 16 Bilder von kupferimprägniertem Zeolith 13X a) 13X- $\text{SO}_4$  b) 13X-Cl, c) 13X- $\text{SO}_4$  nach Umsetzung mit  $\text{NH}_3$ , c) 13X- $\text{Cl}_2$  nach Umsetzung mit  $\text{NH}_3$

Die bessere Handhabung und begrenzte Volumenausdehnung geht im Vergleich zu den reinen Salzen mit einem viel niedrigeren Kupfergehalt einher, was einen niedrigeren Energiegehalt und somit eine verringerte Reaktionstemperatur bedeutet. Durch den Matrixträger wird auch die Wärmeübertragung beeinflusst. Daher wurden extern kupferbeschichtete Proben hergestellt, indem die äußere Kupfersalzschrift auf dem Zeolithen durch Hydrazinhydrat reduziert wurde, wodurch die Wärmeleitfähigkeit des Materials verbessert werden sollte.

Um die Leistung der verschiedenen Kupfersalze im Reaktor zu vergleichen, wurde der gleiche Ansatz gewählt wie für die reinen Kupfersalze. In Abbildung 17 sind die Temperaturdiagramme der Experimente unter Verwendung von 13X- $\text{SO}_4$  (28a) und 13X-Cl (28b) und ihre teilweise reduzierten Äquivalente 13X- $\text{SO}_4$ -Cu (28c) und 13X-Cl-Cu (28d) gezeigt.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

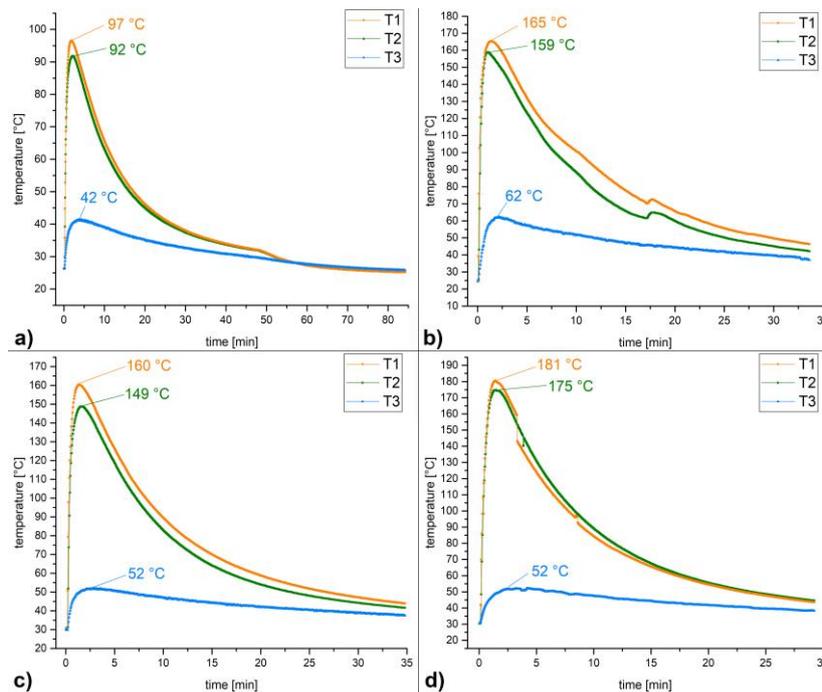


Abbildung 17 Temperaturdiagramme für die Reaktion von NH<sub>3</sub> mit a) 13X-SO<sub>4</sub> b) 13X-Cl c) 13X-SO<sub>4</sub>\_Cu d) 13X-Cl\_Cu im Reaktor

Der zuvor beobachtete Temperaturanstieg nach dem Öffnen des Ventils zwischen den beiden Kammern wurde auch in den vorliegenden Experimenten festgestellt, wobei in allen Fällen die maximale Temperatur innerhalb von 90 Sekunden erreicht wurde. Diese Feststellung ist vielversprechend und weist darauf hin, dass die Kupfersalze zwar durch Beladung der Matrix stark „verdünnt“ wurden, ihre Leistung jedoch für ein TCES-Material immer noch hervorragend ist. Bei diesen Versuchen wurde auch die Temperaturdifferenz zwischen T1 und T2 verringert, da eine deutlich bessere Permeabilität des Festbettes erzielt wurde. Es sollte betont werden, dass aufgrund der Partikelform des Zeolithen der Kontakt zwischen Thermoelement und Material weniger effizient war als in den vorherigen Experimenten. In dieser Hinsicht erwies sich die teilweise Reduktion der Kupfersalze auf der Zeolithmatrix, die zu einer besseren Wärmeleitfähigkeit führte, als ziemlich effizient, da in den Experimenten mit 13X-SO<sub>4</sub>\_Cu (28c) und 13X-Cl\_Cu (28d) deutlich höhere Spitzentemperaturen auftraten. Insbesondere im Fall von 13X-SO<sub>4</sub>\_Cu (28c) erhöhte der Einfluss der äußeren Cu-Beschichtung die gemessene Temperatur um etwa 60 °C. Die Diskontinuitäten in den Temperaturkurven von 13X-Cl und 13X-Cl\_Cu werden auf leichte Bewegungen des Festbettes zurückgeführt, die den Kontakt zwischen Thermoelement und Zeolithpartikeln beeinflussen.

Die Verwendung von Kupfersalze auf der Zeolithmatrix in den Reaktorexperimenten erwies sich als sehr vielversprechend, da der schnelle Temperaturanstieg und die besonders hohe Peaktemperatur beibehalten wurden, während gleichzeitig die Volumenexpansion des Materials während der Reaktion vermieden wurde.

## 3.3 Thermophysikalische Analyse der Speichermaterialien

### 3.3.1 Methodische Vorgehensweise:

Angewendet wurden: Simultane Thermische Analyse (STA) <sup>/3/</sup> zur Analyse von Zersetzung und Feuchteaufnahme von Speichermaterialien sowie zur Identifikation reaktionsfreier Temperaturintervalle (Grundvoraussetzung für weiterführende Messtechniken zur Bestimmung thermophysikalischer Stoffdaten), Differenzielle Wärmestrom Kalorimetrie – Differential Scanning Calorimetry (DSC) <sup>/4/</sup> zur Bestimmung der Wärmetönung speicherrelevanter Prozesse und zur Bestimmung der spezifischen Wärme  $c_p(T)$ , Laser Flash <sup>/5/</sup> Messungen zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit  $a(T)$  sowie der daraus ableitbaren Auswertung zu  $\lambda(T)$  nach  $\lambda(T) = c_p(T) \cdot a(T) \cdot \rho(T)$ . Weiters: direkte Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit – insbesondere an Schüttungen: Transient Hot Bridge (THB) <sup>/6/</sup> und Heat Flow Meter (HFM) <sup>/7/</sup>. Aus der Methodenanwendung an dem bekannten Stoffsystem  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde das grundlegende Messprozedere für nachfolgenden Untersuchungen zur thermischer Analyse an einer Vielzahl von Kandidatmaterialien erarbeitet. Die präparativen Schwierigkeiten bei LFA Messungen an Pulvern (mechanische Stabilität freitragender Presslinge, Unwägbarkeiten bez. des Kompaktierungsgrades und bez. der thermischen Ankopplung beim Einsatz des LFA Druckprobenhalters zwischen Probe und Abdeckplatten) motivierten verstärkt den Einsatz der genannten direkter Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen. Systematische Untersuchungen an drei unterschiedlichen Fraktionen von Referenz Schüttungen aus YSZ (Yttrium Stabilisiertes Zirkonoxid) ergaben eine Bewertungsgrundlage für Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Pulvern, und bestätigten die Methodenentscheidung zu Gunsten von THB und HFM.

