

# Forschungsberichtsblatt BWPLUS

## Untersuchung des Degradationsverhaltens von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und –transformation

### STABISORP-2

#### Förderkennzeichen: BWE12001

### *1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse*

Wärmetransformationssysteme wie thermisch angetriebene Sorptionswärmepumpen und Kältemaschinen erlauben Wärme- und Kältebereitstellung auf Basis von Umweltwärme, Abwärme wie auch Solarwärme. Gleichzeitig bietet die Sorptionstechnik auch die Möglichkeit einer nahezu verlustfreien Wärmespeicherung.

Diese ist für den verstärkten Einsatz von erneuerbaren Energien zwingend notwendig.

Im Hinblick auf den Markteintritt von Sorptionssystemen und der damit verbundenen Gewährleistung der Funktion über einen langen Zeitraum wurde im Rahmen dieses Projektes die Stabilität von aktuell verfügbaren und eingesetzten Sorptionsmaterialien aus den Klassen der Silicagel, Zeolithe, Silica-Aluminophosphate (SAPOs) und metall-organischen Gerüstmaterialien (MOFs) untersucht.

Im Laufe des Projektes zeigte sich sehr schnell, dass die Strukturschädigungen und insbesondere der Schadmechanismus sehr komplex ist und von Materialklasse zu Materialklasse unterschiedlicher Natur ist.

Dennoch konnten allgemeine Erkenntnisse erarbeitet werden:

So ist beispielsweise die Degradation der Adsorptionsdynamik im Vergleich zur Gesamtdegradation der untersuchten Proben gering. Bei allen untersuchten Proben wird diese immer durch die Gesamtdegradation überlagert. Somit kann festgehalten werden, dass eine isolierte dynamische Degradation nicht beobachtet werden konnte und davon auszugehen ist, dass die Degradation der Gesamtkapazität das Verhalten des Materials im Anwendungsfall dominiert.

Obwohl jede Materialklasse einen eigenen Schadmechanismus vorweist, konnten auch hier Gemeinsamkeiten identifiziert werden. So ist das Zusammenspiel zwischen Temperatur, Feuchte und Druck maßgeblich für die Degradation. Unter hydrothermalen Bedingungen ( $T = 150\text{ °C}$  oder  $200\text{ °C}$ , Wasserdampf unter autogenem Druck) konnte für alle Materialien die mit Abstand stärkste Strukturschädigung beobachtet werden. Der Einfluss durch isolierte Faktoren, z.B. Temperatur oder Druck allein, war bei allen untersuchten Proben deutlich geringer.

Bei den untersuchten Silicagel-Proben ist der Verlust an Porosität durch die hydrothermale Belastung auf die Bildung freier Silanolgruppen zurückzuführen, die in einer Kondensation zu Si-O-Si Bindungen durch Rekondensation den Porenraum sukzessive verkleben.

Bei den untersuchten SAPOs und Zeolithen in den zyklenunabhängigen Belastungen konnte ein Schalterpunkt für die beginnende Degradation im Zusammenspiel zwischen Temperatur, Feuchte und Druck im Bereich  $150\text{ °C}$ - $200\text{ °C}$  festgestellt werden.

Dies deckt sich gut mit der in der Literatur beschriebenen Temperatur, bei der Hydrolyse-Effekte erstmals auftreten.

Die untersuchten MOFs zeigten sich überraschend stabil. Die Degradation ist hierbei auf unterschiedliche Effekte zurückzuführen. Während im Anwendungsfall (zyklische Be- und Entladung) von einem hydrophilen Angriff des Wassermoleküls an der koordinativen Metallcluster-/Linker-Bindung ausgegangen

werden kann, konnte insbesondere für den Fall des Aluminiumfumarats unter hydrothermalen Bedingungen eine chemische Additionsreaktion an der C=C-Doppelbindung des Fumarsäurelinkers als wesentlicher Bestandteil der Materialdegradation ausgemacht werden. Der Verlust an Porosität geht hier mit einem analogen Verlust an Röntgenkristallinität (bzw. im Fall des Aluminiumfumarats mit der Bildung einer neuen, unbekannt kristallinen Phase) einher und beginnt bei Temperaturen ab 150°C.

## ***2 Fortschritte für die Wissenschaft und/oder Technik***

Durch die systematisch angelegten Versuchsreihen konnten einzelne Parameter des Degradationsmechanismus isoliert werden.

Es zeigte sich, dass die Kombination aus Temperatur, hoher Feuchte und hohem Druck eine sehr starke Degradation aller Proben zur Folge hat. Weiterhin konnten klare Abstufungen unter reduzierten Bedingungen gefunden werden. So zeigte sich eine je nach Materialklasse typische „Schalttemperatur“, ab welcher die Degradation deutlich schneller voranschritt.

