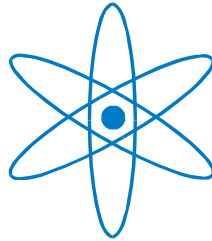


PHYSIK-DEPARTMENT



Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs

Dissertation
von
Stefan Hiebler



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V.
Abteilung 1: „Technik für Energiesysteme und Erneuerbare Energien“

Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs

Stefan Hiebler

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Physik der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. P. Vogl

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. F. Ziegler,
Technische Universität Berlin

Die Dissertation wurde am 24.08.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Physik am 31.05.2007 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN.....	5
2.1	Prinzip der Latentwärmespeicherung.....	5
2.2	Stoffklassen für Latentwärmespeichermaterialien	6
2.3	Verbundmaterialien	8
2.4	Physikalische Eigenschaften von Latentwärmespeichermaterialien	10
2.4.1	Dichte.....	10
2.4.2	Wärmekapazität im sensiblen Bereich und thermodynamische Potentiale	10
2.4.3	Phasenumwandlung im Idealfall	13
2.4.4	Phasenübergang im Realfall	13
2.4.5	Unterkühlung und primäre Keimbildung.....	16
2.4.6	Sekundäre und molekulare Keimbildung	18
2.4.7	Wärmeleitfähigkeit	20
2.4.8	Fortschreiten der Phasenfront und dabei auftretender Temperaturgradient in der Probe	21
3	KALORIMETRISCHE MESSVERFAHREN	26
3.1	Prinzipielle Wirkungsweise eines Kalorimeters	26
3.2	Mischkalorimetrie	28
3.3	Adiabatische Kalorimetrie.....	30
3.4	Dynamische Differenz-Kalorimetrie.....	32
3.4.1	Leistungskompensiertes DSC (power compensated DSC).....	33
3.4.2	Wärmestrom-DSC (heat flux DSC).....	35
3.4.3	Zylindermesssystem, Calvet-Kalorimeter	39
3.4.4	Temperaturmoduliertes DSC	41
3.5	T-History	44
3.6	Fazit.....	47
4	UNTERSUCHUNGEN ZUM DSC-MESSVERFAHREN AM BEISPIEL EINES WÄRMESTROM-DSCs.....	48
4.1	Funktionsweise.....	48
4.2	Kalibrierung.....	50
4.3	Zusammenfassende Betrachtung der Messunsicherheiten für das Standard-DSC-Verfahren.....	60

4.4 Simulation eines Wärmestrom-DSCs zur Untersuchung der während der Messung auftretenden Fehler des Temperaturverlaufs der Enthalpie.....	60
4.4.1 Aufbau des Simulationsprogramms.....	61
4.4.2 Simulation von Scanning-Messungen	66
4.4.3 Simulation von Stufenmessungen.....	82
4.5 Messungen und Ergebnisse	93
4.5.1 Scanning-Messungen.....	93
4.5.2 Stufenmessungen	100
5 WEITERENTWICKLUNG DER T-HISTORY-METHODE.....	110
5.1 Methode und Aufbau.....	110
5.2 Auswerteverfahren und Weiterentwicklung des Aufbaus	114
5.2.1 Grundlegende Theorie der Auswertung einer Messung	114
5.2.2 Auswertung von Heiz- bzw. Kühlmessungen ohne Unterkühlung.....	115
5.2.3 Auswertung von Kühlmessungen mit Unterkühlung.....	116
5.2.4 Überprüfung des Messaufbaus.....	118
5.2.5 Weiterentwickelter Probenbehälter und Isolation.....	121
5.3 Messungen und Ergebnisse	123
6 VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER UNTERSUCHTEN MESSMETHODEN...	129
7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	133
ANHANG A SIMULATION VON WÄRMESTRÖMEN BEI TEMPERATURABHÄNGIGER WÄRMEKAPAZITÄT	138
A.1 Verfahren der „Finiten Differenzen“	138
A.1.1 Explizites Verfahren	138
A.1.2 Implizites Verfahren	141
A.2 Simulation bei temperaturabhängigem Verlauf der Wärmekapazität	143
ANHANG B NOMENKLATUR	148
ANHANG C LITERATURVERZEICHNIS.....	150

1 Einleitung

Die effiziente Nutzung von Energie wird in Zukunft durch deren Verteuerung immer mehr an Bedeutung gewinnen. Um die verfügbare Energie möglichst effizient zu nutzen, ist es in vielen Fällen unter anderem nötig, anfallende Wärme bzw. Kälte möglichst effizient zu speichern.

Wärmespeicherung kann dort eine wichtige Rolle spielen, wo es gilt:

- Angebot und Nachfrage von Wärme im Zeitverlauf anzupassen,
- Angebot und Nachfrage von Wärme in der Leistung anzupassen,
- Versorgungssicherheit, bzw. netzunabhängige Versorgung zu gewährleisten,
- Wärme an einen anderen Ort zu transportieren.

Viele „Wärme- bzw. Kältequellen“ wie Solarenergie, Abwärme aus energieintensiven Prozessen oder Kälte aus der Umgebung können erst sinnvoll und wirtschaftlich genutzt werden, wenn durch Speicherung die Zeit zwischen Anfall und Bedarf überbrückt werden kann. Unter anderem durch stetig steigende Komfortansprüche werden immer höhere Ansprüche an die Wärme und Kälteversorgung gestellt. Wichtige Punkte hierbei sind:

- eine gleich bleibende Temperatur, z. B. beim Heizen bzw. Klimatisieren von Gebäuden oder für den Innenraum von Transportbehältern [54],
- geringer Platzbedarf der Versorgungssysteme.

Hierfür bietet der Einsatz von Latentwärmespeichermaterialien (engl. Phase Change Material / PCM), also Materialien, die Wärme oder Kälte in einem Phasenübergang speichern, viel versprechende Lösungsansätze.

Die Idee, Wärme oder Kälte in einem Phasenübergang zu speichern ist nicht neu. Schon die Römer nutzten das Schmelzen von Eis, d. h. den Phasenübergang fest-flüssig, um Lebensmittel kühl zu halten. Dies blieb lange Zeit praktisch die einzige Möglichkeit Kälte in größerem Maßstab bereit zu stellen.

Die ersten Versuche PCMs zur Wärmespeicherung einzusetzen, wurden um 1940 in den USA durchgeführt [55]. Ziel dieser Arbeiten war die Speicherung von solar erzeugter Wärme, um ein Wohnhaus zu heizen. Die Langzeitstabilität des damals verwendeten PCMs war jedoch nicht gegeben, sodass die Arbeiten wieder eingestellt wurden. Während der Ölkrise nach 1974 wurde wiederum an Latentwärmespeichern und -materialien geforscht. Allerdings konnte sich auch diesmal diese Technik aufgrund der wieder sinkenden Energiepreise nicht durchsetzen.

In den letzten 10 Jahren wurden durch den Treibhauseffekt motiviert, große Anstrengungen hinsichtlich CO₂-Einsparung unternommen. Im Zuge dessen wurden Techniken der Wärmespeicherung untersucht und weiterentwickelt. Auch die Latentwärmespeicherung wurde so weiterentwickelt und konnte vor allem durch Anwendungen, die zwar wirtschaftlich waren, aber keine Energieeinsparung brachten, auf dem Markt Fuß fassen. Durch die Weiterentwicklung der PCMs, besonders hinsichtlich der Handhabung, ist nun auch die Zeit für energetisch sinnvolle und wirtschaftliche Anwendungen gekommen. [64]

Vor allem in der Gebäudetechnik ist ein Einsatz von PCM sinnvoll, um die Wärmekapazität insbesondere von Gebäuden in Leichtbauweise zu erhöhen. Auf diesem Gebiet scheint die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von PCM-Materialien inzwischen gegeben, weshalb mehrere Firmen versuchen Produkte hierzu auf den Markt zu bringen bzw. in den letzten Jahren auf den Markt gebracht haben [10], [82], [90], [107]. Zum Beispiel hat die Firma BASF AG 2003/2004 ein mikroverkapseltes Paraffin, Micronal DS 5001X auf den Markt gebracht [6], [7], [50], das in verschiedenen Produkten wie Gipsplatten [48] und Putzen [44] weiterverarbeitet wird.

Da sich gezeigt hat, dass es, wenn überhaupt, nur mit sehr hohem technischen Aufwand und damit sehr hohen Kosten machbar ist, Salzhydrate in Mikrokapseln einzuschließen [62], [96],

werden diese PCMs z. B. von der Firma Dörken GmbH [29] oder der schwedischen Firma Climator [18] in Aluminiumverbundfoliebeutel oder Metallbehältern [61] makroverkapselt angeboten.

Ein noch ungelöstes Problem beim Einsatz von PCMs ist die Vermessung des genauen Verlaufs des Schmelzbereiches über der Temperatur. Die meisten PCMs weisen einen Schmelzbereich auf, der sich über mehrere Grad Celsius erstrecken kann, weshalb auch die Wärme über diesen Temperaturverlauf hinweg gespeichert wird. Für die Anwendung ist dies grundsätzlich meist kein Problem, aber für die Auslegung der Speicher ist die Kenntnis des Verlaufs der Speicherfähigkeit über der Temperatur unter Umständen von enormer Bedeutung. Zum Beispiel bei der passiven Klimatisierung, dem Hauptanwendungsgebiet, auf das die meisten Produkte momentan ausgerichtet werden, versucht man die Raumtemperatur von Büro- oder Wohnräumen zu stabilisieren. Dazu muss die in den Raum eingekoppelte Wärme in den dafür vorgesehenen PCM-Speichern, die sich in den Wänden oder Decken befinden, gespeichert und wieder abgegeben werden. Die zur Verfügung stehenden treibenden Temperaturdifferenzen sind relativ gering, da die Raumtemperatur 26 °C nicht weit übersteigen [4], [58] und z. T. nur Temperaturen von 15 °C - 20 °C zum Regenerieren des PCMs, z. B. mit kalter Nachtluft, zur Verfügung stehen. Deshalb hat man nur eine Temperaturdifferenz von ca. 5 K für das Laden bzw. Entladen zur Verfügung. Bei diesen kleinen Temperaturdifferenzen wirken sich Unsicherheiten von nur einem Grad in der Speichertemperatur bzw. im Verlauf der gespeicherten Energie als Funktion der Temperatur dramatisch aus [10].

Da es noch keine Richtlinie oder Normung zur Angabe der Eigenschaften von Latentwärmespeichermaterialien gibt, werden von Anbieter zu Anbieter verschiedene Angaben gemacht. Zum Beispiel wird anstatt des Schmelzbereiches lediglich ein Schmelzpunkt angegeben, der zudem noch auf verschiedene Weise bestimmt wird und somit auch für das gleiche Material, je nach Bestimmungsmethode, unterschiedliche Werte annimmt. Auch die Speicherdichte wird auf unterschiedliche Weise angegeben. So wird z. T. die gesamte aufgenommene Wärme, also mit sensibler Wärme über einen bestimmten Temperaturbereich verwendet, oder aber nur die reine Übergangsenthalpie angegeben. Sowohl für die Anbieter von reinen PCMs, Anbietern von PCM-Produkten als auch den Anwender von PCM(-Produkten) ist dies ein dringendes Problem, das gelöst werden muss. Deshalb haben sich vor kurzem einige Firmen und Forschungsinstitute unter Beteiligung des ZAE Bayern zu einer Gütegemeinschaft zusammengeschlossen, in deren Rahmen Messverfahren und Gütekriterien für bzw. Richtlinien zur Angabe der Eigenschaften von PCMs erarbeitet werden sollen.

Zu dem Problem der Angabe der Stoffdaten der PCMs kommt noch das Kernproblem, dass die Werte mit unterschiedlichen Messverfahren und -parametern bestimmt werden, die Einfluss auf das Ergebnis haben. Üblicher Weise werden die PCMs heute mit einem DSC (Differential Scanning Calorimeter) vermessen. Dabei wird mit einer Heizrate von 2 K/min gearbeitet, die zur Charakterisierung von Phasenübergängen laut DIN-Norm empfohlen wird [23]. In Abbildung 1-1 sieht man DSC-Messungen an einem kommerziellen PCM auf Paraffinbasis bei verschiedenen Heizraten (Geschwindigkeit der Temperaturänderung).

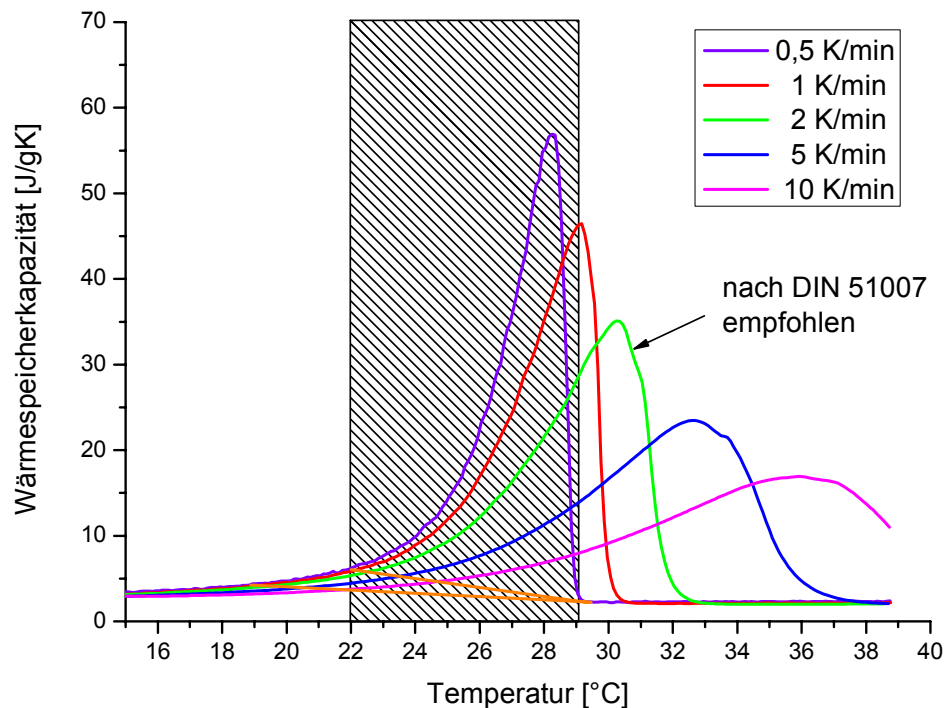


Abbildung 1-1: DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten an Paraffin RT 27 der Firma Rubitherm GmbH. Für die Raumklimatisierung wichtigen Temperaturbereich (Schraffur). Orange: Beispiele für zwei mögliche Basislinien.

Man kann deutlich erkennen, dass der Temperaturverlauf stark von der verwendeten Heizrate abhängt. Der Kurvenverlauf der Messung mit der üblicherweise verwendeten Heizrate von 2 K/min unterscheidet sich deutlich von den anderen Messungen. Als Schmelzpunkt wird hier z. B. die Temperatur des Peakmaximums angegeben, die, wie man deutlich sieht, je nach Heizrate stark unterschiedlich ist. In einer erst kürzlich veröffentlichten Doktorarbeit [42] und verschiedenen aktuellen Veröffentlichungen [40], [41] wird dieses Problem, dass man bei unterschiedlicher Heizrate unterschiedliche Ergebnisse mit dem DSC erhält, zwar diskutiert, aber keine Lösung des Problems angeboten. Auch für die Schmelzenthalpie, die proportional der Fläche unter dem Peak ist, kann kein definierter Wert angegeben werden, da die Basislinie, die verwendet wird, um die sensible Wärme abzuziehen, nicht eindeutig festgelegt werden kann. Man sieht, dass schon bei einem Messverfahren bzw. Gerät, durch unterschiedliche Wahl der Messparameter und unterschiedliche Auswertung der Messergebnisse, eine Vielzahl von unterschiedlichen Werten für ein und dasselbe Material entstehen.

Als Zielvorgabe für die Genauigkeit der Angaben und somit der Messungen wurde im Rahmen der Vorgespräche zur Gütegemeinschaft PCM eine Genauigkeit in der Temperatur von $\pm 0,5$ K und in der gespeicherten Energie von ± 10 % festgelegt. Zudem wurde, da sich einige Materialien während des Heizens und Kühlens unterschiedlich verhalten, festgelegt, dass die Messungen für beide Fälle durchzuführen sind.

Ziel dieser Arbeit war, die physikalischen Eigenschaften typischer PCMs, die für deren kalorische Vermessung wichtig sind, darzustellen und die physikalisch-technischen Ursachen aufzuklären, welche zu den oben genannten Abweichungen im gemessenen Enthalpieverlauf führen. Weiter sollte untersucht werden, welche Verfahren zur Vermessung des exakten Temperaturverlaufs der Enthalpie und somit der gespeicherten Energie geeignet sind.

Speziell wurde aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse weiterhin untersucht, inwieweit das verbreitete DSC-Verfahren für die genaue Vermessung des Temperaturverlaufs der Enthalpie verwendbar ist und welche Messmethodik dabei angewandt werden muss. Um dies zu untersuchen, wurde ein Simulationsprogramm erstellt, mit dem die Temperaturänderungen im Gerät und der Probe während der Messung berechnet werden können. Mit diesem Simulationsprogramm wurden für das übliche Messverfahren im Scanning-Betrieb und für eine Stufenmethode untersucht, mit welchem Temperaturfehler der Temperaturverlauf der Enthalpie während des Schmelzens bestimmt werden kann.