### 3.3.2 Kalibriererfordernisse bei kalorimetrischen Untersuchungen:

Eine aussagefähige kalorimetrische Messung erfordert zumindest zwei Kalibrierungen: eine Temperaturkalibrierung zur Absicherung der Rückführbarkeit der Temperaturenaussage der beobachteten Effekte, und eine Empfindlichkeitskalibrierung zur Quantifizierung des Energieumsatzes beobachteter Effekte aus den elektrischen Messgrößen des Gerätesensors. Die Temperaturkalibrierung erfolgt durch die Bestimmung des Schmelz-Onsets von zertifizierten Reinsubstanzen, die Empfindlichkeitskalibrierung kann aus der Bestimmung der Peakfläche des jeweiligen Schmelzvorganges dieser zertifizierten Reinsubstanzen, und ihrer Zuordnung zu bekannten Schmelzwärmen ermittelt werden. Dieser experimentelle Zugang wird insbesondere für die Analyse von Prozessen vergleichbar hohen Energieumsatzes angewendet. Ein zweiter experimenteller Zugang leitet die Empfindlichkeit des Sensors aus der Auswertung von DSC Messdaten eines zertifizierten Referenzmaterials (typischer Weise Saphir)

---

<sup>3</sup> Wolfgang F. Hemminger, Heiko Karl Camenga. „Methoden der Thermischen Analyse“. Anleitungen für die chemische Laborpraxis, Vol.24. Springer Berlin (1989). ISBN: 3-540-15049-8

<sup>4</sup> G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. „Differential Scanning Calorimetry“. 2nd revised and enlarged edition. Springer Berlin & Heidelberg (2003). ISBN: 978-3-662-06710-9

<sup>5</sup> W.J. Parker. „Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity“. J. App.Phys. 32 Vol. 9 (1961), pp 1679-1684

<sup>6</sup> U. Hammerschmidt, V. Meier. „New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat“. Int. J. Thermophysics 27 (3, 2006), pp 840-865. ISSN 0195-928X

<sup>7</sup> W. Hohenauer, Thermophysical Characterisation Methods and Uncertainty Considerations \_ (v3.4\_2019-02-05), AIT (2019)

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

zur Spezifischen Wärme ab. Die auftretenden Wärmeströme sind um einige Größenordnungen geringer, als jene von strukturellen und/oder chemischen Umwandlungsprozessen. Diese Art der Empfindlichkeitskalibrierung ist zur Quantifizierung thermischer Effekte mit geringen Wärmeströmen geeignet. Vereinfachte theoretische Modelle – und die sich darauf gründende Messpraxis sehen beide Kalibriermethoden gleichwertig. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die beiden Zugänge zur Empfindlichkeitskalibrierung zu unterschiedlichen Sensorempfindlichkeiten führen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**<sup>8</sup>). Die Wärmestromkalibrierung führt zu ca. 10% höheren Sensorempfindlichkeiten, als die Kalibrierung über die Schmelzwärmen. In Bezug auf geeignete Referenzsubstanzen zur Temperaturkalibrierung zeigt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, dass Wismut dafür nicht herangezogen werden sollte.

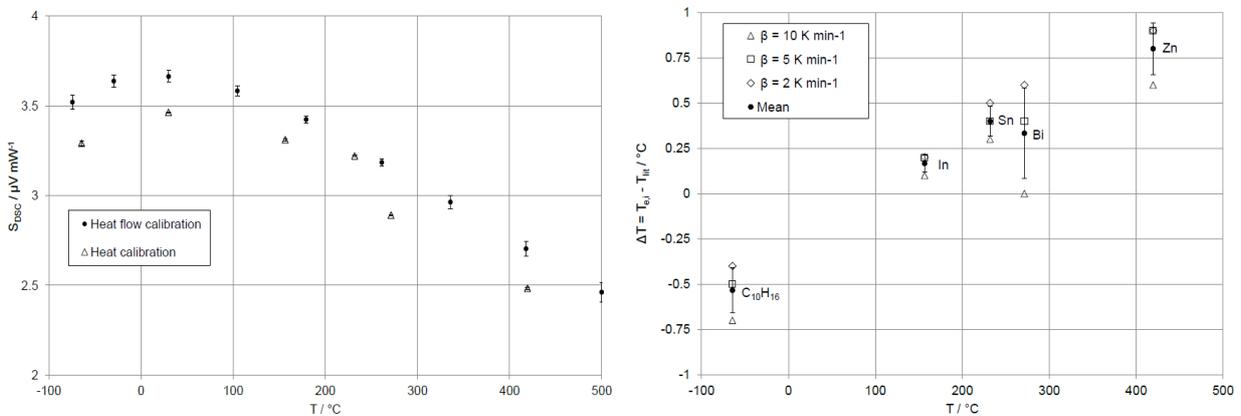


Abbildung 18: Links: Empfindlichkeitskalibrierungen nach dem Wärmestrom Prinzip (Sa-Kalibrierung) und aus der Peakflächenanalyse von Schmelzprozessen von zertifizierten Reinsubstanzen: Adamantan  $C_{10}H_{16}$ , Indium, Zinn, Wismut, und Zink. Rechts: Bewertung dieser Reinsubstanzen für die Temperaturkalibrierung (aus <sup>8</sup>).

### 3.3.3 Thermische Analyse von PCM

Der Einfluss der Heizrate auf das transiente Schmelzverhalten eines PCM (Phasenwechsel Material) ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (links) an dem Paraffinwachs Rubitherm RT70HC gezeigt. Analog ist sind auch die Erstarrungstransienten abhängig von der jeweiligen Kühlrate. Die Gesamtsicht von Schmelz- und Erstarrungsverhalten zeigt das rechte Bild in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**. Die Temperaturlücke zwischen Schmelz- und Erstarrungsbereich ist auf das Unterkühlen der Schmelzen rückführbar, und definiert die Erstarrungshysterese.

<sup>8</sup> D. Lager. „Evaluation of Thermophysical Properties for Thermal Energy Storage Materials – Determining Factors, Prospects and Limitations“. Dissertation TZU-Wien (2017)

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

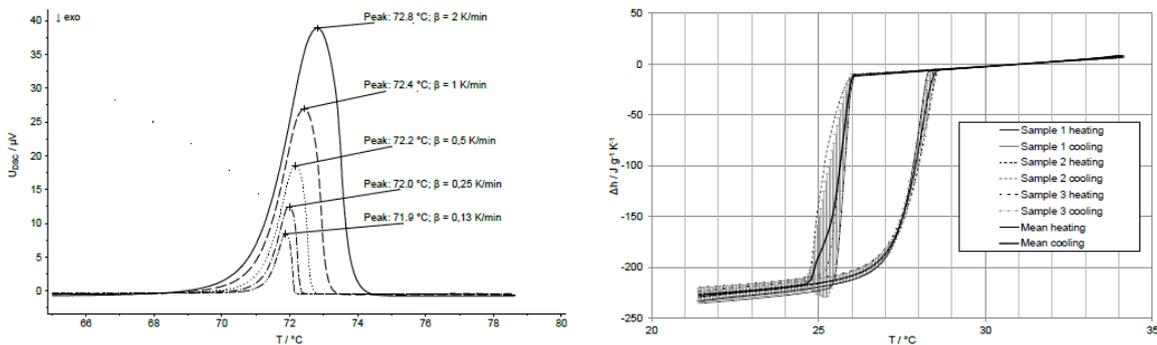


Abbildung 19 Schmelz- und Erstarrungsverhalten von Paraffinwachs Rubitherm RT70HC bei unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten (aus /8/).

Schmelz- und Erstarrungstransienten bilden sich auch in den zugeordneten Kalorimeternachweisen ab. Schmelz- und Erstarrungswärmen sind in erster Näherung invariant gegenüber Heiz- und Kühlraten. Die effektbedingten Nachweishöhen korrelieren jedoch streng mit den Heiz- und Kühlraten, und sind durch ein geeignetes Experimentdesign – bezogen auf die jeweilige Fragestellung (Fokus auf das (latente) Umwandelungsgeschehen, vers. Fokus auf das (sensible) Erwärmungsgeschehen) sichtbar zu machen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Stoffwertanalysen wird hier das Schmelzverhalten eines Oktadekan Paraffinwachses gezeigt. Da davon auszugehen ist, dass das Gleichgewicht des Phasengemenges temperaturabhängig ist, wird in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** die anscheinende spezifische Wärme – die Überlagerung jenes Wärmeanteiles, der streng temperaturverändernd wirkt, mit jenem Wärmeanteil, der den sich verändernden Phasenanteilen zuzuordnen ist – gezeigt. Die heizratenbedingt unterschiedlichen Effekthöhen, und die zugeordneten, unterschiedlich mächtigen Schmelzintervalle sind deutlich erkennbar. Die Wechselwirkung von Heizrate und Sensorempfindlichkeit auf die Effekthöhe wurde bereits angesprochen. Der Einfluss der Heizrate auf die detektierte Intervallbreite des Umwandelungsgeschehens ist auf die Superposition von thermischem Transport in die Probe, mit dem tatsächlichen Schmelzbereich des Phasengemenges zurückzuführen.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