Somit konnten in dieser umfangreichen Studie die dominanten Parameter für Strukturschädigungen bei Exposition mit Wasserdampf für eine Vielzahl von Materialien gezeigt werden. Dennoch sind insbesondere die Untersuchungsergebnisse der zyklusunabhängigen Belastungstests und die damit verbundenen möglichen Schadmechanismen sehr vielfältig und noch nicht zur Gänze verstanden. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist ein erster Schritt in eine systematische Beschreibung erfolgt. Die Anknüpfungspunkte für folgende Untersuchungen sind somit gegeben und sollten unbedingt aufgegriffen werden. Hierbei handelt es sich noch um sehr grundlagennahe und zeitintensive bzw. apparativ aufwendige Arbeiten, die nicht zwingend seitens der Materiallieferanten oder der Anwender untersucht bzw. beauftragt werden können.

Dabei ist gerade die Langzeitzyklisierung mit der Bestätigung der Stabilität über mehrere tausend Zyklen eine zwingend notwendige Anforderung. Nur bei gegebener bzw. erwartbarer Stabilität von Materialien unter Anwendungsbedingungen werden Firmen entsprechende Entwicklungen effizienter Wärmepumpen- und -speichersysteme angehen.

Hier ist bei den aktuellen Produkten auf Basis von Sorptionstechnologie deutscher Wärmetechnikhersteller, die seit kurzem marktverfügbar sind, sowie bei laufenden Entwicklungen von führenden Technologieunternehmen aus Baden-Württemberg ein positiver Beitrag des Projektes StabiSorp-2 erkennbar.

Insbesondere die Durchführung von unabhängigen Prüfungen und der damit verbundenen Darstellung der Ergebnisse für die Allgemeinheit ist von unschätzbarem Wert.

## ***3 Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen***

Zu Beginn des Vorhabens existierte keine breite Datenbasis zur Stabilität von Sorptionsmaterialien, insbesondere im Hinblick auf die Stabilität gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf.

In der Literatur werden zudem verschiedene Stabilitätskriterien definiert, wie beispielsweise das Kochen in Wasser oder in wässriger Lösung von Säuren und Alkalien über verschiedene Zeiträume.

Insbesondere das Kochen in Wasser mit anschließender Untersuchung auf Veränderung der Röntgen-Kristallstruktur ist ein für die Klassifizierung der hydrothermalen Stabilität akzeptiertes Verfahren. Die Rückschlüsse, die aus diesen Verfahren gezogen werden können, sind aber sehr eingeschränkt bis nahezu unbrauchbar.

Die Belastungen, die in einem geschlossenen oder auch offenen Adsorptionszyklus, sei es für die Entfeuchtung oder in Kältemaschinen/Wärmepumpen auftreten sind völlig anderer Natur.

Dies wurde in zahlreichen Publikationen, die auch mit Ergebnissen aus dem vorangegangenen Projekt gestützt wurden, offengelegt. Das wichtigste Ergebnis zu Beginn des Vorhabens war daher die Akzeptanz

der Notwendigkeit dieser dedizierten Untersuchungen, sowohl in der wissenschaftlichen wie auch industriellen Gemeinschaft.

Die Notwendigkeit dieser Untersuchungen und damit verbunden die Akzeptanz der erarbeiteten Methoden zeigt sich auch in der vermehrten Übernahme der Messmethoden an verschiedenen universitären Gruppen wie auch an Forschungseinrichtungen.

Nur durch eine unabhängige Absicherung durch Langzeituntersuchungen über eine mögliche Produktlebensdauer können eine erfolgreiche technische Umsetzung und damit eine erfolgreiche Markteinführung von Sorptionssystemen erfolgen.

#### ***4 Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen***

Durch die Untersuchungen und die Veröffentlichungen der Ergebnisse konnte eine deutliche Sensibilisierung der Materialentwickler und –anwender für das Thema „Stabilität“, insbesondere zyklische Wasserdampfstabilität erreicht werden.

Diese „hydrothermale Stabilität“ bleibt dabei ein kritischer Punkt, nicht nur für die Anwendung im Fokus dieser Arbeiten wie thermische angetriebene Kältemaschinen, Wärmepumpen und Wärmespeicher, sondern auch in zahlreiche andere Bereiche wie beispielsweise Entfeuchtung, Katalyse, Gasspeicherung (z.B. Methan).

Dies liegt darin begründet, dass Wasserdampf in zahlreichen Anwendungen/Prozesse eine unerwünschte Komponente darstellt aber auch nicht komplett vermieden werden kann.

So wurden die Arbeiten auch im Zusammenhang mit der Gasspeicherung, beispielsweise Methan in MOFs gelesen und zitiert, da in dieser Anwendung geringe Mengen Wasserdampf bereits fatale Folgen hinsichtlich der Stabilität der Substanzen mit sich bringt.