Da kein übliches, kommerzielles Messverfahren für alle PCMs als geeignet identifiziert werden konnte, wurde ein bekanntes, einfaches Messverfahren, die sog. T-History-Methode [109] in ihren physikalischen Grundlagen experimentell weiterentwickelt, um Daten in der oben genannten Genauigkeit für eine Vielzahl von PCMs zu erhalten.

2 Grundlagen

2.1 Prinzip der Latentwärmespeicherung

Gewöhnlich treten bei der Speicherung von Wärme, z. B. im Warmwasserspeicher oder Kachelofen, große Temperaturänderungen von mehreren 10 K auf. Bei der Einspeicherung von Wärme in das Speichermedium erhöht sich dessen Temperatur (blaue Kurve, Abbildung 2-1). Diese Form der Wärmespeicherung wird deshalb auch fühlbare oder sensible Wärmespeicherung genannt. Unter Latentwärmespeicherung versteht man die Speicherung von Wärme in einem Material, welches beim Speicherprozess einen Phasenübergang, z. B. fest – flüssig, erfährt. Bei der Einspeicherung von Wärme in das Speichermedium beginnt das Material beim Erreichen der Temperatur des Phasenübergangs zu schmelzen und erhöht dann, trotz weiterer Einspeicherung von Wärme, seine Temperatur theoretisch nicht, bis das Material komplett geschmolzen ist. Erst dann tritt wieder eine merkliche Erhöhung der Temperatur auf (rote Kurve, Abbildung 2-1).

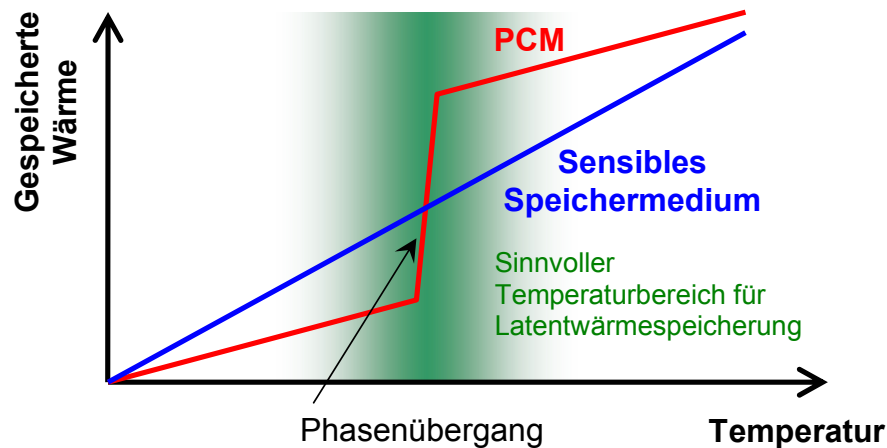


Abbildung 2-1: Vergleich der Wärmespeicherung durch sensible und latente Wärme.

Da für längere Zeit trotz Wärmezufuhr keine merkliche Temperaturerhöhung auftritt, nennt man die während des Phasenübergangs eingespeicherte Wärme "versteckte Wärme" oder auch "latente Wärme". Im Falle eines Phasenübergangs fest – flüssig ist die latente Wärme gleich der Schmelz- oder Kristallisationswärme des Speichermediums. Latentwärmespeicherung ist allgemein in Form von Eis(speichern) oder von Wärmekissen, die in heißem Wasser „geladen“ werden, bekannt. Die Speicherung von Kälte im Winter mittels Eis oder Schnee zur Kühlung oder Klimatisierung im Sommer war früher eine weit verbreitete Anwendung, die erst mit der Einführung der Kompressionskältemaschinen aufgegeben wurde. Heute wird sie aus Energiespargründen wieder diskutiert und z. T. bereits eingesetzt ([66], [71], [86]).

Durch den Effekt der latenten Wärme, d. h. der Wärmespeicherung ohne nennenswerte Temperaturänderung, ergeben sich zwei wesentliche Vorteile:

1. Es ist möglich in einem kleinen Temperaturbereich verhältnismäßig große Wärme- / Kältemengen zu speichern und somit hohe Speicherdichten zu erreichen.
2. Da der Phasenübergang über einen gewissen Zeitraum bei praktisch konstanter Temperatur vonstatten geht (Abbildung 2-2), besteht die Möglichkeit, Temperaturschwankungen zu glätten und dadurch z. B. kurzzeitig auftretende hohe Temperaturen zu verhindern.

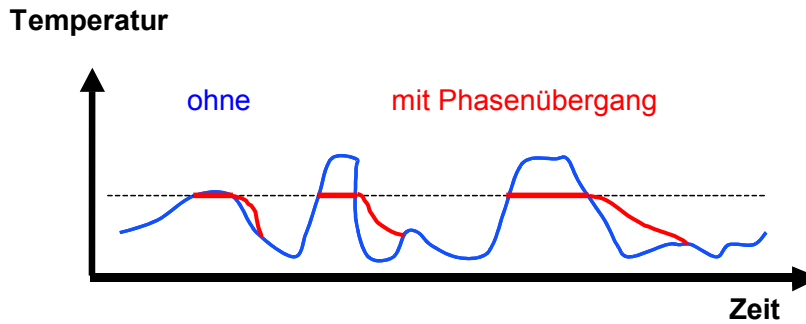


Abbildung 2-2: Glättung einer Temperaturschwankung und Reduzierung von kurzzeitig auftretende hohe Temperaturen mittels Speicherung von latenter Wärme (rot) im Vergleich zur Speicherung von sensibler Wärme (blau).

2.2 Stoffklassen für Latentwärmespeichermaterialien¹

Da Eis mit einem Schmelzpunkt bei 0 °C natürlich in großen Mengen vorkommt, war es das erste PCM, das zur Kältespeicherung, vor allem in so genannten „Eisschränken“, verwendet wurde.

Latentwärmespeicherung kann jedoch auch in anderen Temperaturbereichen zur Anwendung kommen. Je nach Anwendungsfall muss ein Material mit geeigneter Temperatur des Phasenwechsels ausgewählt werden. Dabei werden je nach Temperaturbereich verschiedene Materialklassen eingesetzt (Abbildung 2-3).

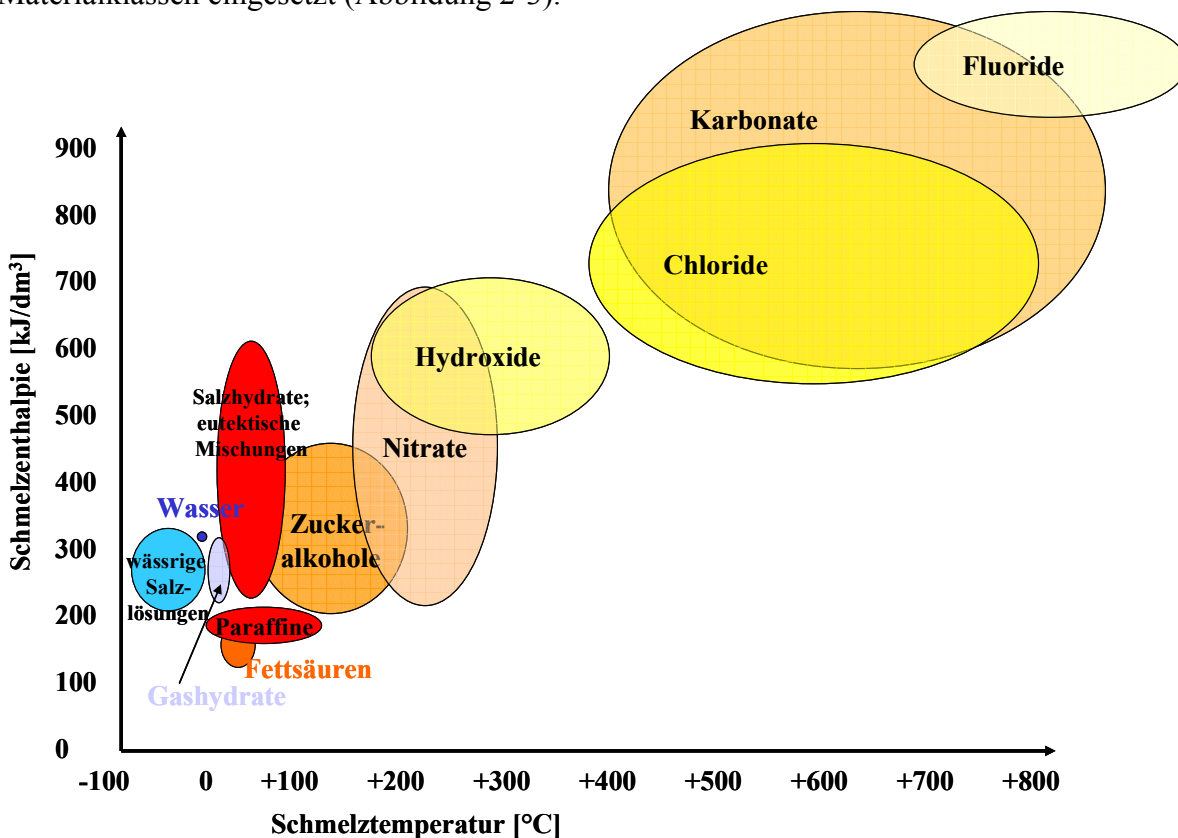


Abbildung 2-3: Typische volumenspezifische Schmelzenthalpien und zugehörige Temperaturbereiche von Materialklassen zur Latentwärmespeicherung.

¹ Generelle Quellen zum Thema „Stoffklassen von Latentwärmespeichermaterialien“: [33], [56], [107]

Kältespeicherung unter 0 °C [19]

Momentan werden, neben Wasser/Eis zur Klimakältespeicherung, wässrige, z. T. eutektische Salzlösungen zur Prozesskältespeicherung eingesetzt. Diese Salzlösungen sind schon lange aus anderen Gebieten, wie z. B. als Kältemischungen im Labor oder als Streugut im Winterdienst, bekannt. Dass diese Kältespeicher bereits eingesetzt werden, liegt vor allem daran, dass der Wirkungsgrad von Kältemaschinen mit zunehmendem Temperaturhub, über den sie die Wärme anheben müssen, stark abnimmt. Das hat zur Folge, dass die Produktion der Kälte in der Nacht durch die geringeren Umgebungstemperaturen günstiger ist als am Tag, was zusätzlich durch geringere Strompreise während der Nachtstunden begünstigt wird. Da die Kälte aber tagsüber benötigt wird, ist eine Kältespeicherung nötig. Wegen des abnehmenden Wirkungsgrades der Maschinen will man die Kälte aber nicht bei unnötig tiefen Temperaturen erzeugen, weshalb ein möglichst geringer Temperaturhub für die Speicherung angestrebt wird. Bei eben diesen geringen Temperaturhuben weisen Latentwärmespeicher deutlich höhere Speicherdichten auf als Kältespeicher, die die Kälte sensibel speichern (Solespeicher).

Durch gleichzeitige Kälteproduktion und Entladung eines Kältespeichers kann man Spitzenleistungen mit einer vergleichsweise kleinen Kältemaschine decken, wodurch die Investitionskosten reduziert werden können.

Aus diesen Gründen war der Einsatz solcher Latent-Kälte-Speicher bereits sehr früh wirtschaftlich, weshalb vor allem Eisspeicher aber auch Speicher mit eutektischen Salzlösungen bereits weit verbreitet sind.

Hochtemperatur über 120 °C [91]

PCMs mit Schmelztemperaturen über 120 °C werden momentan für spezielle Anwendungen, wie z. B. Zwischenspeicherung von Hochtemperaturwärme in Parabolrinnen-Solarkraftwerke, untersucht, aber noch nicht eingesetzt. Da man in diesem Temperaturbereich mit relativ großen Temperaturhuben (mehrere 10 K) arbeiten kann, ist eine sehr genaue Vermessung des Schmelzbereichs in den meisten Fällen nicht nötig.

Als Materialien werden vor allem Salze und deren eutektischen Mischungen untersucht.

Niedertemperaturbereich 0 °C bis etwa 120 °C

An Latentwärmespeicherung im Temperaturbereich von etwa 0 °C bis etwa 120 °C herrscht momentan reges Interesse. Dies liegt daran, dass große Verbesserungen in den technischen Eigenschaften der hier verwendeten PCMs erzielt wurden und zusätzlich die Wirtschaftlichkeit bei mehreren Anwendungen innerhalb dieses Temperaturbereichs gekommen zu sein scheint.

In diesem Temperaturbereich werden vor allem Materialien aus zwei Stoffklassen eingesetzt, die inzwischen auch kommerziell erhältlich sind. Dabei handelt es sich um PCMs auf Paraffin- bzw. Salzhydrat-Basis.

Paraffine [76]

Paraffine werden im Temperaturbereich von knapp unter 0 °C bis etwa 120 °C eingesetzt. Um beim Schmelzen eine möglichst hohe Energiedichte und einen schmalen Schmelzbereich zu erhalten, werden sehr enge Schmitte aus wenigen unterschiedlichen n-Alkanen eingesetzt. Das heißt, es handelt sich um Mischungen aus sehr wenigen, fast gleich langen n-Alkanen. Da reine n-Alkane in der Herstellung sehr teuer sind, ist deren Einsatz als PCM nur in Ausnahmefällen denkbar.

Sie werden oft wegen ihrer chemischen Reaktionsträgheit und somit einfachen Handhabung eingesetzt. Zusätzlicher Vorteil der Paraffine gegenüber den Salzhydraten ist die vernachlässigbare bzw. nicht auftretende Unterkühlung der Paraffine. Gegenüber den

Salzhydraten haben sie typischerweise ähnliche massebezogene Energiedichten. Wegen ihrer geringeren Dichte sind sie allerdings bei der volumenbezogenen Energiedichte unterlegen.

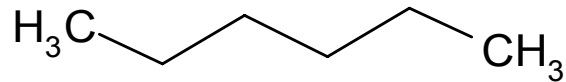


Abbildung 2-4: Beispielhaftes n-Alkan; hier: Hexan [16]

Salzhydrate [56]

Salzhydrate und eutektische Mischungen aus ihnen werden im Temperaturbereich von 5 °C bis etwa 130 °C eingesetzt. Salzhydrate sind Verbindungen zwischen einem Salz und Wasser. Dabei bildet das Wasser eine so genannte Hydrathülle um bestimmte Ionen des Salzes. Aus diesen so veränderten Ionen bildet sich ein neuer Kristall. Die Schmelztemperatur solcher Zwischenverbindungen liegt zwischen den Schmelztemperaturen der Ausgangssubstanzen, also hier über 0 °C für Wasser und unterhalb der Schmelztemperatur des Ausgangssalzes.

Allerdings sind Salzhydrate bei Umgebungsdruck nur bis zu Temperaturen von etwa 130 °C stabil, da darüber der Dampfdruck des Wassers so stark ansteigt, dass es verdampft und damit das Salzhydrat zerfällt.

Wegen ihrer höheren Dichte sind Salzhydrate in der volumenbezogenen Energiedichte klar im Vorteil, zeigen aber gegenüber vielen Metallen meist eine hohe Korrosivität. Auch die Schmelz- und Kristallisationseigenschaften bereiten bei vielen Salzhydraten Probleme hinsichtlich der Langzeitstabilität und der Kristallisationsauslösung.

2.3 Verbundmaterialien

Viele der oben beschriebenen Materialien haben eine geringe Wärmeleitfähigkeit, die zu Problemen bei der Auslegung von Latentwärmespeichern führt (vgl. Kapitel 2.4.7). Deshalb wurde vor einigen Jahren am ZAE Bayern ein Verbundmaterial aus PCM und Graphit entwickelt, das eine im Vergleich zu den Ausgangs-PCMs um einen Faktor 8 - 100 höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist, wobei nur ein Volumenanteil von 10 % mit Graphit besetzt wird [63]. Dieses Verfahren wurde von der Firma SGL TECHNOLOGIES GmbH aufgegriffen und für verschiedene PCMs weiterentwickelt (Abbildung 2-5).



Abbildung 2-5: Von SGL TECHNOLOGIES GmbH hergestellte Paraffin-Graphitmatrix-Verbund (links) und NaOAc·3H₂O-Graphit-Verbund-Granulat.

Ein weiterer Grund für die Herstellung eines Verbundmaterials ist die mangelnde Stabilität einiger PCMs, vor allem bei Mischungen aus mehreren Komponenten. Um zu verhindern, dass sich die einzelnen Komponenten des PCMs großräumig separieren, versucht man deren Viskosität über Zusätze sehr stark zu erhöhen oder in eine Trägerstruktur, wie z. B. einem Kunststoffschäum einzubringen (Abbildung 2-6).



Abbildung 2-6: SP 22 (experimentell) der Rubitherm GmbH in einen Schaum eingebracht und mit einer Aluminiumverbundfolie in Plattenform verschweißt (aufgeschnitten).