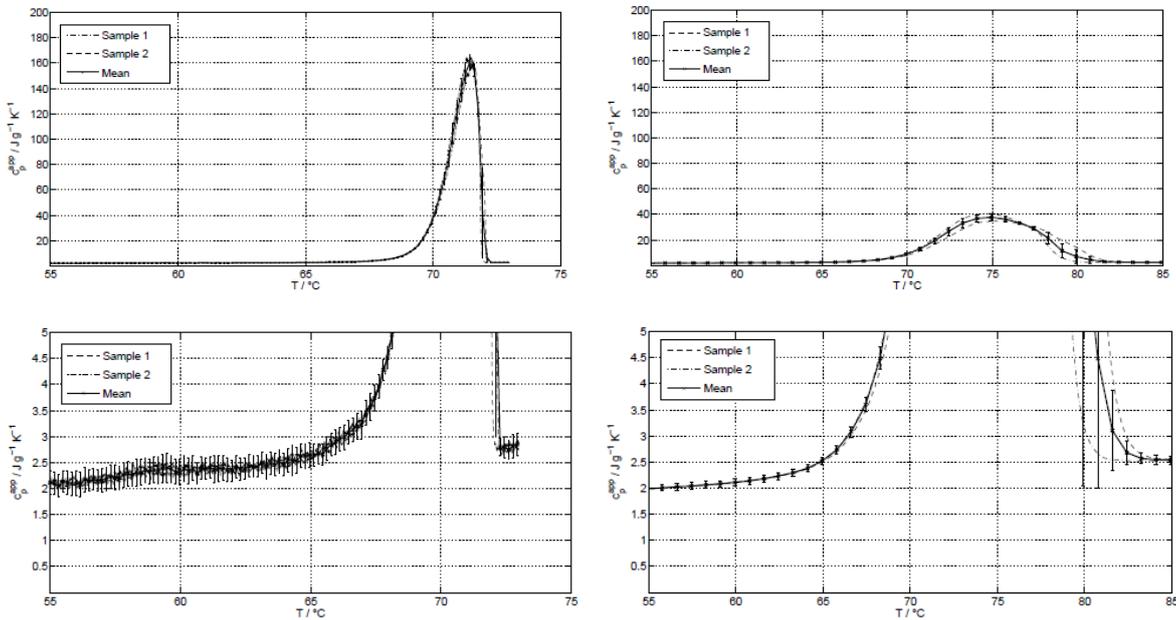


Abbildung 20 Oben: Anscheinende spezifische Wärme bei den Heizraten 0,25 K/min (links) und 10 K/min (rechts)  
 Unten: Nachgewiesene Schmelzintervalle bei den Heizraten 0,25 K/min (links) und 10 K/min (rechts) (aus /8/).

### 3.3.4 Thermische Analyse von TCM

Im Folgenden werden beispielhaft die Ergebnisse an zwei TCM's gezeigt. Im Fall von Calciumoxalat Monohydrat  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnten publizierte Ergebnisse bestätigt werden. Im Fall von Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konnte das publizierte Stoffverhalten nur bedingt festgestellt werden. Insbesondere die Messdaten zur spezifischen Wärme von  $\text{CaO}$  zeigen signifikante Abweichungen von publizierten Vergleichswerten. Ebenfalls durch publizierte Daten bestätigt wurden die Resultate zu Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

#### Calciumoxalat Monohydrat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

Die thermische Zersetzung aus dem Gleichgewicht  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  nach  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$   $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wurde in der STA in Bezug auf unterschiedliche Einwaagen und unterschiedliche Heizraten untersucht (EP Referenzstandard, Sigma-Aldrich). Die Umwandlungstransienten der drei Zersetzungsstufen sind für beide Prozessvariablen aufgelöst – siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.. Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt links die anscheinenden Spezifischen Wärmen von  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Die auch in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** bei höheren Heizraten erkennbare endotherme Phasenreaktion von  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $T_u = 80^\circ\text{C}$  wird bestätigt. Die Spezifische Wärme im Umwandlungsbereich wird durch die Peakbasis abgebildet. Der Vergleich mit

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Literaturdaten bestätigt die Resultate /9/. Die rechte Abbildung zeigt die Daten für die Temperaturleitfähigkeit (graphitierter Pulverpressling: Dichte 1638 kg/m<sup>3</sup>) nach dem Laser Flash Verfahren und ihre Gegenüberstellung mit Messdaten an einer Schüttung (Dichte 386 kg/m<sup>3</sup>) nach dem THB Verfahren. Laser Flash Messungen über 100°C scheitern an der Probenstabilität des Presslings. Die experimentellen Erfahrungen an Schüttgut sprechen für ein Verfahren zur direkten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

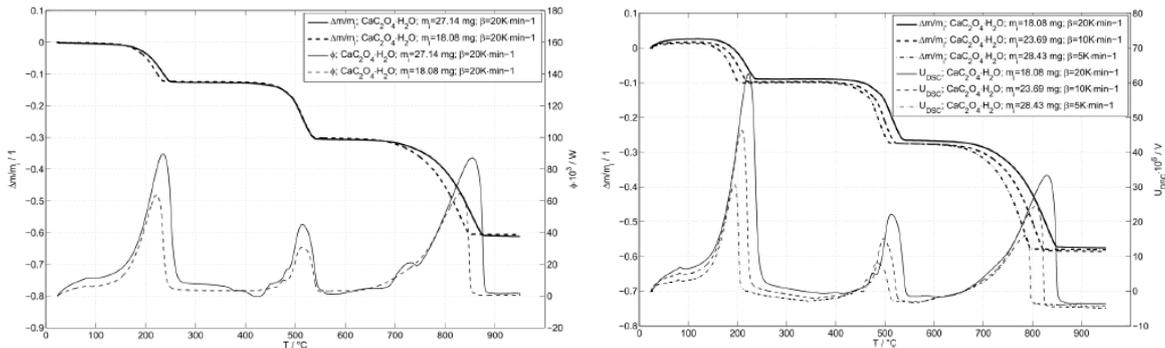


Abbildung 21 STA Analyse der thermischen Zersetzung von CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.  
 Links: unterschiedlicher Einwaage bei Heizrate 20K/min, Rechts bei Heizraten 5, 10, 20K/min (aus /8/).

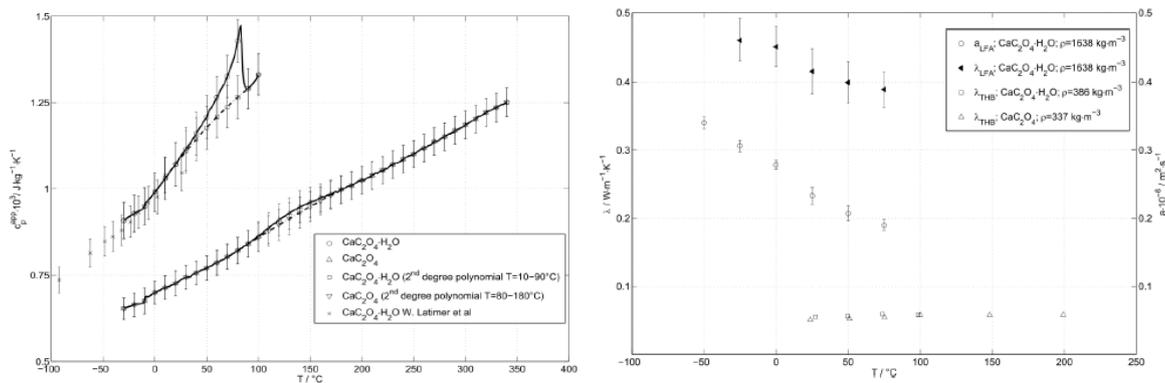


Abbildung 22 Thermophysikalische Stoffdaten von CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O und CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Links: Anscheinende Spezifische Wärme  $c_p^{(app.)}(T)$   
 Rechts: Effektivwerte der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^{(eff.)}(T)$  und der Temperaturleitfähigkeit  $a^{(eff.)}(T)$  (aus./8/).

## Calciumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub>:

Calciumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub> wandelt nach  $\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ . Auch hier wurden die Resultate zur thermischen Zersetzung und zu den thermophysikalischen Stoffdaten methodisch analog zum zuvor beschriebenen Messprozedere gewonnen. Der Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten bestätigt die Messdaten jedoch nur teilweise. Die thermische Zersetzung zeigt die erwartete Abhängigkeit der Zersetzungstransienten von Einwaage und Heizrate. Die Messdaten zur spezifischen Wärme von

<sup>9</sup> Wendell M. Latimer, Philip W. Schutz, and J. F. G. Hicks. "The Heat Capacity and Entropy of Calcium Oxalate from 19 to 300 Absolute. The Entropy and Free Energy of Oxalate Ion". In: *Journal of the American Chemical Society* 55 (3 1933), pp. 971–975. ISSN: 0002-7863

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ca(OH)<sub>2</sub> werden im Rahmen der Messunsicherheit (Annahme: mangels Verfügbarkeit von Literaturangaben zur Datenunsicherheit wird zu Vergleichszwecken eine Unsicherheit von 5% des Messwertes angenommen) ebenfalls bestätigt. Die Messdaten zur spezifischen Wärme von CaO zeigen jedoch signifikante Abweichungen von den publizierten Vergleichswerten /10/. Obwohl die Messproben im Zuge einer Hintereinander Messung von Ca(OH)<sub>2</sub> und CaO nicht aus dem Messgerät entnommen wurden, hat es den Anschein, dass eine neuerliche De-Hydratisierung stattfindet. Eventuelle intrinsische Restfeuchten im Probengasstrom könnten eine Erklärung dafür geben. Die Resultate zu den Messungen der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit an gepressten Proben, sowie der Vergleich mit den Daten zur Wärmeleitfähigkeit an Schüttgut bestätigen die experimentellen Schlussfolgerungen für ein Verfahren zur direkten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

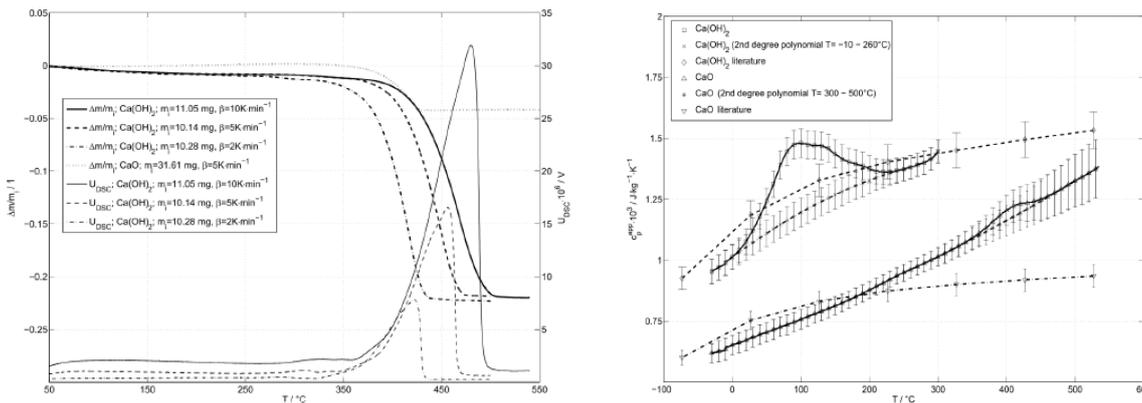


Abbildung 23 Thermophysikalische Stoffdaten von Ca(OH)<sub>2</sub> und CaO (aus /8/).

## Borsäure H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:

Borsäure H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wandelt noch unter 150°C in Metaborsäure nach 2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> → 2HBO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O, und bildet über 150°C Boroxid nach: 2HBO<sub>2</sub> → B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Wasser entweicht dabei vollständig. Resultate zur thermischen Zersetzung und zu den thermophysikalischen Stoffdaten wurden methodisch analog zum zuvor beschriebenen Messprozedere gewonnen. Der Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten bestätigt die Messdaten.

## Magnesiumhydroxid Mg(OH)<sub>2</sub>:

Magnesiumhydroxid Mg(OH)<sub>2</sub> wandelt nach Mg(OH)<sub>2</sub> ↔ MgO + H<sub>2</sub>O. Es gelten analoge Interpretationen wie bereits zu Borsäure bzw. Calciumoxalat Monohydrat dargelegt wurden. Der Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten bestätigt die Messdaten.

### 3.3.5 Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen

Die präparativen Schwierigkeiten bei LFA Messungen an Pulvern (mechanische Stabilität freitragender Presslinge, Unwägbarkeiten bez. des Kompaktierungsgrades und bez. der thermischen Ankopplung beim Einsatz des LFA Druckprobenhalters zwischen Probe und Abdeckplatten) motivierten verstärkt den Einsatz der genannten direkter Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen. Systematische Untersuchungen an drei unterschiedlichen Fraktionen von Referenz Schüttungen aus

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

YSZ (Yttrium Stabilisiertes Zirkonoxid) ergaben eine Bewertungsgrundlage für Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Pulvern, und bestätigten die Methodenentscheidung zu Gunsten von THB und HFM. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den Vergleich der Messwerte zu den Schüttgut Wärmeleitfähigkeiten gemessen nach dem Laser Flash Verfahren (LFA), dem Transient Hot Bridge Verfahren (THB), und dem Heatflow Meter Verfahren (HFM). Bedingt durch die erforderliche Flächenpressung liegen die HFM Messwerte ca. 25% über den THB Resultaten. Beide Verfahren weisen dennoch phänomenologisch nachvollziehbare Wärmeleitfähigkeiten in vergleichbarer Größenordnung nach. Die Wärmeleitfähigkeiten nach dem Laser Flash Verfahren liegen – bedingt durch die Unwägbarkeiten der Probenpräparation (kaum nachvollziehbarer Kompressionsgrad, unzureichend definierte thermische Kontaktbedingungen des Messgutes zu Boden und Deckel des Druckprobenhalters, bedingt taugliche Auswertemodelle, ...) – im vergleichbaren Temperaturbereich ca. 100% über denen der beiden genannten Direktverfahren.

Nach den Erkenntnissen aus den methodischen Untersuchungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Schüttgut (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), und auf Grund der mengenmäßig beschränkten Verfügbarkeit der synthetisierten Speichematerialien wurden diese Messungen nach dem THB Verfahren durchgeführt. Die Stoffdaten waren bei Raumtemperatur und bei 50°C gefordert. Je Temperaturpunkt wurden für die Mittelwertsbestimmung ca. 30 Einzelmessungen vorgenommen. Die angegebene Messunsicherheit bezieht sich auf einen 95% Vertrauensbereich, und ergibt sich aus der Standardabweichung der Einzelmessungen und der Kalibrierabweichung zu Luft (< 0,7%).

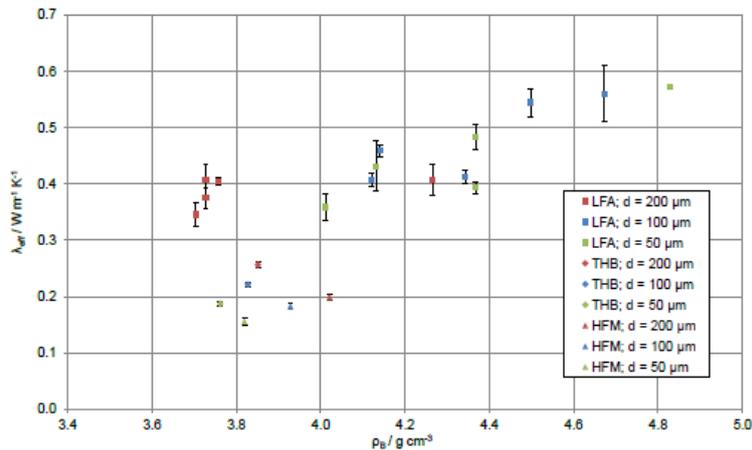


Abbildung 24 Vergleich der Messwerte der Schüttgut Wärmeleitfähigkeiten dreier Fraktionen YSZ., gemessen nach den Verfahren LFA, THB und HFM (aus /8/).

Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeiten von synthetisierten Speichermaterialien nach dem THB Verfahren

Material	$\lambda_{ 25^\circ\text{C}} / \text{W/mK}$	$u_c(\lambda_{ 25^\circ\text{C}}) / \text{W/mK}$	$\lambda_{ 50^\circ\text{C}} / \text{W/mK}$	$u_c(\lambda_{ 50^\circ\text{C}}) / \text{W/mK}$
Aktivkohle	0,0387	0,002439	0,0422	0,002140
Aktivkohle [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] SO <sub>4</sub>	0,0513	0,002638	0,0539	0,002912
Aktivkohle Cu SO <sub>4</sub>	0,0457	0,002406	0,0489	0,003686
CuCl <sub>2</sub>	0,1165	0,007233	0,1247	0,006409
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,1062	0,021741	0,1237	0,030077
CuSO <sub>4</sub>	0,0848	0,004983	0,0866	0,004336
CuSO <sub>4</sub> - 5H <sub>2</sub> O	0,1169	0,006858	0,1222	0,006182
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0,0754	0,003863	0,0845	0,004325
[CuSO <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] SO <sub>4</sub>	0,0851	0,004307	0,0617	0,003105
Sepiolith [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	0,0819	0,010732	0,0842	0,014960
Sepiolith [CuSO <sub>4</sub> ] - 1:10	0,0946	0,005135	0,0986	0,005320
Septilolith	0,0449	0,002288	0,0404	0,002028
Vermiculith	0,0472	0,002577	0,0472	0,002363
Vermiculith Cu SO <sub>4</sub>	0,0531	0,002880	0,0558	0,002791
Vermiculith[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] SO <sub>4</sub>	0,0563	0,004507	0,0604	0,004944
Zeolith	0,0511	0,002649	0,0519	0,002961
Zeolith [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	0,0652	0,008305	0,0741	0,011199
Zeolith + CuSO <sub>4</sub> ; Cu beschichtet	0,0596	0,004196	0,0607	0,003050
Zeolith CuSO <sub>4</sub>	0,0460	0,008122	0,0431	0,005226

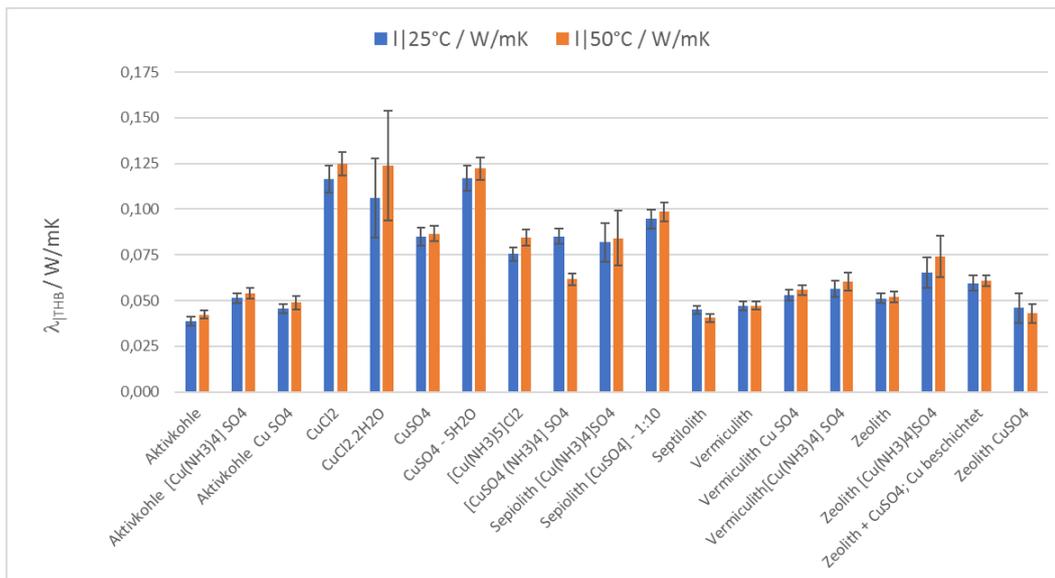


Abbildung 25 Wärmeleitfähigkeiten von synthetisierten Speichermaterialien nach dem THB Verfahren

### 3.4 Untersuchungen im Makro-Maßstab

Gas-Feststoffreaktionen sind äußerst komplex, weil sich die an der Reaktion beteiligten Stoffe nicht wie bei homogenen Reaktionen beliebig mischen können. Dadurch präsentieren sich Gas-Feststoffreaktionen als verworrenes Zusammenspiel aus einer Vielzahl an physikalischen und chemischen Vorgängen, wie Massentransport zwischen Gasphase und Partikel, Diffusion durch Poren, Adsorption an der Partikeloberfläche, Nukleation, Diffusion durch die Produktschicht und der chemischen Reaktion selbst, die im Allgemeinen aus einer Abfolge an elementaren Reaktionsschritten besteht. Die Geschwindigkeit einer Reaktion wird im Allgemeinen durch den langsamsten Schritt

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

bestimmt. Bei Gas-Feststoffreaktionen kann je nach Reaktionspfad und Reaktionsbedingungen jeder dieser Schritte geschwindigkeitsbestimmend sein.

Thermogravimetrischen Methoden können angewandt werden, um die Einzelkornkinetik eines Reaktionssystems zu bestimmen. Dazu werden typischerweise Proben mit wenigen Milligramm in TGA/DSC Geräten vermessen. Diese Ergebnisse sind aber nicht direkt auf größere Reaktoren umlegbar, da sich dort zusätzliche Prozesse, wie Wärmeleitung, und Strömungseffekte auswirken, deren Effekt in Labormessgeräten gezielt minimiert wird.

Zusammenfassend unterscheidet man konzeptionell drei verschiedene Kinetiken:

1. Die intrinsische Kinetik, dh. die Kinetik der chemischen Reaktion selbst. Diese ist bei Reaktionen, an denen ein Feststoff beteiligt ist, ein theoretisches Konzept, das experimentell nicht bestimmbar ist.
2. Die Einzelkornkinetik, bei denen oft nicht der chemische Reaktionsschritt sondern Nukleation oder Diffusion geschwindigkeitsbestimmend sind. Diese Kinetik kann mit thermogravimetrischen Methoden bestimmt werden.
3. Die Schüttungskinetik (bzw. allgemeiner Reaktor-Kinetik), wo zusätzlich zu den oben beschriebenen Prozessen auch Wärmeleitung, Stofftransport in der Gasphase und Strömungseffekte eine signifikante Rolle spielen.

Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ist im Allgemeinen deutlich niedriger als die des Reinstoffes, da die Wärmeleitung dadurch gehemmt ist, dass sich die Partikel nur punktuell berühren. Dadurch stellen sich in Schüttungen beim Heizen und Kühlen ausgeprägte Temperaturgradienten ein, die die Trajektorie der Reaktion beeinflussen. Zusätzlich beeinflusst die Wärme, die bei der Reaktion entsteht, bzw. von der Reaktion aufgenommen wird, die Temperatur in der Schüttung. Bei exothermen Reaktionen kann es zu autokatalytischen Effekten kommen. Bei Endothermen Reaktionen kann die Probe lokal unterkühlen. Das Ausmaß dieser Effekte hängt vom Verhältnis der umgesetzten Wärme und dem Wärmetransport durch Konduktion, Konvektion und Strahlung ab. Bei thermochemischen Energiespeicheranwendungen ist Wissen über diese Effekte unabdingbar, da ein großer Wärmeumsatz das erklärte Ziel der Prozesse ist.

Die Reaktionsrate von reversiblen Gas-Feststoffreaktionen wird auch von der Konzentration des gasförmigen Reaktanden bestimmt. In Schüttungen können durch insuffizienten Gasaustausch Konzentrationsgradienten verursacht werden, die die Reaktionsrate herabsetzen können. Wenn bei Formationsreaktionen das Reaktivgas schneller umgesetzt wird als es nachströmen kann, oder wenn bei Zersetzungsreaktionen das Produktgas nicht schnell genug abgeführt wird kommt es zur Selbsthemmung der reversiblen Reaktionen.

Weitere Effekte, die die Reaktionsrate in Schüttungen beeinflussen können sind beispielsweise ungleichmäßige Partikelverteilungen, Sintern, unvollständige Durchströmung und andere nicht-ideale Strömungseffekte. Das Resultat ist meist eine Verzögerung der Gesamtreaktion und teilweise unvollständige Umsätze.