2.4 Physikalische Eigenschaften von Latentwärmespeicher-materialien

2.4.1 Dichte

Eine entscheidende Größe bei der Auslegung eines Wärmespeichers ist der Platzbedarf des Speichers. Die Wärmekapazität bzw. die Enthalpie werden meist in gewichtsbezogenen Einheiten angegeben, die über die Dichte des PCMs in volumenbezogene Einheiten umgerechnet werden können. Die Dichte ρ wird meist in g/cm^3 oder kg/l angegeben und ist meist schwach temperaturabhängig. Beim Übergang von einer Phase in eine andere kann sich die Dichte allerdings signifikant ($\sim 10\%$) ändern, was bei der Konstruktion von Verkapselungen für Latentwärmespeichermaterialien zu beachten ist und oft erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der Stabilität der Verkapselung bereitet. [59]

2.4.2 Wärmekapazität im sensiblen Bereich und thermodynamische Potentiale¹

Wärmekapazität

Die Translationsenergie (3 Raumrichtungen $\hat{=}$ 3 Freiheitsgraden) der Moleküle eines Systems

$$\langle W \rangle_t = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_t = \frac{3}{2} k_{\text{Boltzmann}} T \quad (2-1)$$

m : Masse, v : Geschwindigkeit, $k_{\text{Boltzmann}}$: Boltzmannkonstante, T : absolute Temperatur

bezeichnet man als Innere Energie.

Betrachtet man ein makroskopisches System von zwei Körpern verschiedener Temperatur, so stellt man fest, dass sich die Temperaturen angleichen, wenn sich die beiden Körper berühren. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die Energiemenge, die der wärmere Körper abgibt, gleich derjenigen sein muss, die der Kältere aufnimmt. Für die abgegebene Wärmemenge gilt:

$$\Delta Q = c_v \cdot m \cdot \Delta T \quad (2-2)$$

ΔQ : übertragene Wärmemenge, c_v : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen, m : Masse des betrachteten Körpers, ΔT : Temperaturdifferenz

Die spezifische Wärmekapazität c_v ist eine temperaturabhängige Stoffeigenschaft. Betrachtet man die Möglichkeiten eines Teilchens Energie aufzunehmen, so unterscheidet man zwischen translatorischen, Rotations- und Schwingungsanregungen. Aus quantenmechanischen Überlegungen ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur die Schwingungsfreiheitsgrade und zum Teil auch die der Rotationen „eingefroren“ sind. Da somit die Anzahl der Freiheitsgrade temperaturabhängig ist, ist auch die Fähigkeit eines Moleküls Energie aufzunehmen temperaturabhängig. Makroskopisch betrachtet ist dies der Anstieg der Wärmekapazität mit der Temperatur.

Für Festkörper gilt weit oberhalb der Debye-Temperatur

$$\Theta_D = \frac{\hbar \pi c_s}{k_{\text{Welle}} d} \quad (\text{folgt aus quantenmechanischen Überlegungen}) \quad (2-3)$$

\hbar : Plancksche Konstante, c_s : Schallgeschwindigkeit, k_{Welle} : Wellenzahl, d : Abstand der Gitteratome

das Gesetz von Dulong-Petit, wenn man annimmt, dass jedes Teilchen in einem Festkörper sechs Schwingungsfreiheitsgrade (3 kinetische und 3 potentielle) hat:

$$C_{\text{Mol}} \approx 3 N_A k_{\text{Boltzmann}} = 3 R_{\text{Gas}} = 25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (2-4)$$

C_{Mol} : molare Wärmekapazität, R_{Gas} : Gaskonstante

¹ Generelle Quelle zum Thema „Wärmekapazität im sensiblen Bereich“: [34]

Für Temperaturen unter Θ_D zeigt Abbildung 2-7 schematisch die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität nach der Debye-Näherung für einen Nichtleiter, deren quantenmechanische Herleitung sich z. B. in [51] oder [53] findet.

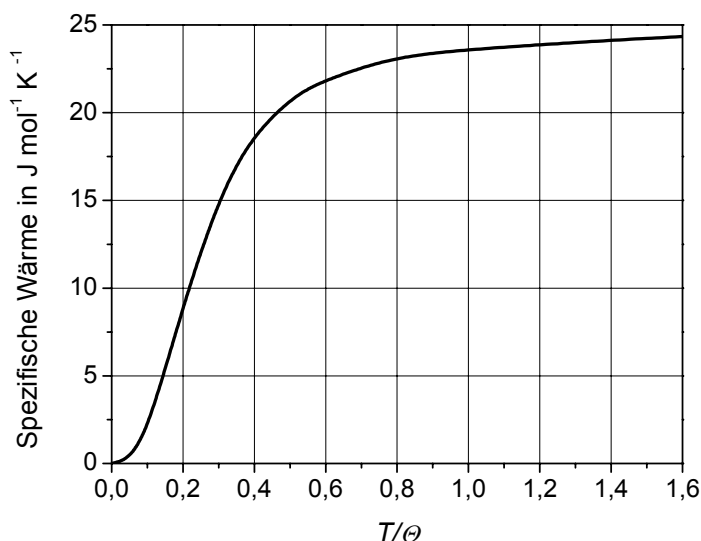


Abbildung 2-7: Schematische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität (bei konstantem Volumen) um die Debye-Temperatur θ [51].

Wenn sich der Aggregatzustand einer Substanz ändert, ändert sich zum einen die Besetzungswahrscheinlichkeit, mit der die Zustände besetzt sind, aber zugleich auch die Zustandsdichte. Die Wärmekapazität ist aber abhängig von der Änderung mit der Temperatur des Produkts der Besetzungswahrscheinlichkeit und der Zustandsdichte. Die Ableitung dieses Produktes kann während der Änderung des Aggregatzustand (und in dessen Nähe) zu- oder abnehmen. Somit kann auch die spezifische Wärme über (und in der Nähe) einer Aggregatzustandsänderung (z. B. Schmelzen) fallen (z. B. Indium) oder steigen (z. B. Wasser).

Da alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt sind, wird sich die Energie aus (2-1) gleichmäßig auf die drei Freiheitsgrade der Translation verteilen. Aus dem Äquipartitionsprinzip ergibt sich weiter, dass auch auf alle weiteren Freiheitsgrade f jeweils der gleiche Energiebetrag

$$E = \frac{1}{2} k_{\text{Boltzmann}} T \quad (2-5)$$

entfällt. Hieraus folgt für die Energie eines einzigen Teilchens:

$$E_{\text{Teilchen}} = \frac{f}{2} k_{\text{Boltzmann}} T \quad (2-6)$$

Sei jetzt weiter m die Masse eines Teilchens und M die Masse eines Körpers, so enthält dieser $n = \frac{M}{m}$ Teilchen.

$$\begin{aligned} E_{\text{Körper}} &= n \frac{f}{2} k_{\text{Boltzmann}} T = \frac{Mf}{2m} k_{\text{Boltzmann}} T \\ C_v &:= \frac{Mf}{2m} k_{\text{Boltzmann}} \\ c_v &:= \frac{f}{2m} k_{\text{Boltzmann}} \end{aligned} \quad (2-7)$$

f : Freiheitsgrade, C_v : Wärmekapazität bei konstantem Volumen, c_v : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen, $k_{\text{Boltzmann}}$: Boltzmannkonstante, m : Masse eines Teilchens, M : Masse eines Körpers, $n = \frac{M}{m}$: Anzahl der Teilchen.

Für Eisen ergibt sich z. B. ein berechneter Wert von $444 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ für die spezifische Wärmekapazität. Gemessen wird ein Wert von $460 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ bei Raumtemperatur. [34]

c_v ist die spezifische Wärmekapazität eines Körpers bei konstant gehaltenem Volumen. Sie besagt, welche Wärme ΔQ nötig ist, um diesen Körper um ΔT zu erwärmen. Davon zu unterscheiden ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p . Es gilt $c_p > c_v$, da sich die zugeführte Wärme bei konstantem Druck auf Volumenarbeit und Temperaturerhöhung aufteilt (siehe auch Gleichung (2-8)). Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist dieser Unterschied aufgrund der geringen Ausdehnung sehr gering. Bei Gasen ist er signifikant.

Thermodynamische Potentiale und Definition der Wärmekapazität bei konstantem Druck

Der Zustand eines Systems kann durch verschiedene, gleichwertige thermodynamische Potentiale beschrieben werden, die sich in den Zustandsgrößen unterscheiden, von denen sie abhängen. Je nach Art des betrachteten Vorgangs erweisen sich einzelnen Potentiale als mehr oder weniger geeignet für die Beschreibung dieses Vorganges. So bietet es sich bei einer isobaren Zustandsänderung an, die Änderung der Enthalpie $dH = TdS + Vdp$ zu betrachten, da der Ausdruck Vdp gleich Null ist. Eine tabellarische Zusammenstellung der thermodynamischen Potentiale für konstante Teilchenzahlen bietet Tabelle 2-1:

Tabelle 2-1: Thermodynamische Potentiale

Innere Energie	$U = \frac{f}{2} R_{\text{Gas}} T$	$dU = TdS - pdV$
Freie Energie	$F = U - TS$	$dF = -pdV - SdT$
Enthalpie	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

Aus der Enthalpie

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + Vdp + pdV$$

ergibt sich mit dem ersten Hauptsatz $dU = dQ - pdV$:

$$dH = dQ + Vdp \quad (2-8)$$

Daraus folgt für einen isobaren Prozess ($dp = 0$) und $c_p = \frac{dQ}{dT}$ die Definition der Wärmekapazität:

$$dH = dQ \quad (2-9)$$

$$c_p := \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, [5], [52], [89], [102]$$

f: Anzahl der Freiheitsgrade, R_{Gas} : allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur, S : Entropie, p : Druck, V : Volumen, Q : Wärme, c_p : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Da kalorimetrische Untersuchungen meist bei annähernd konstantem Druck durchgeführt werden, ist dies eine sehr wichtige Größe für die Kalorimetrie.

2.4.3 Phasenumwandlung im Idealfall¹

Ändert sich der Aggregatzustand eines Stoffes, so spricht man von einer Phasenumwandlung. Diese Phasenumwandlungen sind nach ihren thermodynamischen Eigenschaften eingeteilt.

Phasenumwandlungen 1. Ordnung

Phasenumwandlungen erster Ordnung sind dadurch definiert, dass die Enthalpie H bei der Phasenübergangstemperatur unstetig ist, d. h. sie macht dort einen Sprung (Abbildung 2-8). Genau dieser Enthalpieunterschied wird bei der Latentwärmespeicherung ausgenutzt. Beispiele hierfür sind die bekannten Schmelz- und Siedevorgänge. Allerdings werden praktisch fast nur fest-flüssig oder in einigen Einzelfällen fest-fest Phasenübergänge zur Latentwärmespeicherung verwendet, da flüssig-gasförmig Übergänge enorm hohe Volumenänderungen zeigen, die technisch schwer zu handhaben sind.

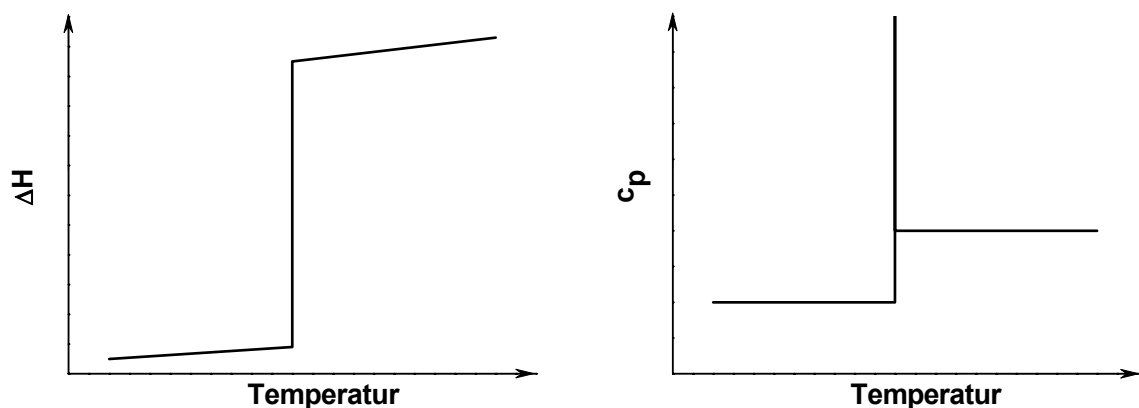


Abbildung 2-8: Schematischer Verlauf der Enthalpie (links) und der spezifischen Wärmekapazität (rechts) bei einem Phasenübergang erster Ordnung.

Bei der Angabe des Enthalpieunterschieds bei einem Phasenübergang werden implizit die Grenzen des Phasenübergangs als Ausgangs- und Endzustände angenommen und man spricht von Phasenübergangsenthalpie.

Phasenumwandlungen höherer Ordnung

Bei Phasenübergängen höherer Ordnung ist die Enthalpie H stetig, nur die erste Ableitung von H nicht. Das bedeutet, dass sich bei solchen Phasenumwandlungen die Wärmekapazität ändert, aber keine zusätzliche Enthalpieänderung, die bei der Latentwärmespeicherung ausgenutzt werden kann, auftritt. Deshalb sind Materialien mit Phasenübergängen höherer Ordnung als Latentwärmespeichermaterialien ungeeignet. Beispiele für Phasenübergänge höherer Ordnung sind der Übergang vom normal leitenden zum supraleitenden Kristall oder der λ -Übergang des flüssigen Heliums.

2.4.4 Phasenübergang im Realfall

Gerade bei PCMs, die aus einer Mischung von mehreren Komponenten bestehen, handelt es sich beim Phasenübergang nicht um eine Reaktion bei einer definierten Temperatur, sondern sie zieht sich über einen gewissen Temperaturbereich hin.

Dass reale Materialien keinen Schmelzpunkt, sondern einen Schmelzbereich aufweisen, kommt daher, dass der Kristall nur eine begrenzte Ausdehnung hat und nicht perfekt ist, d. h.

¹ Generelle Quelle zum Thema „Phasenumwandlung im Idealfall“: [99]

dass er Störungen aufweist. Durch diese Störungen kommt es zu einer geringfügig niedrigeren Bindungsenergie, die sich in einer leicht geringeren Übergangstemperatur äußert. Da diese Störungen sich auf unterschiedliche Bereiche des Kristalls anders auswirken, kommt es bei diesen zu Abweichungen in der Übergangstemperatur. Auch Atome oder Moleküle an der Oberfläche des Materials sind weniger und je nach Lage auch unterschiedlich stark gebunden als die im Material. Das heißt, dass sich die definierte Übergangstemperatur des unendlich ausgedehnten, ungestörten Kristalls sich zu tieferen Temperaturen zu einem Übergangsbereich ausdehnt. Bei sehr reinen Materialien, die einen fast perfekten Kristall bilden (z. B. hochreine Metalle wie etwa Indium) ist der Temperaturbereich praktisch nicht messbar. Bei verunreinigten Substanzen (keine ideale Lösung) kommt es durch die Ausbildung von mehr oder weniger verunreinigten Kristallen und einer hohen Anzahl an Störungen zu einer mehr oder weniger großen, aber deutlich messbaren Absenkung in der Übergangstemperatur (Gefrierpunktniedrigung). Diese ist punktuell im Kristall unterschiedlich, so dass es zu einer merklichen Verbreiterung des Phasenübergangs zu tieferen Temperaturen kommt. Eine solche Verbreiterung reicht je nach Material und Verunreinigung von praktisch nicht messbar bis zu mehreren Kelvin. Im letzteren Fall ist der Beginn des Schmelzens nicht exakt festgelegt. Das Ende des Schmelzens ist hingegen gut definiert, da es praktisch dem Phasenübergang des unendlich ausgedehnten, perfekten Kristalls entspricht. Daher die Form der c_p -Kurve in Abbildung 2-9.

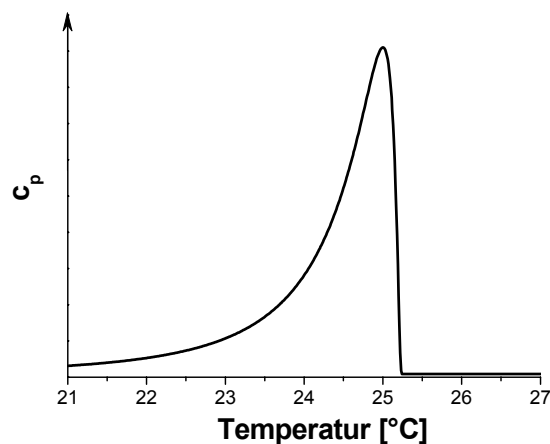


Abbildung 2-9: Beispielhafter Verlauf der spezifischen Wärmekapazität während des Schmelzens eines verunreinigten oder stark gestörten Kristalls.

Auch Mischungen aus untereinander komplett mischbaren Materialien (ideale Lösung) zeigen einen Übergangsbereich (Abbildung 2-10).

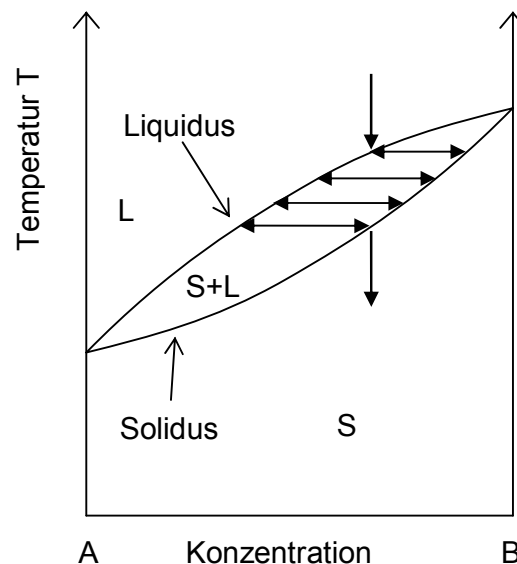


Abbildung 2-10: Phasendiagramm einer idealen Lösung. Die Pfeile (ausgefüllte Spitze) beschreiben für das thermodynamische Gleichgewicht den Weg, der im Phasendiagramm während der Abkühlung einer Probe einer definierten Ausgangskonzentration beschriftet wird.

Beim Wechsel von der festen (S) in die flüssige Phase (L) muss der Zweiphasenbereich (S+L) durchlaufen werden, in dem feste und flüssige Phase nebeneinander existieren. Das Schmelzen findet über einen gewissen Temperaturbereich statt, der Schmelzbereich genannt wird.

Kühlt man die flüssige Phase ab, bildet sich beim Schnittpunkt mit dem Liquidus eine feste Phase mit der Konzentration des Solidus bei dieser Temperatur. Kühlt man die Probe weiter ab, bildet sich immer die feste Phase der Konzentration des Solidus bei dieser Temperatur. Die Konzentration der flüssigen Phase ändert sich entlang des Liquidus. Wenn jeweils das thermodynamische Gleichgewicht abgewartet wird, also auch die Diffusion im Festkörper, erhält man während des Durchlaufens des Zweiphasenbereichs (S+L) bei der jeweiligen Temperatur die feste Phase mit der Konzentration des Solidus und die flüssige Phase mit der Konzentration des Liquidus. Unterhalb der Temperatur des Solidus bei der Ausgangskonzentration erhält man die feste Phase mit eben der Ausgangskonzentration. **Abbildung 2-10.** Beim Aufheizen erfolgt der Vorgang analog. Solange man sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann der thermische Effekt, der während des Übergangsbereichs auftritt, aus den Änderungen der Konzentrationen, die über das Hebelgesetz bestimmt werden können, berechnet werden. Hierzu müssen allerdings die Übergangsenthalpien der Reinstoffe und die Lösungswärme bekannt sein.

Im thermodynamischen Gleichgewicht befindet man sich nur bei extrem langsamer Abkühlung, da sich bei jeder Erniedrigung der Temperatur während des Schmelzbereichs die Konzentration des gesamten, sich bereits gebildeten Festkörpers ändern muss. Dies dauert aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten im Festkörper extrem lange. Somit befindet man sich bei technisch relevanten Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Man erhält bei der Abkühlung feste Phasen mit unterschiedlicher Konzentration der Grundsubstanzen. Für jede Konzentration befindet sich der Schmelzbereich bei anderen Temperaturen, so dass man einen Schmelzbereich der gesamten Probe erhält, der deutlich zu tieferen Temperaturen verbreitert ist, als der, den man aus dem Phasendiagramm erwarten würde. Somit ist auch der thermische Effekt der gesamten Probe über diesen verbreiterten Schmelzbereich verschmiert. Eine Berechnung ist somit nicht mehr möglich. Die Bestimmung dieses Temperaturverlaufs der Enthalpie ist deshalb in der Praxis nicht vorhersagbar und kann nur durch Messung bestimmt werden.

Ähnlich Effekte treten auch bei nicht idealen Lösungen auf.

Um die Schmelztemperatur einstellen zu können enthalten Speicherparaffine stets mehrere, in etwa gleichlange n-Alkane. Damit man jedoch eine möglichst hohe Übergangsenthalpie erreicht, sollte man nur n-Alkane verwenden, die eine ähnliche Kettenlänge besitzen, denn durch den Unterschied in der Kettenlänge kommt es zu Störungen in der Kristallstruktur die die Übergangsenthalpie verringern. In kommerziellen Speicherparaffinen sind jedoch aus Kostengründen stets mehrere unterschiedliche Kettenlängen enthalten.

Bei Salzhydraten kann der Phasenwechsel nur dann genau bei einer festen Temperatur erfolgen, wenn die Konzentrationen der einzelnen Materialkomponenten exakt stimmen. Bei einer Abweichung von den idealen Konzentrationen der Salzhydrate bzw. eutektischen Mischungen kommt man in Bereiche, bei denen der Phasenübergang sich über einen Temperaturbereich hinzieht. Da die Salzhydrate allerdings entweder sehr hygroskopisch oder wasserabgebend sind, ist es schwierig, z. B. den exakten Wassergehalt zu halten. Dies ist bei der Herstellung und Verarbeitung aufwendig, aber auch die Wasserdichtheit der nötigen Verkapselung, unter Umständen über mehreren Jahrzehnten hinweg, ist ein Problem. Zudem werden aus Kostengründen meist Salze in technischer Qualität verwendet, die relativ stark verunreinigt sein können. Durch diese Verunreinigungen kommt es wieder zu einer Verbreiterung des Schmelzbereichs. Zusätzlich werden den Salzhydraten Hilfsstoffe zugesetzt, die einige negative Eigenschaften der Salzhydrate verbessern (z. B. Keimbilder, Verdickungsmittel, etc.) aber wiederum Verunreinigungen darstellen, die den Phasenübergang über einen Temperaturbereich verschmieren.

Zusammenfassend bedeutet dies für PCMs, bei denen es sich aus Kostengründen immer um Substanzen mit lediglich technischer Reinheit bzw. Mischungen mit mehr oder weniger exakten Konzentrationen handelt, dass sie immer einen gewissen Schmelzbereich und keinen definierten Schmelzpunkt aufweisen werden. Der Verlauf der Enthalpie während des Phasenübergangs kann somit nur durch Messung bestimmt werden.

2.4.5 Unterkühlung und primäre Keimbildung

Wird eine Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt abgekühlt, ohne zu kristallisieren, so spricht man von einer „unterkühlten Flüssigkeit“. Dieser Zustand stellt eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht dar und ist metastabil. Die Kristallisation wird lokal durch einen Kristallkeim ausgelöst und breitet sich dann durch den Stoff aus, indem sich Moleküle aus der Schmelze an den Kristallkeim anlagern. Dabei kristallisiert genau so viel der Schmelze, dass die dabei frei werdende Übergangsenthalpie genau ausreicht, um die Mischung aus Schmelze und Kristall wieder auf die Schmelztemperatur des Stoffes zu erwärmen. Weiter frei werdende Wärme würde dazu führen, dass andere Kristalle wieder aufschmelzen (Abbildung 2-11). Reicht die durch die Kristallisation frei werdende Wärme nicht aus, das gesamte Material auf die Schmelztemperatur zu erwärmen, wird diese nicht erreicht und die Temperatur beginnt wieder zu sinken. Typische Abkühlkurven einer unterkühlenden Flüssigkeit sind in Abbildung 2-11 dargestellt.

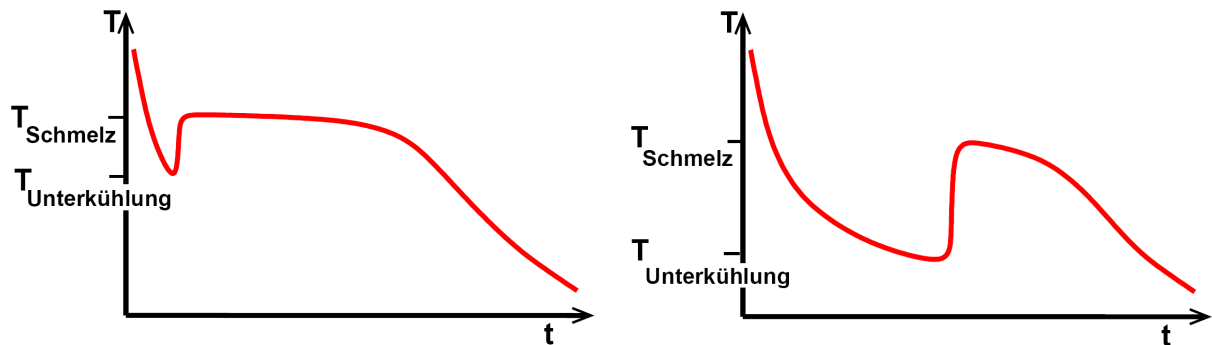


Abbildung 2-11: Schematischer Temperaturverlauf einer Probe bei Wärmeentzug. Links: geringe Unterkühlung, rechts: starke Unterkühlung. Da es sich bei der Keimbildung um einen z. T. statistischen Effekt handelt, ändert sich die Stärke der Unterkühlung von Abkühlung zu Abkühlung.

Wenn man einen Reinstoff erwärmt, schmilzt er bei einer definierten Temperatur T_{Schmelz} , dem Schmelzpunkt. Überhitzung der festen Phase kann man dabei nicht beobachten. Dies liegt daran, dass an der Oberfläche eines Festkörpers die Moleküle der Grenzschicht zwischen dem festen und flüssigen Zustand befinden und bei Erreichen der Schmelztemperatur diese Schicht zu einer makroskopischen flüssigen Phase anwachsen kann. Wenn man nun die Schmelze unter den Schmelzpunkt abkühlt, würde man annehmen, dass die Schmelze ebenso bei T_{Schmelz} erstarrt. Dies tritt aber nicht immer ein, da weder innerhalb der flüssigen Phase noch an deren Oberfläche eine feste Phase vorliegt, an die sich die Moleküle aus der Schmelze anlagern könnten. Damit eine Schmelze unterhalb der Schmelztemperatur erstarren kann, müssen zwei Dinge erfüllt sein.

Es muss

1. ein Kristallisationskeim entstehen und
2. dieser zu einem makroskopischen Kristall anwachsen.

Ist eine dieser zwei Mechanismen nicht möglich, bleibt die Kristallisation aus.

Das Freiwerden der Energie durch das Wechseln der Phase ist proportional zum Volumen des Keims. Je größer der Keim, desto mehr Energie wird frei. Diese Energie ändert sich mit dem Volumen, also näherungsweise mit r^3 , der dritten Potenz des Radius des Keims. Diesem Mechanismus steht aber die aufzuwendende Energie gegenüber, die benötigt wird, um die Oberfläche des Keims zu bilden. Diese Energie ist proportional zur Oberfläche des Keims, ändert sich also näherungsweise mit r^2 . Wenn man nun diese beiden Abhängigkeiten addiert, so ergibt sich ein Potentialwall, den der Keim überwinden muss (Abbildung 2-12, a)) [8]. Wenn man zusätzlich die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Krümmung der Oberfläche berücksichtigt, ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abbildung 2-12, b) für drei verschiedene Verhältnisse der Oberflächenenergie zur Übergangsenthalpie aufgetragen ist ([57], [93]). Man sieht, dass es ein lokales Minimum im Potential bei einem Radius $r \neq 0$ gibt. Das bedeutet, dass in der Schmelze immer Cluster aus mehreren Molekülen, d. h. Keime, vorhanden sind, die aber durch einen Potentialwall am weiteren Anwachsen gehindert werden.

Mit sinkender Temperatur steigt nun die thermodynamisch treibende Kraft an, die den Phasenwechsel begünstigt. Dadurch wird es wahrscheinlicher, dass ein Keim den niedriger werdenden Potentialwall überwinden kann und weiter zu einem ausgedehnten Kristall anwächst. Solch ein Kristall führt dann dazu, dass die Schmelze insgesamt kristallisiert. Die Stärke der Unterkühlung ist also von statistischen Prozessen abhängig und kann deshalb nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden.

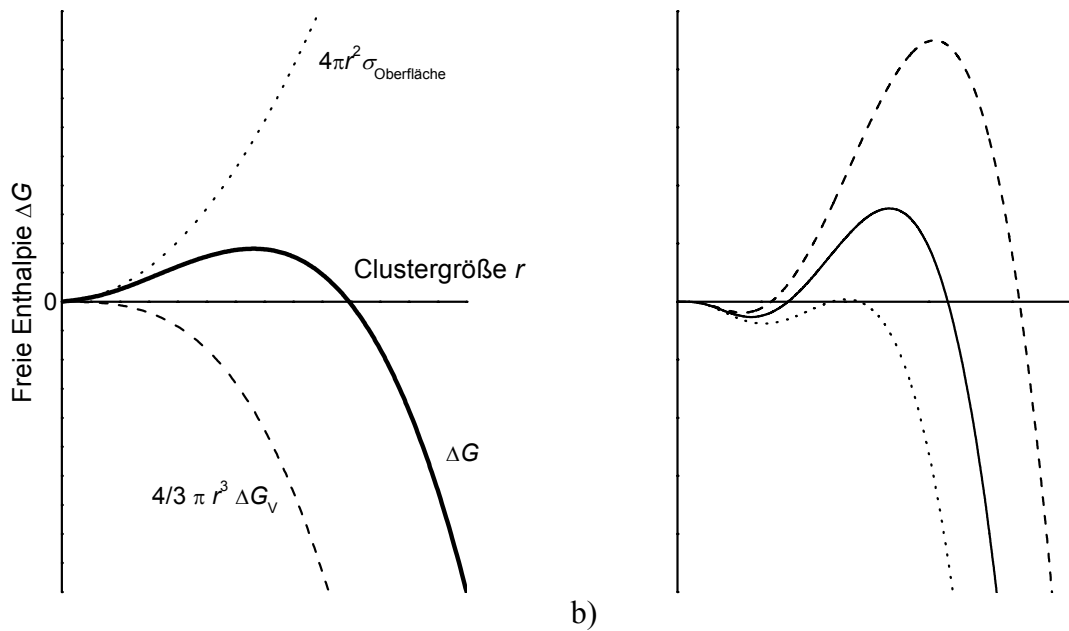


Abbildung 2-12: Schematische Variation der freien Energie über dem Radius des Keims gemäß der klassischen Theorie der Nukleation (a) und bei Berücksichtigung der Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Krümmung der Oberfläche (b). Aufgetragen sind drei verschiedene Verhältnisse der Oberflächenenergie zur Übergangsenthalpie.

Den oben beschriebenen Vorgang, wenn der Keim sich aus dem Material selbst bildet, nennt man homogene Keimbildung. Wenn ein zugefügter Keimbildner, der die Oberflächenenergie des Keims herabsetzt und somit das Anwachsen des Keims begünstigt, an der Keimbildung beteiligt ist, spricht man von heterogener Keimbildung.

2.4.6 Sekundäre und molekulare Keimbildung

Sekundäre Keimbildung

Beim Fortschreiten der Kristallisation auf einem glatten Kristall können sich die einzelnen Moleküle bzw. Kristalleinheiten wie in Abbildung 2-13 schematisch dargestellt anlagern.

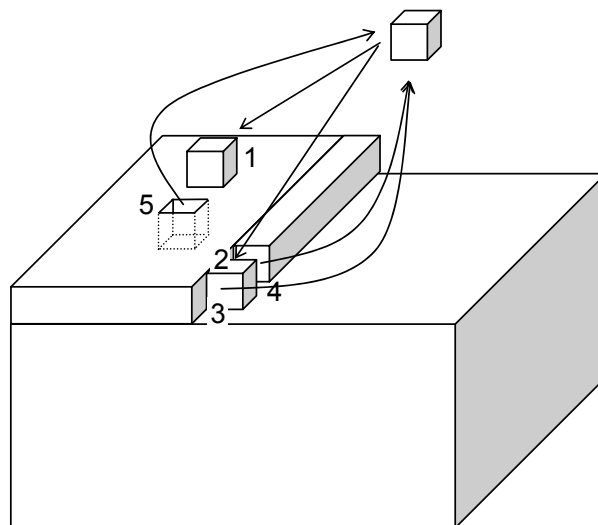


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines Kristalls der aus einzelnen, als würfelförmig angenommenen Molekülen zusammengesetzt ist. Die Zahlen geben die relativen Enthalpien beim Abtrennen (3, 4, 5) bzw. Hinzufügen (1, 2) der einzelnen Moleküle von bzw. zu dem Kristall an.

Dabei werden unterschiedlich große Oberflächenanteile neu gebildet bzw. abgedeckt. Das führt dazu, dass bei den einzelnen Anlagerungen die freiwerdende Enthalpie unterschiedlich groß ist. Nur im Fall 3 wird genauso viel Oberfläche abgedeckt wie neu gebildet. In den Fällen 1 und 2 wird mehr Oberfläche gebildet als abgedeckt und in den Fällen 4 und 5 wird mehr Oberfläche abgedeckt als gebildet. Deshalb sind die Fälle 4 und 5 energetisch begünstigt, weshalb solche Lücken sehr schnell ausgefüllt werden und so ein auf molekularer Ebene glatter Kristall entsteht. Solange Positionen „3“ vorhanden sind, schreitet die Kristallisation mit konstanter Geschwindigkeit fort. Sobald aber alle diese Positionen befüllt sind, müssen Positionen „1“ oder „2“ geschaffen werden, wozu aber analog der primären Keimbildung aus der Schmelze, aufgrund der dabei vorhandenen Energiebarriere eine Keimbildung notwendig ist. Somit wird das weitere Anwachsen des Kristalls durch die Geschwindigkeit dieser „sekundären Keimbildung“ bestimmt.