## 3.4.1 Entwicklung einer Makro-TGA

Ein Spezialfall des Festbetts für diese Anwendung wird hier in diesem Projekt als „Makro-TGA“ bezeichnet. Im Gegensatz zu den üblichen Thermogravimetrie-Systemen, welche üblicherweise Probenmassen im Milligramm-Bereich einsetzen, um (Wärme)Speicher- und (Wärme-/Stoff-) Übergangseffekte möglichst zu reduzieren, setzt die „Makro-TGA“ auf die Verwendung größerer Probenmengen. Weiters wird bei den meisten TGA-Systemen die Probe von der Gasatmosphäre umströmt, alle Gaskomponenten sind typischerweise im Überschuss vorhanden, sodass von einer konstanten Atmosphäre ausgegangen werden kann.

Das Messsystem wurde für einen Proof-of-Concept vorerst mit einfachen Mitteln aufgebaut und wurde dann für Messungen eingesetzt. Das Konzept „Makro-TGA“ sieht einen Aufbau mit folgenden Eigenschaften vor:

- (a) Zwangsdurchströmung der Probe (ohne Bypass) - „Rohrreaktor“
- (b) Temperaturen bis ca. 800 °C
- (c) Probenmasse im Bereich von > 100 g bei einer Auflösung von 0,1 g oder besser
- (d) Temperaturmessung im Reaktor möglich
- (e) Druckbeständigkeit bis 10 bar

Die letzte Forderung (e) wurde speziell eingebracht, da das Konzept auch für das Anschlussprojekt „SolidHeat Pressure“ einsetzbar sein soll.

Der Reaktor soll aus einem zylindrischen Teil (Durchmesser-Längen-Verhältnis ist grundsätzlich flexibel wählbar) für die Probenaufnahme bestehen, der an einer Waage mit Unterflur-Haken hängt. Die Reaktionsmedienzuführung erfolgt über die Gasphase, wobei Gaszu- und Ableitung mit möglichst flexiblen Schläuchen an die Umgebung gekoppelt werden sollen. Mehrere Temperaturmessstellen im Inneren mittels Thermoelementen sind vorgesehen.

Die Ausführung erfolgte in mehreren Stufen, so wurde zuerst die Funktion des Reaktorkonzeptes in einem „Kaltversuch“ (Niedertemperatursystem) getestet. In dieser einfachen Ausführung konnte nachgewiesen werden, dass die Gaszu- und -abführung möglich sind, ohne die Wägung zu beeinflussen.

In einem Folgeaufbau wurde der Kunststoffreaktor in eine temperaturregelbare Isoliertrommel eingebracht. Die Heizung bzw. Kühlung wurde mittels Umlaufthermostat vorgenommen, wobei sich der Wärmeübergang als zu gering erwies (selbst im stationären Zustand nach mehreren Stunden betrug die Differenz zwischen Reaktorinnentemperatur und Temperatur des Umlaufmediums mehr als 25 K). Höhere Heizmedientemperaturen waren mit Acrylglas nicht möglich (Schmelzen des Materials), daher musste auf einen Metallreaktor gewechselt werden.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Zwecks einfachem und kostengünstigem Aufbau (Abbildung 26) wurde beschlossen, den Reaktor aus Edelstahl-Rohrfittings aufzubauen (Qualität V2A bzw. V4A), damit kann ein Temperaturbereich bis ca. 600 °C abgedeckt werden; bei reduzierten Temperaturen ist das System auch bis 16 bar druckbeständig. Die Heizung konnte nun gefahrlos mit einer elektrischen Strahlungsheizung realisiert werden (Kanthal-Halbschalen, 2x 55 V, Gesamtleistung bis 1500 W). Dies erlaubt nun höhere Temperaturen und auch größere Heizraten. Als größte Herausforderung stellte sich nun das Erreichen einer homogenen Temperaturverteilung im bzw. am Reaktor dar, da die Reaktordimension die Heizschalenhöhe überschritt. Die homogene Temperaturverteilung war essentiell, damit eine rechnerische Auftriebskorrektur durchgeführt werden konnte.

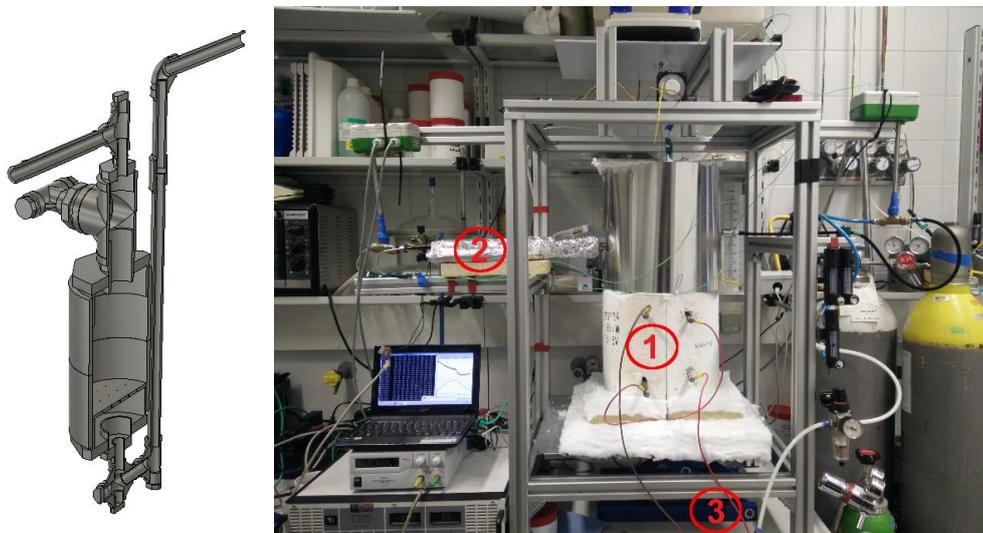


Abbildung 26 Zweiter Aufbau der Makro-TGA

Insbesondere bei kleinen Massenänderungen im Reaktor führt die Temperaturabweichung innerhalb (Probenraum) und außerhalb (Heizschale) des Reaktors zu Dichtedifferenzen des Gases, diese resultieren in einer Auftriebskraft, welche das Ergebnis der Wägung überlagert. In Abbildung 27 wird

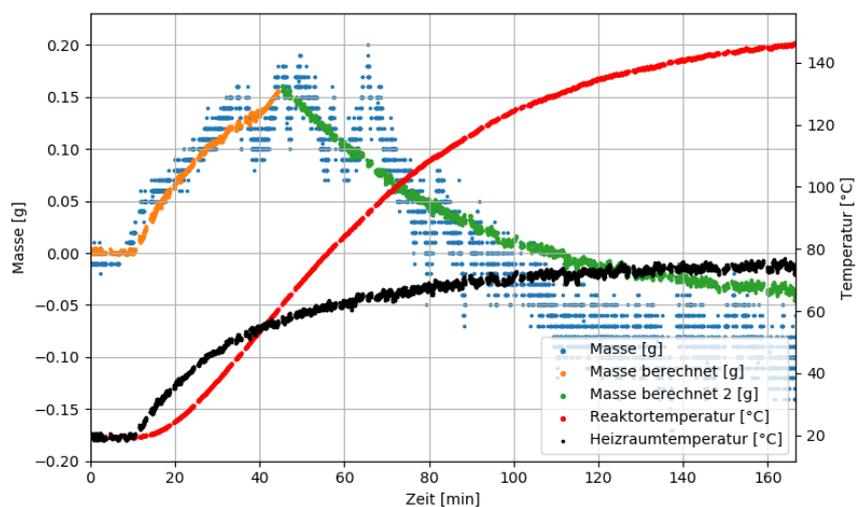


Abbildung 27 Auftriebskorrektur in der Makro-TGA

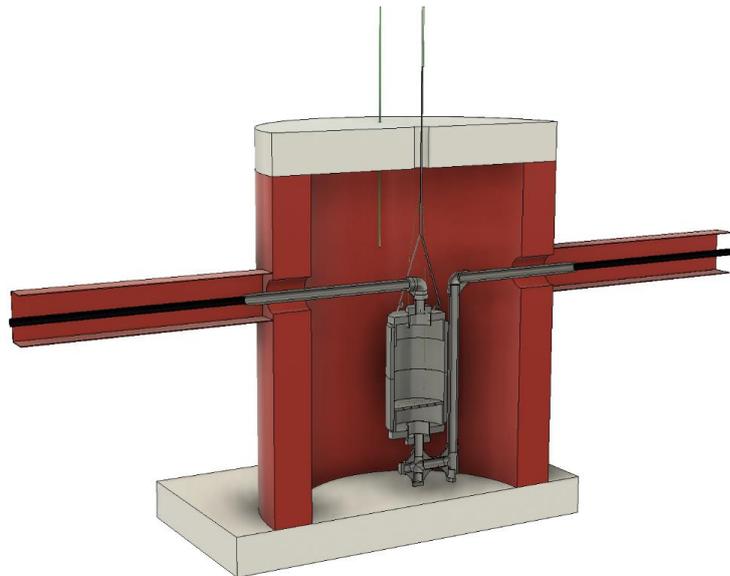
# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

eine rechnerische Korrekturfunktion (orange, grün) dargestellt, welche den Auftriebseffekt kompensiert.