Diese Keimbildung ist ebenfalls wie die „normale“ oder „primäre“ Keimbildung abhängig von der Unterkühlung. Da bei der Kristallisation allerdings die Übergangsenthalpie frei wird, erwärmt sich die Grenzschicht Kristall-Schmelze auf etwa die Gleichgewichtsübergangstemperatur. Somit liegt kaum eine treibende Temperaturdifferenz für die Keimbildung vor. Deshalb wird das Kristallwachstum durch die fehlende Unterkühlung gebremst. Erst wenn an der Oberfläche des Kristalls wieder eine ausreichende Unterkühlung für die Keimbildung vorliegt, schreitet die Kristallisation voran. Deshalb findet die Kristallisation effektiv erst bei einer tieferen Temperatur als die Gleichgewichtsübergangstemperatur statt.

Da es sich bei der Keimbildung um einen statistischen Effekt handelt, ist sie auch abhängig von der Zeit. Somit ist die effektive Temperatur bei der die Kristallisation stattfindet von der Kühlrate, mit der die Probe abgekühlt wird, abhängig. Die Kristallisationstemperatur liegt mit zunehmender Kühlrate bei niedrigeren Temperaturen.

Zudem muss man bei der sekundären Keimbildung berücksichtigen, dass dabei viele Keimbildungen notwendig sind, um einen Kristall anwachsen zu lassen. Bei der primären Keimbildung aus der Schmelze ist dagegen nur ein einzelner wachstumsfähiger Keim notwendig.

Allerdings ist das Konzept der sekundären Keimbildung schwer zu handhaben, da es Störstellen wie z. B. Schraubenversetzungen gibt, die ein kontinuierliches Wachstum zulassen, da die Kristallisation dabei nie zu einem glatten Kristall führt, an dem sekundäre Keimbildung notwendig ist. Auch sind einige Kristalle von sich aus rau, so dass immer eine Anlagerung ohne energetische Barriere möglich ist (z. B. viele Metalle, Polymere). [104]

Molekulare Keimbildung

Ein ähnlicher Effekt wie die sekundäre Keimbildung tritt bei Stoffen die aus Makromolekülen bestehen auf. Damit sich ein Molekül an einen Kristall anlagern kann, müssen sich Teile des Moleküls zuerst so falten, dass dieser Bereich die gleiche Struktur wie der Kristall aufweist. Dies ist in Abbildung 2-14 dargestellt.

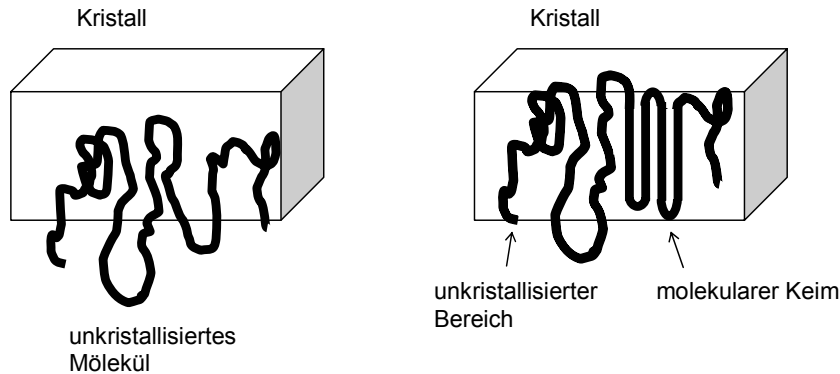


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der molekularen Keimbildung. Links: Unkristallisiertes Molekül, das sich nicht an den Kristall anlagern kann. Rechts: Molekül mit einem molekularen Keim, der sich an den Kristall anlagern kann.

Der Vorgang, dass ein Teil des Moleküls „kristallisiert“, ist aber unwahrscheinlich. Wenn man das Molekül als Ganzes betrachtet kann der Entropieverlust bei einer teilweisen Kristallisation nicht durch die dabei frei werdende Übergangswärme kompensiert werden. Somit stellt dieser Prozessschritt bei der Kristallisation wieder eine energetische Barriere dar, die bei der Anlagerung des Moleküls an den Kristall überwunden werden muss. Somit kommt es zu einem ähnlichen Effekt wie bei der sekundären Keimbildung. Man spricht hier, da der „Keim“ innerhalb eines Moleküls gebildet werden muss, von molekulare Keimbildung. Dieser Effekt tritt vor allem bei sehr langen Makromolekülen auf, kann aber bereits bei Paraffinen eine Rolle spielen. [104], [105]

Beide Effekte, sowohl sekundäre als auch molekulare Keimbildung, treten nur während des Kristallisierens auf und verschieben die Kristallisationstemperatur im Vergleich zur Schmelztemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Somit ergeben sich für den Heiz- und Kühlfall unterschiedliche Verläufe der Enthalpie über der Temperatur. Da beide Effekte nur qualitativ vorhergesagt werden können, muss der Enthalpieverlauf sowohl für den Heiz- als auch für den Kühlfall vermessen werden.

2.4.7 Wärmeleitfähigkeit

Ein großes Problem der meisten PCMs ist ihre geringe Wärmeleitfähigkeit. Typische Werte dafür sind z. B. für Paraffine 0,2 W/mK [56], [76] und für Salzhydrate 0,5 - 1 W/mK [56]. Diese geringen Werte sind deshalb ein Problem, da einerseits die PCMs während des Speichervorgangs z. T. fest vorliegen und deshalb nur Wärmeleitung (keine Konvektion) als Wärmetransportmechanismus in Frage kommt. Andererseits müssen durch die hohe Speicherdichte, im Vergleich zu sensibel speichernden Materialien, in das gleiche Volumen erheblich größere Wärmemengen transportiert werden. Eben diese Kombination aus hoher Speicherdichte und geringer Wärmeleitfähigkeit bereitet Probleme beim Wärmetransport in das Speichermedium. Entweder benötigt man hohe Temperaturdifferenzen, um die Wärme in einer dicken PCM-Schicht zu speichern, oder man wählt kurze Wege durch das PCM bzw. Abstände vom Wärmeübertrager. Die erste Lösung ist meist unerwünscht, da damit der Vorteil der Latentwärmespeicherung, die Wärme in einem möglichst engen Temperaturbereich zu speichern, stark eingeschränkt wird und sich eine starke Verringerung

der Nutztemperatur durch die Speicherung ergibt. Der zweite Ansatz, die Wege durch das PCM zu verkürzen, ist nur durch den Einbau von Wärmetransportstrukturen, wie weitere Wärmeübertrager oder Finnen auf diesen, möglich. Dies geht zu Lasten der Speicherdichte und ist kostenintensiv, weshalb dies nur im beschränkten Maß sinnvoll ist.

2.4.8 Fortschreiten der Phasenfront und dabei auftretender Temperaturgradient in der Probe

Im Folgenden wird ein grundlegender, stark vereinfachter Fall diskutiert, der jedoch wesentliche Effekte für die weitere Diskussion der Vermessung der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie während des Phasenübergangs aufzeigt.

Es wird eine PCM-Probe betrachtet, die sich zum Startzeitpunkt auf der Schmelztemperatur befindet und von einer Seite beheizt bzw. gekühlt wird. An den anderen Seiten ist sie unendlich ausgedehnt bzw. adiabatisch abgeschlossen.

Es wird davon ausgegangen, dass

- die Probe nicht unterkühlt,
- keine langsamen kinetischen Effekte (z. B. sekundäre oder molekulare Keimbildung) auftreten,
- in der Probe keine Bewegung und damit Konvektion stattfindet,
- der Wärmetransport nur über Wärmeleitung erfolgt,
- das PCM eine ebene Phasenfront bildet,
- und die spezifische Wärmekapazität außerhalb des Phasenübergangs vernachlässigt ($c_p = 0$) wird.

Aufgrund dieser Annahmen sind die auftretenden Effekte beim Heizen und Kühlen symmetrisch. Beispielhaft wird hier das Kühlen gezeigt, wobei davon ausgegangen wird, dass zum Startzeitpunkt die Probe komplett flüssig ist. (Abbildung 2-15)

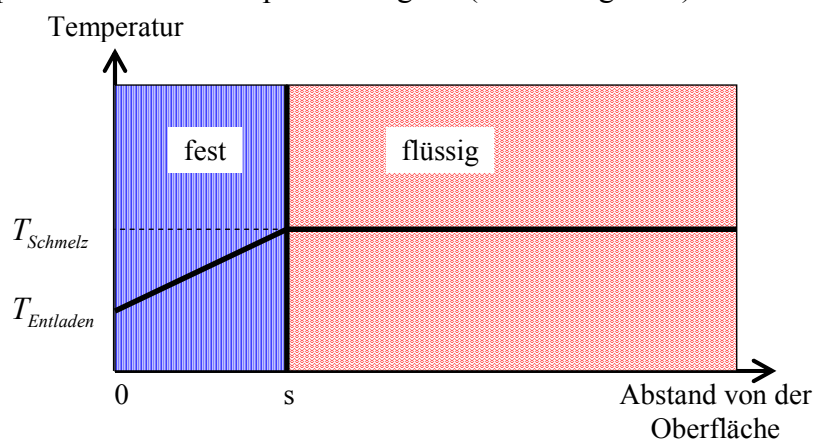


Abbildung 2-15: Temperaturprofil innerhalb des PCMs während des Kühlens, wenn die spezifische Wärme vernachlässigt wird und das PCM bei einer festen Temperatur $T_{Schmelz}$ schmilzt bzw. kristallisiert.

Unter der Annahme, dass das PCM bei einer definierten Schmelztemperatur $T_{Schmelz}$ den Phasenübergang durchläuft und eine konstante Entladetemperatur $T_{Entladen}$ an die Oberfläche des PCMs angelegt wird, hat J. Stefan bereits 1891 eine Lösung für das Fortschreiten der Phasenfront gefunden [88]:

$$s(t) = \sqrt{2 \cdot \frac{\lambda}{\Delta H} \cdot t \cdot (T_{Schmelz} - T_{Entladen})}, \text{ mit } s(t=0) = 0 \quad (2-10)$$

s : Abstand von der Oberfläche, t : Zeit, λ : Wärmeleitfähigkeit fest, ΔH : volumenbezogene Phasenübergangsenthalpie, $T_{Entladen}$: Oberflächentemperatur, $T_{Schmelz}$: Schmelztemperatur.

Wie bereits in Kapitel 2.4.4 dargelegt wurde, weisen PCMs allerdings meist einen Schmelzbereich und keine definierte Schmelztemperatur auf. Es wurde deshalb in dieser Arbeit der Ansatz von Stefan erweitert und ein Schmelzbereich ΔT_{peak} eingeführt, über den die Übergangsenthalpie ΔH verteilt ist ($\Delta H = \bar{c}_p \cdot \Delta T_{peak}$, Abbildung 2-16). Damit lässt sich die Gleichung (2-10) schreiben als

$$s(t) = \sqrt{2 \cdot \frac{\lambda}{\bar{c}_p \cdot \Delta T_{peak}} \cdot t \cdot (T_{Schmelz} - T_{Entladen})}, \text{ mit } s(t=0) = 0, \quad (2-11)$$

solange gilt:

$$T_{Schmelz} - T_{Entladen} \gg \Delta T_{peak} \quad (2-12)$$

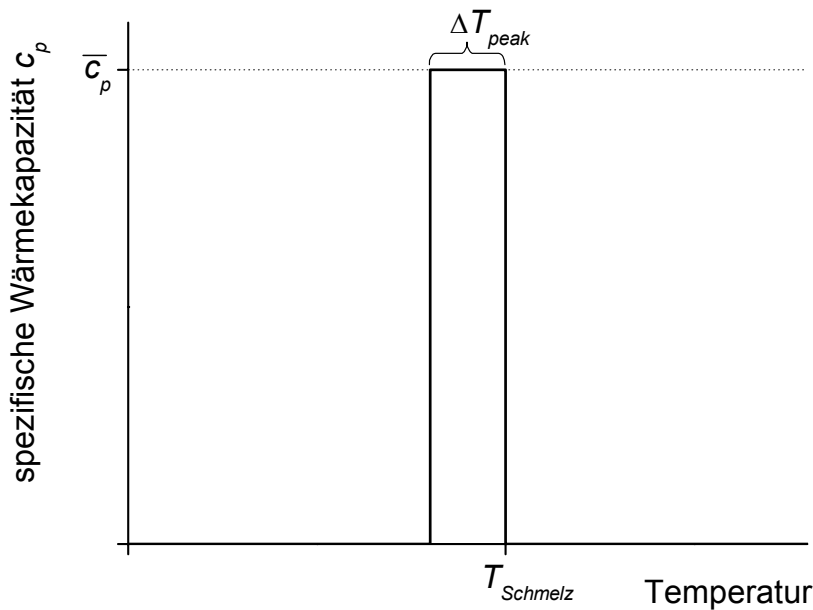


Abbildung 2-16: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität, wenn die Phasenübergangsenthalpie gleichmäßig über einen Schmelzbereich ΔT_{peak} verteilt wird. Außerhalb des Schmelzbereiches ist die spezifische Wärmekapazität gleich 0.

Weiterhin kann man an die Oberfläche des PCMs anstatt einer konstanten Entladetemperatur $T_{Entladen}$, eine sich kontinuierlich, also sich mit einer konstanten Heizrate β ändernde Temperatur anlegen (mit $\beta > 0$):

$$\begin{aligned} T_{Entladen} &= T_{Schmelz} - \beta \cdot t \\ \Rightarrow T_{Schmelz} - T_{Entladen} &= \beta \cdot t \end{aligned} \quad (2-13)$$

Damit ergibt sich nach erneuter Lösung der Differentialgleichung folgendes Ergebnis für das Fortschreiten der Phasenfront:

$$s(t) = t \cdot \sqrt{\frac{\lambda \cdot \beta}{\bar{c}_p \cdot \Delta T_{peak}}}, \text{ mit } s(t=0) = 0 \text{ und} \quad (2-14)$$

Diese Näherung gilt nur für Zeiten $t \gg 0$, bei der wiederum, nach einer ungenauen Anfangsphase, die Bedingung (2-12) erfüllt ist.

Aus dieser Gleichung lässt sich nun die Zeit berechnen, bei der eine Probe der Dicke d „durchgeschmolzen“ ist:

$$t(d) = d \sqrt{\frac{\overline{c_p} \cdot \Delta T_{peak}}{\lambda \cdot \beta}} \quad (2-15)$$

Damit kann die zu diesem Zeitpunkt herrschende Temperaturdifferenz zwischen der an der Oberfläche der Probe anliegenden Temperatur und der Schmelztemperatur aus dem kontinuierlichen Weiterheizen mit Heizrate β über die Zeit $t(d)$ berechnet werden:

$$\Delta T_{max} = \beta \cdot t(d) = \sqrt{\frac{d^2 \cdot \overline{c_p} \cdot \Delta T_{peak} \cdot \beta}{\lambda}} \quad (2-16)$$

Dieser Temperaturunterschied lässt sich als der maximal in der Probe auftretende Temperaturgradient während des Schmelzens bzw. Kristallisierens interpretieren.

Diese Gleichung gilt exakt nur für die oben dargestellten Randbedingungen. Wenn man nur eine davon aufgibt, ist eine analytische Lösung nicht mehr möglich. Besonders die gleichzeitigen Bedingungen, dass die spezifische Wärmekapazität außerhalb des Phasenübergangs zu vernachlässigen und die Peakbreite ΔT_{peak} sehr klein im Vergleich zur Temperaturdifferenz $T_{Schmelz} - T_{Entladen}$ sein muss, ist in der Realität nicht haltbar. Trotzdem bleiben auch für die realen Bedingungen die Abhängigkeiten von den verschiedenen Parametern erhalten.

Aus Gleichung (2-16) ist deutlich zu erkennen, dass die Probe möglichst dünn und die Heizrate mit der der Phasenübergang durchlaufen wird möglichst gering sein sollte, wenn man einen möglichst kleinen Temperaturgradienten in der Probe erhalten will.

Zudem hängt die Größe des Temperaturgradienten vom Verhältnis

$$\frac{\overline{c_p} \cdot \Delta T_{peak}}{\lambda} \quad (2-17)$$

ab.

Für Reinmaterialien, die bei einer definierten Schmelztemperatur schmelzen, kann der Term $\overline{c_p} \cdot \Delta T_{peak}$ durch die Phasenübergangsenthalpie ΔH ersetzt werden.

Für ein Material mit einem Schmelzbereich kann man erkennen, dass je schärfer der Schmelzbereich ist, desto höher ist $\overline{c_p}$ für ein gewisses, angenommenes Temperaturintervall ΔT_{peak} (Abbildung 2-17) und damit der in der Probe entstehende Temperaturgradient.

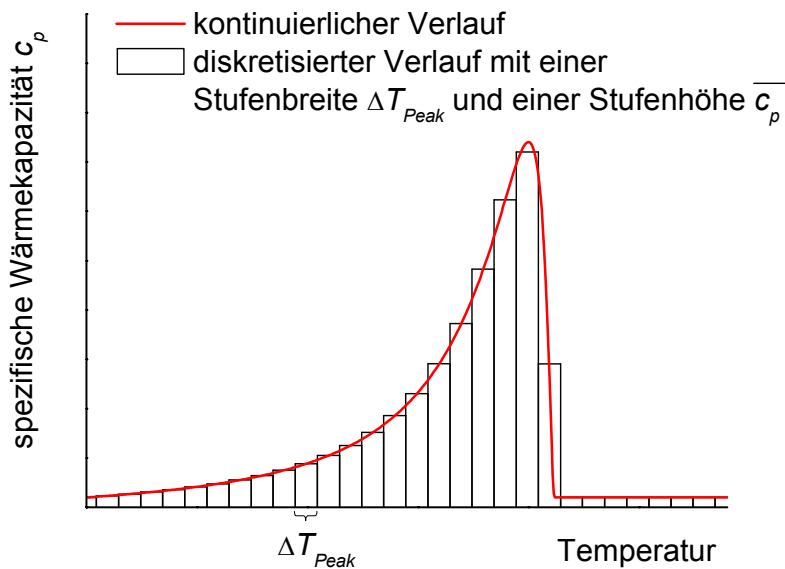


Abbildung 2-17: Kontinuierlicher und diskretisierter Verlauf der spezifischen Wärmekapazität.

D. h., dass je höher die Übergangsenthalpie und je schärfer der Phasenübergang, desto größer ist der Temperaturgradient in der Probe. Natürlich ist die Näherung, dass die spezifische Wärmekapazität außerhalb des Temperaturintervalls ΔT_{peak} zu vernachlässigen ist, hier nicht mehr haltbar. Die Tendenz für die Höhe des Temperaturgradienten bleibt jedoch erhalten. Zudem hängt der Temperaturgradient noch von der Wärmeleitfähigkeit der Probe ab. Je geringer diese ist, desto größer ist der Temperaturgradient.

Aus dem Verhältnis $\frac{\Delta H}{\lambda}$ kann man für ein bestimmtes Material die Tendenz ablesen, wie stark der auftretende Temperaturgradient in der Probe beim Durchlaufen des Phasenübergangs sein kann. Wenn man sich das Verhältnis von Übergangsenthalpie zur Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Materialien ansieht (Tabelle 2-2), erkennt man, dass PCMs diesbezüglich extreme Materialien darstellen.

Tabelle 2-2: Werte für das Verhältnis $\frac{\Delta H}{\lambda}$ für typische Materialien.

Material	Wärmeleitfähigkeit λ [W/m·K]	Übergangsenthalpie ΔH [kJ/dm ³]	$\frac{\Delta H}{\lambda}$ [s·K/mm ²]
Indium (Metalle)	ca. 82	209	2,54
PE (Polymer)	0,4	ca. 120	325
Paraffin (PCM)	ca.0,2	ca. 180	900

Ein weiterer Punkt, den man aus dieser Betrachtung sieht ist, dass man aus einer kalorimetrischen Messung, bei der die Oberflächentemperatur und der Wärmestrom aus bzw. in die Probe gemessen wird, keine Aussage über den Verlauf der Enthalpieänderung während des Phasenübergangs machen kann. Da sowohl die Oberflächentemperatur als auch der Wärmestrom, der vom Verlauf des Temperaturgradienten in der Probe bestimmt wird, vom

Verhältnis der Enthalpieänderung zur Wärmeleitfähigkeit $\frac{\overline{c_p}(T) \cdot \Delta T_{peak}}{\lambda(T)} = \frac{\Delta H(T)}{\lambda(T)}$ abhängen,

müsste eine der beiden Größen temperaturlaufgelöst, getrennt von der anderen gemessen werden. Dies ist aber weder für die Wärmeleitfähigkeit noch für den Verlauf der Enthalpieänderung, die ja das Ziel der kalorimetrischen Untersuchung ist, möglich.

Für die Vermessung des Verlaufs der Enthalpie während des Phasenübergangs ergibt sich hieraus, dass kein mathematischer Zusammenhang zwischen Messkurve und dem Enthalpieverlauf formuliert werden kann und ein direktes Zurückrechnen von einer Messkurve auf den Verlauf der Enthalpie nicht möglich ist.

Der Verlauf der Enthalpie während des Phasenübergangs kann somit nur durch eine ausreichend genaue Mess- und Auswertemethode bestimmt werden. Im Folgenden werden deshalb verschiedene kalorimetrische Messverfahren daraufhin untersucht.

3 Kalorimetrische Messverfahren

Die Kalorie ist eine alte Einheit der Wärme, ein Kalorimeter ein Gerät zur Wärmemessung. Unter dem Begriff Kalorimetrie fasst man alle experimentellen Methoden zusammen, die die Messung eines Wärmeaustausches gestatten, der mit einer beliebigen Zustandsänderung eines thermodynamischen Systems verbunden ist. Da es verschiedene Möglichkeiten einer Zustandsänderung gibt, wurden auch verschiedene Messmethoden entwickelt. Allerdings beruhen alle kalorimetrischen Untersuchungen auf der kalorimetrischen Grundgleichung (hier: konstanter Druck):

$$dQ = C_p \cdot dT \quad (3-1)$$

Das Ziel kalorimetrischer Messungen ist entweder die Messung eines auftretenden Wärmeaustausches bei Reaktionen oder einer Wärmekapazität. In jedem Fall steht experimentell die Messung einer Temperaturdifferenz und einer Wärmemenge im Vordergrund. Mit Hilfe von Kalorimetern können Wärmekapazitäten, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen oder auch die Wärmeproduktion von Lebewesen untersucht werden.

3.1 Prinzipielle Wirkungsweise eines Kalorimeters

Die Grundgleichung der Kalorimetrie (3-1) erlaubt als Differenzengleichung

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T \quad (3-2)$$

die Bestimmung einer ausgetauschten Wärme ΔQ bzw. der Wärmekapazität C_p eines Systems bei der Kenntnis der jeweils anderen Größe und der Messung von ΔT . Dabei wird im Idealfall die Wärme ΔQ vollständig mit dem Messsystem ausgetauscht. Ein Wärmefluss zwischen Messsystem und Umgebung führt zu einem zu großen oder zu kleinen ΔT und damit zu einem fehlerhaften Ergebnis. Bei einem realen Kalorimeter ist stets ein gewisser Wärmeaustausch mit der Umgebung vorhanden und muss deshalb entsprechend berücksichtigt werden. Auch die unvermeidliche Wärmekapazität eines Kalorimeters $C_{p,Kal}$ muss berücksichtigt werden. Sie setzt sich additiv aus den Wärmekapazitäten $C_{p,i}$ aller Kalorimeterteile zusammen:

$$C_{p,Kal} = \sum_i C_{p,i} = \sum_i m_i c_{p,i} \quad (3-3)$$

m_i : Masse des i -ten Einzelteils, $c_{p,i}$ spezifische Wärmekapazität des i -ten Einzelteils.

Zusätzlich müssen die Temperaturen bzw. die Temperaturänderungen der einzelnen Teile bekannt sein. Deshalb wird nur in einfachen Fällen eine Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters aus diesen Daten hinreichend genau sein. Man bestimmt deshalb $C_{p,Kal}$ experimentell, indem unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen wie bei der Messung mit Probe eine bekannte Wärmemenge ΔQ_{Kal} im Kalorimeter ausgetauscht und die dadurch erfolgte Temperaturerhöhung ΔT_{Kal} gemessen wird:

$$C_{p,Kal} = \frac{\Delta Q_{Kal}}{\Delta T_{Kal}} \quad (3-4)$$

Diese Messung der Wärmekapazität des Kalorimeters $C_{p,Kal}$ ist ein Teil der Kalibrierung des Gerätes. Die Wärme ΔQ_{Kal} wird entweder elektrisch oder durch eine Zustandsänderung mit bekanntem Wärmeumsatz erzeugt.

Jede mit diesem kalorimetrischen System ausgetauschte Wärme ΔQ kann dann aus dem messbaren ΔT -Wert und $C_{p,Kal}$ berechnet werden:

$$\Delta Q = C_{p,Kal} \cdot \Delta T_x \quad (3-5)$$

Eine unbekannte Wärmekapazität $C_{p,Probe}$ einer Probe, die man mit dem Kalorimeter in thermischen Kontakt bringt, kann bestimmt werden, indem man bei erneuter Wärmezufuhr ΔQ_{gesamt} die Temperaturänderung ΔT_{gesamt} des Gesamtsystems misst. Aus

$$C_{p,gesamt} = C_{p,Kal} + C_{p,Probe} \text{ erhält man die gesuchte Wärmekapazität } C_{p,Probe} = \frac{\Delta Q_{gesamt}}{\Delta T_{gesamt}} - C_{p,Kal} \cdot$$

Aus dieser prinzipiellen Wirkungsweise eines Kalorimeters lassen sich folgende wichtige Kriterien für kalorimetrische Messungen aufstellen, die im Folgenden auf verschiedene Kalorimetertypen angewendet werden:

1. **Repräsentative Probe:** Um überhaupt eine Eigenschaften eines bestimmten Materials messen zu können, muss eine repräsentative Probe vermessen werden. Bei inhomogenen Materialien muss die Probe dazu ausreichend groß sein.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Proben temperatur muss exakt bestimmt werden. Dies ist notwendig, um die Änderung des Wärmeinhalts der Probe einer bestimmten absoluten Temperaturänderung zuordnen zu können. Dazu muss die Temperaturanzeige des Gerätes auf die Proben temperatur kalibriert werden.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Der Wärmeaustausch muss richtig bestimmt werden. Dazu muss die Messung der ausgetauschten Wärme kalibriert werden.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Temperaturänderung der Probe muss richtig bestimmt werden. Deshalb muss sichergestellt sein, dass die gesamte Probe die Temperaturänderung innerhalb der Messzeit für das jeweilige Temperaturintervall abschließt.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Damit die Messung Werte für das reaktive Gleichgewicht wiedergibt, muss das Erreichen dieses zu Beginn und am Ende jedes Temperaturintervalls abgewartet werden.
6. **Temperaturauflösung:** Die einzelnen Temperaturintervalle, über die die Messung jeweils stattfindet, müssen ausreichend klein sein, um ausreichend genaue Aussagen über den Temperaturverlauf z. B. der spezifischen Wärme treffen zu können.

3.2 Mischkalorimetrie

Eine einfache Methode der indirekten Bestimmung der Wärmeänderung einer Probe beruht auf der Messung der Temperaturänderung einer Referenzprobe nach ausreichend langen, thermischen Kontakt mit der Probe.

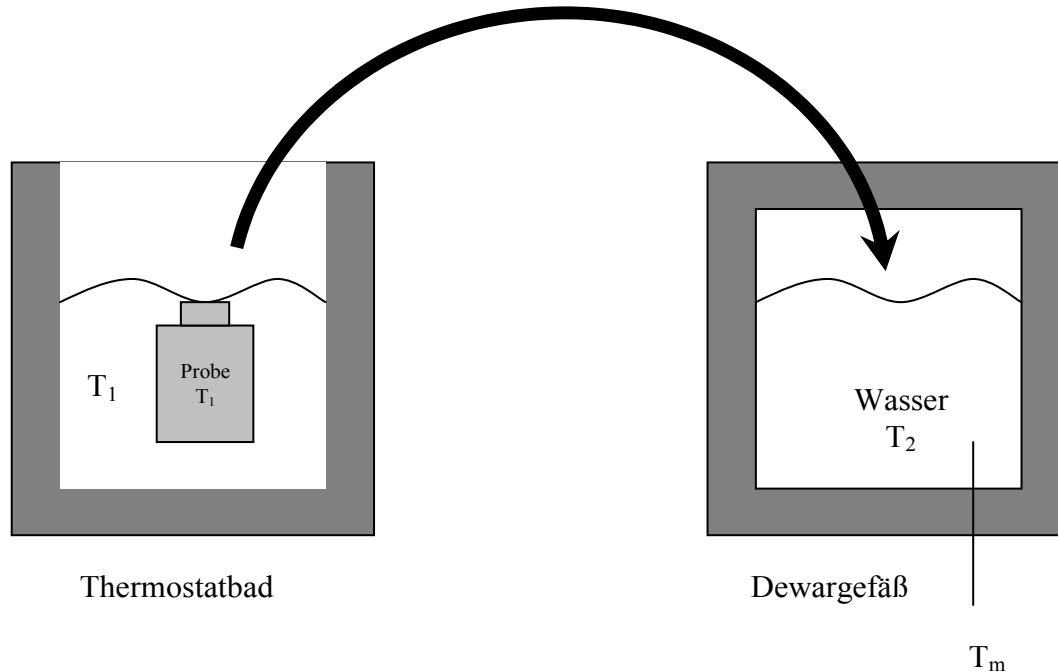


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Mischkalorimeters.

Um die Enthalpieänderung einer Probe zu bestimmen, gibt man sie mit der Ausgangstemperatur T_1 z. B. in eine Flüssigkeit mit der Temperatur T_2 , deren spezifische Wärmekapazität c_p sehr gut bekannt ist und die sich in einem sehr gut wärmeisolierten Behälter (z. B. ein Dewargefäß) befindet. Aus den Anfangstemperaturen T_1 und T_2 , der sich ergebenden Mischtemperatur T_m und der spezifische Wärmekapazität c_p der Flüssigkeit kann anschließend die Enthalpieänderung der Probe zwischen den Temperaturen T_1 und T_m berechnet werden. Über verschiedene Ausgangstemperaturen und unterschiedliche Wahl der Proben- und Flüssigkeitsmassen, kann die Temperaturänderung der Probe eingestellt werden. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, müssen die Enthalpieänderung der Behälter und der Wärmestrom in bzw. aus dem Behälter während der Zeit, in der sich die Mischtemperatur in der Probe und der Flüssigkeit einstellt, berücksichtigt werden. Allerdings erhält man dabei nur integrale Werte über die Enthalpieänderung der Probe zwischen der Ausgangs- und Mischtemperatur. Auch bei mehreren Messungen, bei denen die Ausgangstemperaturen und -maßen und damit die Mischtemperatur variiert werden, sind diese Temperaturdifferenzen im Normalfall zu groß, um genaue Aussagen über den Temperaturverlauf der Enthalpie zu machen.

Vorteile:

- Einfacher und preisgünstiger Aufbau möglich.
- Für sehr große Proben samt Verkapselung und eventuell komplexer Geometrie geeignet.

Nachteil:

- Es kann nur über vergleichsweise große Temperaturänderungen hinweg gemessen werden.

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Eine repräsentative Probe zu nehmen ist aufgrund der normalerweise großen Probenmenge unproblematisch. Es können z. T. ganze Bauteile vermessen werden.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Isothermie der Probe und der Bäder ist bei zunehmender Größe schwierig sicherzustellen (Temperaturschichtung), weshalb eine exakte Messung der Temperatur erschwert wird.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Die Wärmemessung ist abhängig von der genauen Kenntnis der Wärmekapazität der Referenzsubstanz.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Um die Temperaturänderung der Probe und Referenzsubstanz richtig zu bestimmen, ist die Isothermie dieser durch geeignete Maßnahmen und ausreichend langes Temperieren sicherzustellen.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Das Erreichen des reaktiven Gleichgewichts ist abzuwarten. Bei üblichen Messzeiten, die für den Temperaturengleich nötig sind, wird auch dieses im Normalfall erreicht.
6. **Temperaturauflösung:** Die verwendeten Temperaturänderungen sind normalerweise zu ungenau, um Aussagen über den Enthalpieverlauf der Probe über der Temperatur während eines Phasenwechsels zu treffen.

3.3 Adiabatische Kalorimetrie¹

Ausgehend von einem isothermen Zustand wird bei der „Adiabatischen Kalorimetrie“ der Probe mit Hilfe eines elektrischen Heizers, der sich normalerweise im Inneren der Probe befindet, schrittweise ein gewisser Energiebetrag zugeführt. Dadurch erhöht sich die Temperatur der Probe und es wird zwischen den Heizstufen immer der isotherme Gleichgewichtszustand abgewartet. Gemessen wird die Temperaturerhöhung der Probe bei der definiert zugeführten Energie. Die Probe befindet sich in einem Behälter in einem evakuierten Raum, wobei der Behälter von Strahlungsschilde, die elektronisch geregelt auf der Oberflächentemperatur des Probenbehälters gehalten werden, umgeben ist. Dadurch werden die Verluste an die Umgebung minimiert und man erhält praktisch adiabatische Verhältnisse am Probenbehälter. Durch eine Leermessung, d. h. eine Messung ohne Probe, können die Wärmekapazität des Probenbehälters und die unvermeidbaren Verluste bestimmt werden. Als Ergebnis erhält man (bei konstantem Druck im Probenbehälter) die Enthalpieänderung der Probe im jeweiligen Temperaturintervall.