Eine wesentliche Schwierigkeit bei Makro-TGA-Messungen mit dem aufgebauten System waren die fehlende Temperaturhomogenität um den Reaktor, wodurch eine Auftriebskorrekturrechnung erschwert wurde, und andererseits war bei dem improvisierten Aufbau die Bedienung des Systems sehr diffizil – selbst durch kleine Abweichungen war das System aus dem Gleichgewicht, was sich in instabilen Wäageergebnissen oder unerwarteten, zusätzlichen Temperatureinflüssen zeigte, die mit der Auftriebskorrektur nicht ausgeglichen werden konnten (z. B. unterschiedliche Spannung im Gaszufuhrschlauch und in der Gasableitung, Kondensation in der Gasableitung bei erhöhtem Wasserdampf-Partialdruck bei der Zersetzung...).

Zusammenfassend konnten mit der Makro-TGA zwar Messungen für Umsatzraten durchgeführt werden, allerdings zeigten sich auch allerlei Schwierigkeiten, die nur durch eine aufwändige, individuelle Adaptierung des Messsystems kompensiert werden können. Es wurde bei der Projekteinreichung auch der erhebliche Messzeitbedarf für derartige Messungen in Schüttungen unterschätzt, der durch die limitierte Wärmeleitung in partikulären Systemen bedingt ist, so sind typischerweise oft nur 1-2 Versuche pro Woche realisierbar gewesen.



*Abbildung 28 Geplante Optimierung der Makro-TGA*

In weiterer Folge soll daher der Makro-TGA-Aufbau weiter optimiert werden, indem der gewogene Reaktor komplett in eine beheizte Umgebung (z. B. ein Trommelofen, siehe Abbildung 28) eingebracht wird, wobei die Verbindung zur Waage durch eine Öffnung in der Ofendecke erfolgen soll. Damit kann gewährleistet werden, dass die Umgebungstemperatur des Reaktors konstant ist, womit eine genauere Ausgleichsrechnung ermöglicht wird. Weiters soll das Gesamtsystem mit einem stabileren Rahmen aufgebaut werden, damit es weniger empfindlich für Variabilitäten im Aufbau wird. Außerdem ist es erforderlich, die Datenaufzeichnung und die Heizungssteuerung mittels einer SPS zu realisieren, um die Betriebssicherheit zu erhöhen und eine Automatisierung der Versuchsläufe zu ermöglichen. Der Einbau

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

einer Differenzdruckmessung über die Schüttung würde auch erlauben, Sintervorgänge bzw. Verklumpungen im Verlauf der Reaktion zu detektieren und entsprechende Aussagen dazu herzuleiten.

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Forschungsprojekts konnte die Ursache für die schlechte Zyklenstabilität der Hydratisierung des Magnesiumoxids aufgeklärt und ein Regenerierungsverfahren entwickelt werden. Auch der enorm wichtige Einfluss der verwendeten Vorläufersubstanz sowie ihrer Calcinationsbedingungen auf Vollständigkeit und Geschwindigkeit des Umsatzes wurde ausführlich untersucht und publiziert worden<sup>11</sup>.

Reaktionen mit Ammoniakaten haben sich als äußerst leistungsfähig für thermochemische Energiespeicher herausgestellt. Insbesondere die hohe Reaktionsgeschwindigkeit und hohe erreichbare Temperaturen haben großes Potential für zukünftige Anwendungen. Durch das Aufbringen auf Zeolithen ist auch die Handhabung des Materials beträchtlich vereinfacht worden.

Mit der Makro-TGA steht nun ein funktionstüchtiger Messaufbau für die Charakterisierung von thermochemischen Reaktionen in Schüttungen zur Verfügung. Nichtsdestotrotz ist die Identifikation von Schüttungseffekten auf die Reaktionsrate sehr komplex und messtechnisch nur schwer erfassbar. Begleitende detaillierte Simulationen sind unumgänglich um Aussagen über die einzelnen Effekte treffen zu können und um Methoden zu entwickeln, mit denen die Reaktionsrate in Schüttungen mit Einzelkorn-Kinetikmodellen vorhergesagt werden kann.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

Sowohl das Reaktionssystem  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  als auch Ammoniakate auf Zeolithen haben gute Aussichten mit dem im Projekt entwickelten Verbesserungen in größeren Reaktoren einsetzbar zu sein. Damit wäre der nächste Schritt die Entwicklung von Prototypen um die Technologie auf TRL 4 zu heben.

Für  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  könnte ein Array von Festbett- oder Wirbelschicht-Batch-Reaktoren zielführend sein, wobei immer einer der Reaktoren das Material mit flüssigem Wasser regeneriert, während die anderen für den normalen Betrieb zur Verfügung stehen. Ein mögliches Anwendungsgebiet wäre die Abwärmenutzung in Industriebetrieben.

Auch die Ammoniakat-Reaktionen wären zur Abwärmenutzung in Industriebetrieben gut geeignet. Durch die hohe Rieselfähigkeit der Zeolithe könnte ein kontinuierlicher Reaktor zum Einsatz kommen. In einem Batch-Reaktor könnte dieses Reaktionssystem dank der hohen Reaktionsraten auch zur Vorwärmung von Katalysatoren in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

---

<sup>11</sup> Cycle Stability and Hydration Behavior of Magnesium Oxide and its Dependence on the Precursor-Related Particle Morphology, G. Gravogl, C. Knoll, J.M. Welch, W. Artner, N. Freiberger, R. Nilica, E. Eitenberger, G. Friedbacher, M. Harasek, A. Werner, K. Hradil, H. Peterlik, P. Weinberger, D. Müller, R. Miletich; *Nanomaterials*, **8** (2018) 795 (1-14).

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Für die Charakterisierung von Reaktionen in der Schüttung werden an der Makro-TGA weitere Optimierungen im Folgeprojekt SolidHeat Pressure vorgenommen. Dadurch sollen genauere Messungen, auch unter Druck, möglich sein. Für eine detaillierte Untersuchung von Strömungs-, Wärmeleitungs- und Stoffübergangseffekten auf die Reaktion in der Schüttung wären begleitende kombinierte CFD-Reaktions-Simulationen notwendig. Da Simulationsmethoden für diesen Anwendungsfall noch nicht existieren wurde ein Antrag für ein Folgeprojekt unter dem Kurztitel SolidHeat Tools eingereicht, in dem Simulations- und erweiterte Modellierungsmethoden für thermochemische Reaktionen entwickelt werden sollen.

## 6 Literaturverzeichnis

### Zeitschriftenartikel

1. M. Deutsch, F. Birkelbach, C. Knoll, M. Harasek, A. Werner, F. Winter:  
["An extension of the NPK method to include the pressure dependency of solid state reactions"](#).  
Thermochimica Acta, **654** (2017), S. 168 - 178.
2. M. Deutsch, F. Horvath, C. Knoll, D. Lager, C. Gierl-Mayer, P. Weinberger, F. Winter:  
["High-Temperature Energy Storage: Kinetic Investigations of the CuO/Cu<sub>2</sub>O Reaction Cycle"](#).  
Energy & Fuels, **31** (2017), 3; S. 2324 - 2334.
3. C. Knoll, D. Müller, W. Artner, Jan Welch, A. Werner, M. Harasek, P. Weinberger:  
["Probing cycle stability and reversibility in thermochemical energy storage - CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O as perfect match?"](#). Applied Energy, **187** (2017), S. 1 - 9.
4. D. Müller, C. Knoll, W. Artner, M. Harasek, C. Gierl-Mayer, Jan Welch, A. Werner, P. Weinberger:  
["Combining in-situ X-ray diffraction with thermogravimetry and differential scanning calorimetry - An investigation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub> for thermochemical energy storage"](#). Solar Energy, **153** (2017), S. 11 - 24.