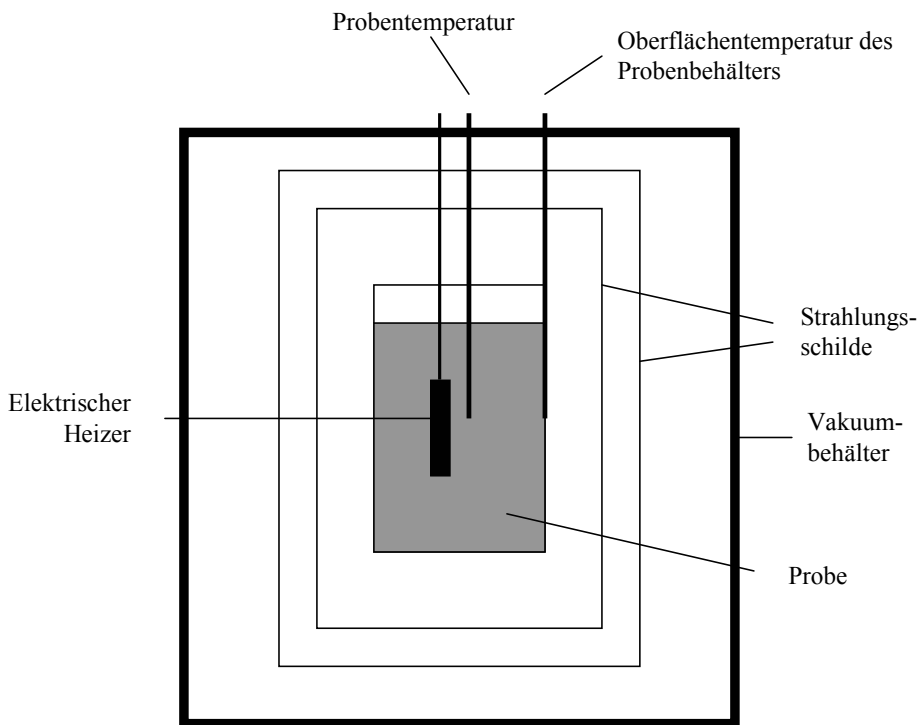


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines adiabatischen Kalorimeters.

Da der Probenbehälter praktisch adiabatisch abgeschlossen ist, kann keine Wärme aus diesem abgezogen werden. Es können deshalb nur Aufheizmessungen durchgeführt werden. Ein Kühlbetrieb ist nicht möglich.

Bei so genannten „Diabatischen Kalorimetern“ ist auch ein Kühlbetrieb möglich. Allerdings muss der Wärmeverlust der Probe an die Umgebung sehr definiert erfolgen, was einen sehr hohen Aufwand bei der Kalibrierung mit sich bringt. Um solche Messungen richtig durchzuführen, bedarf es eines hohen Zeitaufwands und viel Erfahrung. Zudem sind Diabatische Kalorimeter meist Eigenbauten. Da der Wärmetransport durch Wärmetransport aus der Probe erfolgen muss und die Probenmengen hier üblicherweise relativ groß sind, ist es schwierig, den unweigerlich auftretenden Temperaturgradienten in der Probe ausreichend klein zu halten.

¹ Generelle Quellen zum Thema „Adiabatische Kalorimetrie“: [1], [70], [94], [95], [106]

Adiabatische Kalorimetrie ist zur Bestimmung von Enthalpieänderungen über der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht sehr gut geeignet. Die meisten Geräte, die zur Messung der spezifischen Wärme gedacht sind, sind zwar hochgenau, meist aber entweder sehr teuer oder mit hohem Aufwand im Eigenbau entstanden. Je nach Gerät können relativ große Proben (typischerweise 5 – 100 ml) vermessen werden.

Viele kommerzielle adiabatische Kalorimeter sind zur Bestimmung von chemischen Reaktionswärmen gedacht und werden als Instrument zur Vorherbestimmung eventuell auftretender Explosionsreaktion in chemischen Reaktoren eingesetzt. Deshalb steht hier meist der Sicherheitsaspekt im Vordergrund und weniger die präzise Messung der Enthalpieänderung.

Vorteile:

- Sehr genaues Messverfahren
- Messung von große Proben ist möglich

Nachteile:

- Lange Messzeiten
- Nur Heizbetrieb möglich

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Aufgrund der großen Probenmenge ist es unproblematisch eine repräsentative Probe zu nehmen.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Temperaturmessung kann über Phasenübergänge von Referenzmaterialien kalibriert werden. Bei sorgfältiger Durchführung dieser Kalbration ist die Temperaturmessung sehr genau.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Durch die aufwendige Minimierung des Wärmeaustausches mit der Umgebung und der direkten (elektrischen) Messung der zugeführten Wärme, ist die Wärmemessung sehr präzise.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe ist durch ausreichend langes Temperieren zwischen den einzelnen Messschritten sicherzustellen. Aufgrund der relativ großen Proben ist mit langen Messzeiten zu rechnen.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Das Erreichen des reaktiven Gleichgewichts ist abzuwarten. Bei üblichen Messzeiten, die für den Temperatenausgleich nötig sind, wird auch dieses im Normalfall erreicht.
6. **Temperaturauflösung:** Aufgrund der Vorgabe einer zugeführten Wärmemenge stellt sich die Temperaturauflösung während eines Phasenübergangs selbstständig ein. Bei großen Enthalpieänderungen wird die Temperaturauflösung besser, da die Temperaturänderungen kleiner werden.

3.4 Dynamische Differenz-Kalorimetrie¹

Bei einem Dynamischen Differenz-Kalorimeter (engl.: Differential-Scanning-Calorimeter, Abk. DSC) handelt es sich um ein nach dem Zwillingsprinzip arbeitendes Kalorimeter. Das heißt, es besteht aus zwei gleichartigen, in „Differenz geschalteten“ Messsystemen. Diese befinden sich in einem Ofen, dessen Temperatur (und somit die der Messsysteme) über eine elektronische Regelung einem Temperatur-Zeit-Programm (meist linearen Heiz- bzw. Kühlkurven) unterworfen werden kann. Diese Betriebsart wird dynamisch bzw. scanning genannt, die Messungen entsprechend Scanning-Messungen. Das eine Messsystem enthält die Probe, das andere eine inaktive Vergleichsprobe (Referenz) bzw. ist leer.

Die Zwillingskonstruktion (Probe und Referenz) bringt gegenüber einfachen Kalorimetern zwei wesentliche Vorteile:

- Die auftretenden Wärmeströme in Kalorimetern, die durch Wärmelecks (Verluste), wie nicht perfekte Isolierungen, Wärmestrahlung, Wärmekonvektion, etc. entstehen, müssen hier nicht erfasst werden. Die symmetrische Anordnung von Referenz und Probe bei einem Zwillingskalorimeter bewirkt, dass die Verluste für Probe und Referenz etwa gleich ausfallen und da nur Differenzen im Messsignal bestimmt werden, die beiden Messsysteme also sozusagen in „Differenz geschaltet“ sind, sich die Verluste im Idealfall kompensieren.
- Man erhält bei Phasenumwandlungen in der Probe Abweichungen der Proben temperatur vom linearen Temperaturverlauf. Diese sind, verglichen mit der absoluten Proben temperatur, sehr gering und kaum erfassbar. Bei Zwillingskalorimetern nach dem Wärmestromprinzip, z. B. dem Standard-DSC, wird dagegen nur die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz erfasst, die - obwohl sehr gering - mit Thermoelementen sehr genau bestimmt werden kann. Ähnliches gilt auch für Kalorimeter, die nicht nach dem Wärmestromprinzip (z. B. Leistungskompensiertes DSC) arbeiten. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Zwillingskalorimeters können demnach wesentlich geringere Probenmengen verwendet werden, so dass man kleinere Temperaturgradienten innerhalb der Probe erhält.

Es gibt mehrere Varianten des DSC-Verfahrens, die im Folgenden diskutiert werden.

¹ Generelle Quellen zum Thema „Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK)“: [21], [22], [24], [25], [100], [103]

3.4.1 Leistungskompensiertes DSC (power compensated DSC)

In einem leistungskompensierten DSC befinden sich symmetrisch angeordnet zwei Behälter für die zu untersuchende Probensubstanz und die Referenzprobe. Unter den beiden Behältern befinden sich zwei separate Heizer, mit deren Hilfe die Temperaturdifferenz der beiden Temperaturfühler unter den Behältern auf Null geregelt wird (Abbildung 3-3). Der gesamte Aufbau befindet sich in einem Ofen um die Verluste von beiden Seiten möglichst gering und gleich zu halten. Dieser Aufbau durchläuft ein bestimmtes Temperaturprogramm.

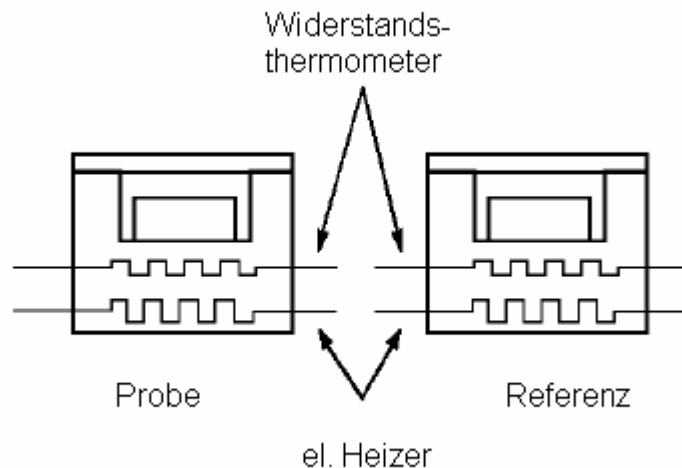


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eines leistungskompensierten DSCs. Die beiden Messsysteme für Probe und Referenz befinden sich zusätzlich in einem Ofen, der ebenfalls das Temperaturprogramm durchläuft, um die Verluste zu minimieren. [60]

Bei einem Hinterherhinken der Temperatur einer der beiden Behälter hinter dem anderen wird die Heizleistung der Behälter so angepasst, dass die Temperaturdifferenz verschwindet. Über die Messung des Leistungsunterschiedes der beiden Heizer kann die von der Probe aufgenommene Wärme im Vergleich zur Referenz bestimmt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass sich Probe und Referenz immer auf fast gleicher Temperatur befinden, und sich somit nur sehr kleine Unterschiede in den Verlusten ergeben. Als Verluste bezeichnet man Wärmeströme, die von der Probe zur Umgebung (bzw. umgekehrt) fließen und nicht vom Messsystem erfasst werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die zu- bzw. abgeführte Wärme direkt, d. h. über Strom bzw. Spannungsmessungen, gemessen wird. Allerdings wird dieser Vorteil durch einen deutlich höheren Aufwand im Aufbau und in der Messung der Leistungen im Vergleich zu dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Wärmestrom-DSC erkauft.

Vorteile:

- Annähernd gleiche Proben- und Referenztemperatur, weshalb die Verluste auf beiden Seiten ähnlicher sind als in Wärmestrom-DSCs.

Nachteile:

- Sehr kleine Proben (typisch 1 - 50 mg), deshalb nur für homogene und nicht unterkühlende Proben geeignet.

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Die relativ kleinen Probenmengen machen die Nahme einer repräsentative Probe z. T. problematisch.

2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Temperaturmessung kann über Phasenübergänge von Referenzmaterialien kalibriert werden. Bei sorgfältiger Durchführung dieser Kalibrierung ist die Temperaturmessung für bestimmte Temperaturpunkte der Messkurve ausreichend genau.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Genauere Wärmemessung als in Wärmestrom-DSCs aufgrund annähernd gleicher Proben- und Referenztemperatur und dadurch ähnlicheren Verluste auf beiden Seiten. Die direkte (elektrische) Messung des Differenzwärmestroms ermöglicht zudem eine sehr genaue, aber auch deutlich aufwändigere Wärmemessung.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe wird zwar durch die kleine Probengröße begünstigt, durch die Scanning-Messungen (konstante Heizrate) erhält man trotzdem unweigerlich Temperaturgradienten in der Probe, die unter Umständen beträchtliche Werte annehmen können.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Durch die üblicherweise verwendeten Scanning-Messungen ist das reaktive Gleichgewicht nicht immer gewährleistet. Zusätzlich können aufgrund der kleinen Probengrößen unter Umständen Ungleichgewichte, z. B. Unterkühlung verstärkt werden.
6. **Temperaturauflösung:** Die Temporaturauflösung ist, solange der Temperaturgradient in der Probe klein bleibt, sehr gut.

3.4.2 Wärmestrom-DSC (heat flux DSC)

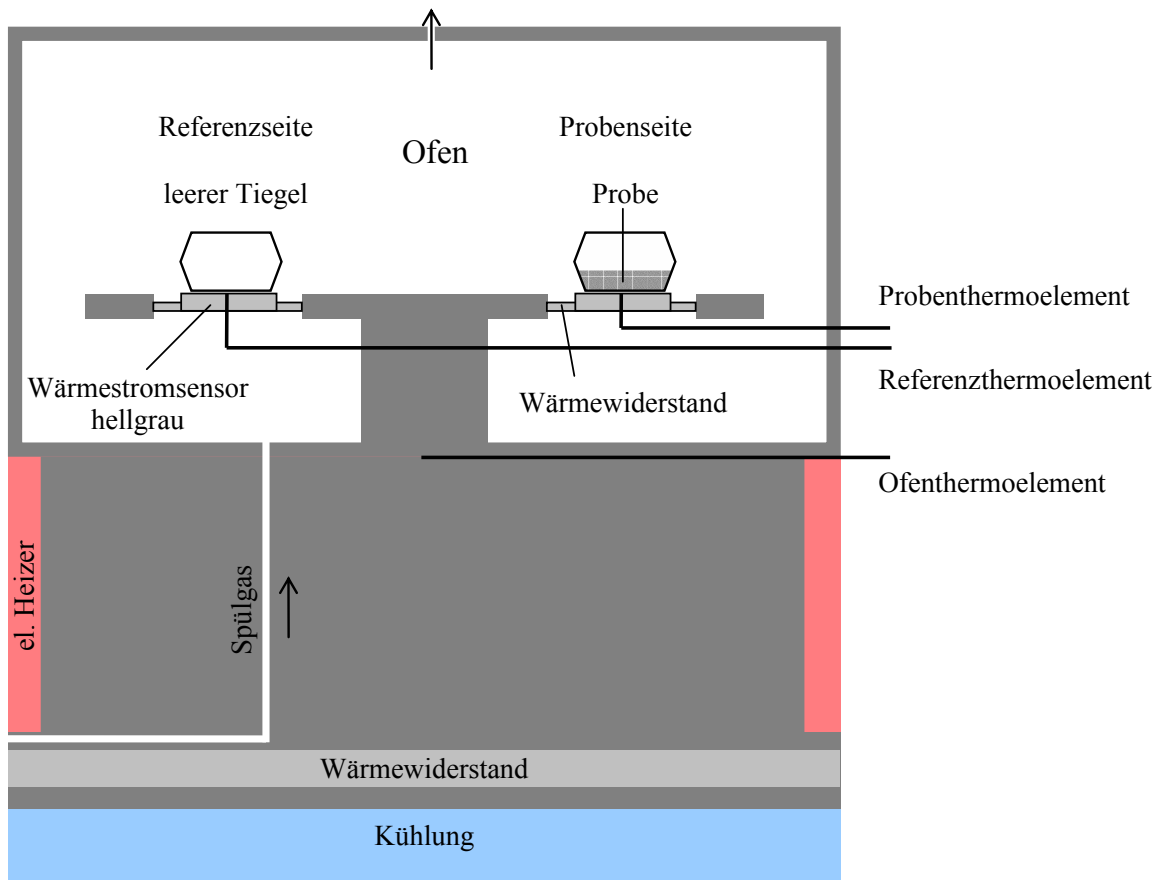


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-DSC wie er z. B. von der Firma Netzsch Gerätebau verwendet wird. [32]

Bei einem Wärmestrom-DSC befindet sich im Inneren des Ofens eine Wärmeleitstrecke, auf der symmetrisch zwei Behälter für die zu untersuchende Probensubstanz und die Referenzprobe angebracht sind. Unterhalb der Behälter befinden sich die Kontakte jeweils eines Thermoelements, mit dessen Hilfe sich die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmen lässt und deren Zeitabhängigkeit dargestellt werden kann.

In Abbildung 3-5 ist der Temperaturverlauf von Ofen, Referenz- und Probethermoelement schematisch dargestellt.