### Beiträge in Tagungsbänden

1. C. Knoll, D. Müller, M. Deutsch, C. Jordan, M. Harasek, A. Werner, P. Weinberger:  
*"Oxalate and carbonate based thermochemical energy storage materials - reaction kinetics and material optimization"*;  
Vortrag: 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2016, Melbourne (Australia); 17.07.2016 - 22.07.2016; in: "Book of abstracts", (2016), S. 43.
2. D. Müller, C. Knoll, A. Werner, P. Weinberger:  
*"Novel materials for thermochemical energy storage - from hydroxides to ammoniates"*;  
Vortrag: 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2016, Melbourne (Australia); 17.07.2016 - 22.07.2016; in: "Book of abstracts", (2016), S. 45.
3. D. Lager:  
„THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF CALCIUM OXALATE MONOHYDRATE AS THERMOCHEMICAL HEAT STORAGE MATERIAL“, in book of abstracts „Thermal Conductivity 33/Thermal Expansion 21“ DEStech Publications, Inc.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

4. D. Lager:  
„SPECIFIC HEAT CAPACITY OF METAL HYDROXIDES FOR THERMOCHEMICAL ENERGY STORAGE“ für die Sonderausgabe JTACC-V4 2017.

## Vorträge und Posterpräsentationen

1. C. Knoll, D. Müller, W. Artner, Jan Welch, A. Werner, M. Harasek, P. Weinberger:  
"Oxalate-hydrates in thermochemical energy storage - a so far neglected class of salt hydrates".  
Vortrag: The International Symposium on Energy 7, Manchester; 13.08.2017 - 17.08.2017.
2. D. Müller, C. Knoll, G. Gravogl, M. Deutsch, S. Flegkas, M. Harasek, F. Winter, D. Lager, R. Miletich, P. Weinberger, A. Werner:  
"Solid Heat - Materials for Thermochemical Energy Storage". Vortrag: SHC ECES Task58/Annex33 Kick-Off Experts Meeting, Lyon (Frankreich); 05.04.2017 - 07.04.2017.
3. T. Ruh, C. Knoll, D. Müller, P. Weinberger, P. Blaha:  
"DFT Study of Water Adsorption on Cation Doped (001)-MgO Surfaces";  
Vortrag: DPG Frühjahrstagung 2017, Dresden, Germany; 19.03.2017 - 24.03.2017.
4. T. Ruh, C. Knoll, D. Müller, P. Weinberger, P. Blaha:  
"Alkaline-Earth-Doped MgO-Surfaces". Poster: AHCP17, Grundlsee; 01.03.2017 - 03.03.2017.
5. G. Gravogl, D. Müller, C. Knoll, P. Weinberger, R. Miletich, A. Werner:  
"[Pressure Dependence of Thermochemical Energy Storage Materials](#)";  
Poster: 32. Workshop Novel Materials and Superconductivity, Obertraun; 12.02.2017 - 18.02.2017.
6. C. Knoll, D. Müller, M. Harasek, P. Weinberger:  
"[Transition Metal Oxide Redox Couples for High Temperature Thermochemical Energy Storage](#)";  
Poster: 32. Workshop Novel Materials and Superconductivity, Obertraun; 12.02.2017 - 18.02.2017.
7. T. Ruh, C. Knoll, D. Müller, P. Weinberger, P. Blaha:  
"DFT study of water adsorption on alkaline-earth-oxide surfaces";  
Poster: 32. Workshop Novel Materials and Superconductivity, Obertraun; 12.02.2017 - 18.02.2017.
8. T. Ruh, C. Knoll, D. Müller, P. Weinberger, P. Blaha:  
"DFT study of water adsorption on mixed (Mg,Ca)-Oxide surfaces";  
Poster: ICAMM2016, Rennes, France; 05.09.2016 - 07.09.2016.
9. C. Knoll, D. Müller, M. Deutsch, C. Jordan, M. Harasek, A. Werner, P. Weinberger:  
"Oxalate and carbonate based thermochemical energy storage materials - reaction kinetics and material optimization";  
Vortrag: 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2016, Melbourne (Australia); 17.07.2016 - 22.07.2016; in: "Book of abstracts", (2016), S. 43.
10. D. Müller, C. Knoll, A. Werner, P. Weinberger:  
"Novel materials for thermochemical energy storage - from hydroxides to ammoniates";  
Vortrag: 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) 2016, Melbourne (Australia); 17.07.2016 - 22.07.2016; in: "Book of abstracts", (2016), S. 45.

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

11. C. Knoll, D. Müller, M. Harasek, P. Weinberger:  
"[Thermochemical energy storage materials - earth alkali oxalate hydration/dehydration as promising process](#)";  
Poster: 31. Workshop on Novel Materials and Superconductivity, Obertraun; 07.02.2016 - 13.02.2016.
12. Deutsch, M.; Horvath, F.; Gierl-Mayer, C.; Werner, A.; Winter\*, F.: *Kinetic Investigations of the Reaction Cycle CuO/Cu<sub>2</sub>O for Thermo-chemical Energy Storage*, Presentation on Annual Meeting ProcessNet (Eds. M. Beckmann, D. Stolten et al.), March 21 – 23, 2017, Frankfurt, Germany.
13. D. Lager: Vortrag am Arbeitskreis Thermophysik (<http://www.ak-thermophysik.de>) „EXPERIMENTAL APPROACHES TO ANALYSE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THERMOCHEMICAL HEAT STORAGE MATERIALS“; Selb, Germany, 03. - 04.04 2017
14. D. Lager: Vortrag *33<sup>rd</sup> ITCC INTERNATIONAL THERMAL CONDUCTIVITY CONFERENCE (ITCC)*: „THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF CALCIUM OXALATE MONOHYDRATE AS THERMOCHEMICAL HEAT STORAGE MATERIAL“, Logan, Utah (USA) 15-18.05. 2017.
15. D. Lager: Vortrag *1<sup>st</sup> Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference* „SPECIFIC HEAT CAPACITY OF METAL HYDROXIDES FOR THERMOCHEMICAL ENERGY STORAGE“, Budapest, Ungarn, 06.-09.06 2017.

## Patente

3 Datensätze:

1. D. Müller, C. Knoll, P. Weinberger, A. Werner, M. Harasek:  
"Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung";  
Patent: Österreich, Nr. A345/2017; eingereicht: 29.08.2017.
2. D. Müller, C. Knoll, P. Weinberger, A. Werner:  
"Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung";  
Patent: Europäisches Patentamt, Nr. PCT/EP2017/066753; eingereicht: 05.07.2017.
3. D. Müller, C. Knoll, P. Weinberger, A. Werner:  
"Verfahren zur thermochemischen Energiespeicherung";  
Patent: Österreich, Nr. A 327/2016; eingereicht: 11.07.2016.

## 7 Kontaktdaten

### Projektleiter, Ansprechpartner TU Wien:

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner  
TU Wien  
Institute for Energy Systems und Thermodynamics  
Getreidemarkt 9/E302  
1060 Vienna

Tel.: ++43 (1) 58801 302314

# Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Fax: ++43 (1) 58801 30299  
mobil: ++43 (0) 664 46 75 691  
email: andreas.werner@tuwien.ac.at  
web: [www.iet.tuwien.ac.at](http://www.iet.tuwien.ac.at) , [www.solidheat.project.tuwien.ac.at](http://www.solidheat.project.tuwien.ac.at)

## **Ansprechpartner AIT**

Dr.-Ing. Mag. Wolfgang Hohenauer  
AIT Austrian Institute of Technology GmbH  
Sustainable Thermal Energy Systems  
Giefinggasse 4  
1210 Vienna

Tel.: +43(0) 664 825 1154  
Fax.: +43(0) 50 550-3366  
Email: [Wolfgang.Hohenauer@ait.ac.at](mailto:Wolfgang.Hohenauer@ait.ac.at)  
Web: [www.ait.ac.at](http://www.ait.ac.at)

## **Ansprechpartner Akademie der bildenden Künste Wien**

Univ.Prof. Univ.Doiz. DI Dr. Manfred Schreiner  
Akademie der bildenden Künste Wien  
Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst  
Augasse 2–6, D1.17.2–17  
1090 Wien

Tel.: +43 (1) 588 16-8600, 8601  
Fax.: +43 (1) 588 16-8699  
Mail.: [m.schreiner@akbild.ac.at](mailto:m.schreiner@akbild.ac.at)  
Web.: [www.akbild.ac.at](http://www.akbild.ac.at)