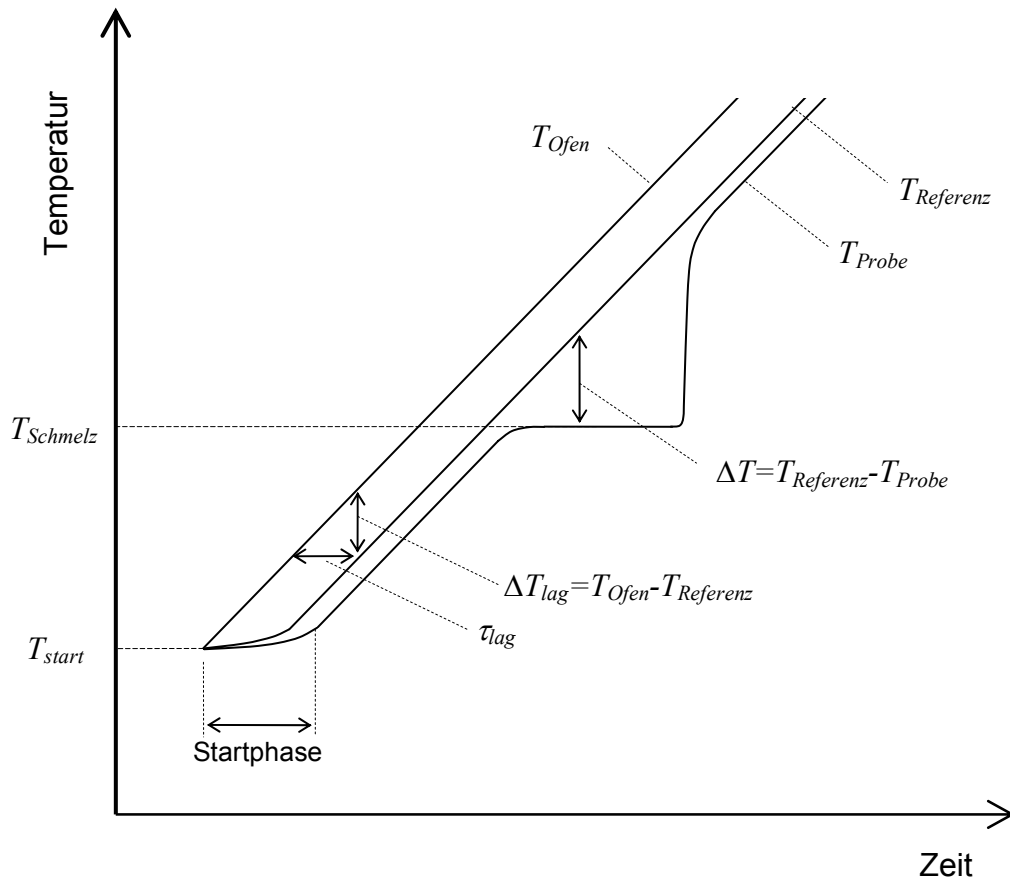


Abbildung 3-5: Schematischer Temperatur-Zeit-Profil für ein einfaches Temperaturprogramm. τ_{lag} ist die Zeitkonstante für den Temperatenausgleich zwischen Ofen- und Referenztemperatur. Nach der Startphase ist die Heizrate $\beta = dT_{Ofen} / dt$ für alle drei Temperaturen praktisch gleich.

Vor dem Start einer Messung befinden sich Ofen (T_{Ofen}), Probe (T_{Probe}) und Referenz ($T_{Referenz}$) auf gleicher Temperatur. Nach der Startphase wird die Temperatur des Ofens beispielsweise linear erhöht. Die Heizrate $\beta = \frac{dT_{Ofen}}{dt}$ kann je nach Gerät in einem Bereich von 0,1-100 K/min gewählt werden. Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitstrecke (Abbildung 3-4), auf der sich Probe und Referenz befinden, hinkt die Temperatur von Proben- und Referenzthermoelement der Ofentemperatur hinterher (Abbildung 3-5). Die Zeit, um welche die Referenztemperatur der Ofentemperatur hinterher hinkt, wird als τ_{lag} bezeichnet. Sie ist gerätespezifisch, und hängt von der Beschaffenheit der Wärmeleitstrecke ab. Zwischen Ofen und Probe sowie zwischen Ofen und Referenz entstehen Wärmeströme. Solange in der Probe keine Umwandlungsprozesse ablaufen und die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz etwa konstant bleiben, sind die Wärmeströme stationär und die im zeitlichen Verlauf gezeichnete Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz bleibt konstant. Wenn nun eine Umwandlung wie z. B. Schmelzen auftritt, bleibt die Temperatur der Probe konstant bei der Schmelztemperatur stehen, bis die gesamte Probe geschmolzen ist. Erst wenn die gesamte Probe flüssig ist, nähert sich ihre Temperatur wieder der Referenztemperatur an. Das Messsignal des DSC ist die Differenztemperatur zwischen Referenz und Probe. Deshalb ergibt sich ein Kurvenverlauf, wie er in Abbildung 3-6 gezeigt ist.

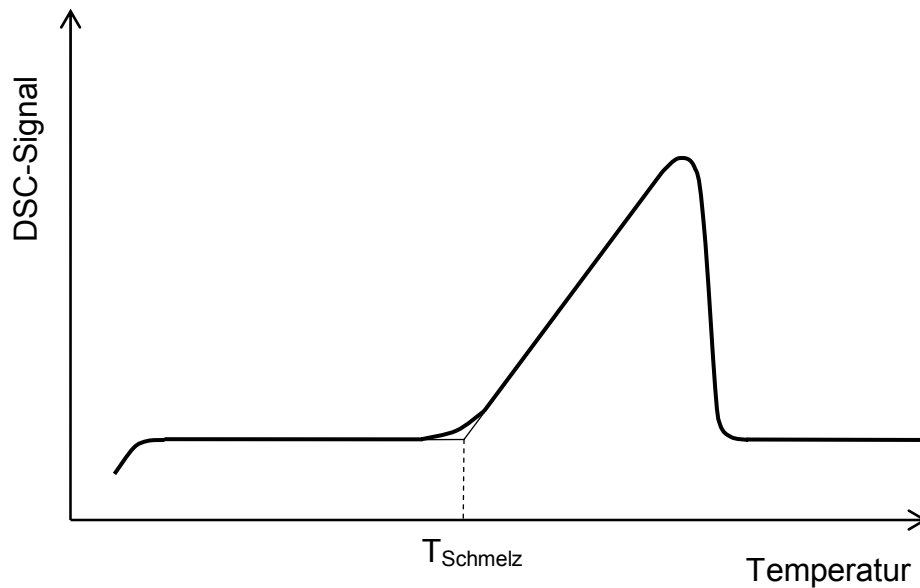


Abbildung 3-6: Schematischer Verlauf einer Messkurve eines DSCs während eines Schmelzüberganges.

Über Kalibriermaterialien, die einen bekannten Wärmestrom benötigen, kann die Wärmeleitstrecke von Ofen zur Probe und somit das Differenztemperatursignal kalibriert werden, so dass der Wärmestrom in eine unbekannte Probe bestimmt werden kann.

Wärmestrom-DSCs gibt es in Scheiben- (sog. Borsema-Typ) und Blockbauweise, die sich dadurch unterscheiden, dass beim Plattensystem die Tiegel mit möglichst scheibenförmiger Probe auf demontierbaren Wärmeleitplatten stehen, wogegen beim Blocksystem Vertiefungen für die Tiegel in einem metallischen Block fest installiert sind.

Vorteile:

- Standard-Messverfahren, Geräte sind weit verbreitet

Nachteile:

- Sehr kleine Proben (typisch 1 - 50 mg), deshalb nur für homogene und nicht unterkühlende Proben geeignet

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Die relativ kleinen Probenmengen machen die Nahme einer repräsentative Probe z. T. problematisch.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Temperaturmessung kann über Phasenübergänge von Referenzmaterialien kalibriert werden. Bei sorgfältiger Durchführung dieser Kalibrierung ist die Temperaturmessung für bestimmte Temperaturpunkte der Messkurve ausreichend genau. Da aufgrund des Verfahrens, sich ändernde Temperaturgradienten während der Messung im Gerät und der Probe nicht vermeiden lassen, ist die Temperaturkalibrierung nur bei ganz bestimmten Bedingungen zutreffend. Die typische Genauigkeit für Onset-Temperaturen beträgt ca. $\pm 0,5$ K. Während Phasenübergängen kann auch eine Abweichung von über 10 K auftreten.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Die Geräte müssen über Referenzsubstanzen kalibriert werden. Eine gute Kalibrierung (besser ± 10 % Genauigkeit) ist aufwendig in der Durchführung.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe wird zwar durch die kleine Probengröße begünstigt, durch die Scanning-Messungen (konstante Heizrate) erhält

man trotzdem unweigerlich Temperaturgradienten in der Probe, die unter Umständen beträchtliche Werte annehmen können.

5. **Reaktionsgleichgewicht:** Durch die üblicherweise verwendeten Scanning-Messungen ist das reaktive Gleichgewicht nicht immer gewährleistet. Zusätzlich können durch die kleinen Probengrößen unter Umständen Ungleichgewichte, z. B. Unterkühlung verstärkt werden.
6. **Temperaturauflösung:** Die Temporaturauflösung ist, solange der Temperaturgradient in der Probe klein bleibt, sehr gut.

3.4.3 Zylindermesssystem, Calvet-Kalorimeter

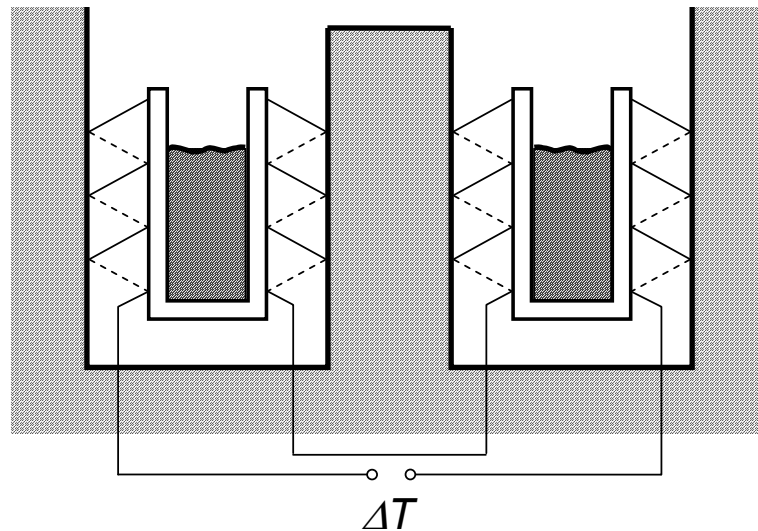


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-DSC-Gerätes in Zylinderbauart nach Tian und Calvet mit je einer Thermosäule zwischen Probe, Vergleichsprobe und Umgebung (Ofen).

Bei einem DSC-Gerät in Zylinder- oder Calvet-Bauart, handelt es sich im Prinzip um ein Wärmestrom-DSC. Allerdings sind hier die Proberäume zylinderförmig aufgebaut und werden von Thermosäulen praktisch vollständig umgeben, die zugleich den Wärmeleitpfad zur bzw. von den Proberäumen bilden. Deshalb wird fast der komplette Wärmestrom in bzw. aus der Probe messtechnisch erfasst. Durch die Erfassung des fast vollständigen Wärmestroms sind diese Geräte für Präzisionsmessungen geeignet. Ebenso ermöglicht dieser Aufbau, Geräte mit deutlich größeren Probenvolumina (bis ca. 15 ml) als bei Scheibensystemen zu bauen. Das große Probenvolumen wäre für Messungen an inhomogenen oder unterkühlenden PCMs von Vorteil, allerdings ist die Dynamik dieser Geräte deutlich schlechter und die Messzeiten somit deutlich länger im Vergleich zu Scheiben-DSCs. Kalorimeter in Calvet-Bauweise gibt es nur von sehr wenigen Herstellern und sind zudem relativ teuer.

Vorteile gegenüber plattenförmigen DSC:

- So gut wie der gesamte Wärmestrom in bzw. aus der Probe wird vom Wärmestromsensor erfasst, weshalb dieser genauer bestimmt werden kann.
- Es sind deutlich größere Proben möglich (Micro-DSC 0,8 ml, Calvet Kalorimeter 12 ml ↔ Standard-DSC typisch 1 – 40 μ l), sodass dieses Verfahren für viele PCMs tauglich ist.

Nachteile:

- Wegen den großen Proben sind sehr lange Messzeiten nötig.

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Eine repräsentative Probe zu nehmen ist durch die vergleichsweise großen Probenmengen unproblematisch.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Temperaturmessung kann über Phasenübergänge von Referenzmaterialien kalibriert werden. Bei sorgfältiger Durchführung dieser Kalibrierung ist die Temperaturmessung für bestimmte Temperaturpunkte der Messkurve ausreichend genau. Da aufgrund des Verfahrens

sich ändernde Temperaturgradienten während der Messung im Gerät und der Probe nicht vermeiden lassen, ist die Temperaturkalibrierung nur bei ganz bestimmten Bedingungen zutreffend.

3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Aufgrund der Bauweise kann hier direkt über den Joule-Effekt, d. h. elektrisch erzeugter Wärme, kalibriert werden. Dies kann deshalb bei beliebigen Temperaturen und sehr genau erfolgen.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe ist durch die vergleichsweise großen Proben problematisch. Durch die Scanning-Messungen (konstante Heizrate) erhält man unweigerlich Temperaturgradienten in der Probe, die unter Umständen beträchtliche Werte annehmen können.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Im üblicherweise verwendeten Scanning-Betrieb ist die Messung im reaktiven Gleichgewicht nicht immer gewährleistet.
6. **Temperaturauflösung:** Die Temperturauflösung ist, solange der Temperaturgradient in der Probe klein bleibt, sehr gut.

3.4.4 Temperaturmoduliertes DSC¹

Um bei quasi-konstanter Temperatur messen zu können und die Kalibrierung bei Wärmekapazitätsmessungen zu vereinfachen, wurde das „Temperaturmodulierte DSC“ entwickelt. Dabei wird die Temperatur moduliert, d. h. dem eigentlichen Temperaturprogramm wird eine periodische Temperaturänderung mit geringer Amplitude (typisch 0,1 K, Periodenlänge 2 min) überlagert. Dadurch erhält man auch bei einem praktisch isothermen Segment ein Signal, das ausgewertet werden kann. Das von der Modulation hervorgerufen Signal ist unabhängig von der Nulllinie, d. h. dem Signal des Gerätes ohne Probe. Deshalb braucht diese nicht bestimmt werden, wie es beim Standard-DSC-Verfahren nötig ist.

Ein temperaturmoduliertes DSC ist im Prinzip gleich aufgebaut wie ein Wärmestrom-DSC (Scheibensystem), nur dass bei der Konstruktion darauf geachtet wird, dass die geräteeigenen Wärmekapazitäten niedriger sind. Damit erreicht man, dass das Gerät Messungen mit deutlich schnelleren Temperaturänderungen durchführen kann. Dies ist für die relativ schnellen Änderungen während der Modulation notwendig. Die Modulation besteht meist aus einer Sinusschwingung (Abbildung 3-8).

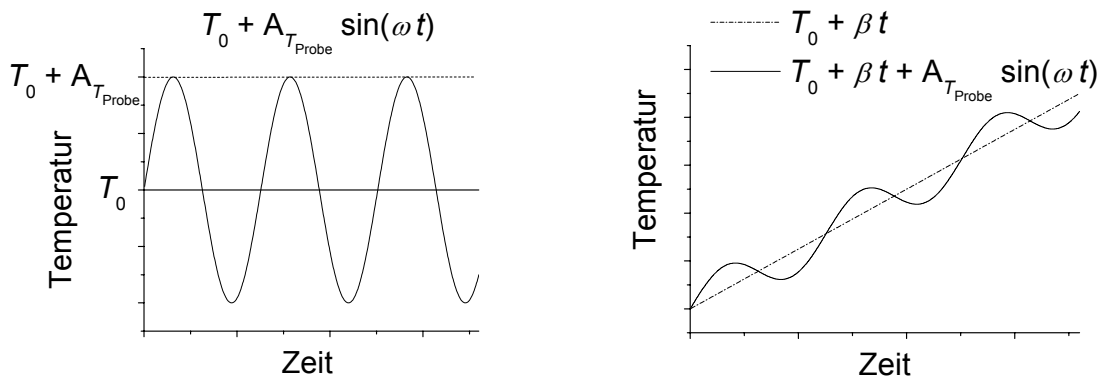


Abbildung 3-8: Modulationsmodi eines temperaturmodulierten DSCs (Aufgetragen ist hier die geregelte Ofentemperatur). Links: quasi isotherm mit überlagerter Sinusmodulation; Rechts: lineare Aufheizung mit überlagerter Sinusmodulation.

Für Sinusschwingungen ergeben sich folgende Ofentemperaturen:

$$T_{\text{Ofen}} = T_0 + A_{T_{\text{Ofen}}} \sin(\omega t) \quad \text{für quasi-isotherme Messungen}$$

$$T_{\text{Ofen}} = T_0 + \beta t + A_{T_{\text{Ofen}}} \sin(\omega t) \quad \text{für eine überlagerte lineare Messung}$$

T_{Ofen} : Ofentemperatur, T_0 : Temperatur zur Zeit 0, ω : Kreisfrequenz, β : Heizrate, $A_{T_{\text{Ofen}}}$: Amplitude der Ofentemperaturschwingung, t : Zeit.

Da die Probentemperatur durch die Wärmekapazitäten und der endlichen Wärmeleitfähigkeiten des Gerätes und der Probe, der Ofentemperatur hinterher hinkt, ergeben sich folgende Probentemperaturen:

$$T_{\text{Probe}} = T_0 + A_{T_{\text{Probe}}} \sin(\omega t - \varepsilon) \quad \text{für quasi-isotherme Messungen}$$

$$T_{\text{Probe}} = T_0 + \beta t + A_{T_{\text{Probe}}} \sin(\omega t - \varepsilon) \quad \text{für eine überlagerte Messung mit linearer Heizrate}$$

$$\text{mit } 0 < \varepsilon < \pi \quad \text{und} \quad A_{T_{\text{Probe}}} < A_{T_{\text{Ofen}}}$$

T_{Probe} : Probentemperatur, ε : Phasenverschiebung, $A_{T_{\text{Probe}}}$: Amplitude der Probentemperaturschwingung

¹ Generelle Quellen zum Thema „Temperaturmoduliertes DSC“: [3], [9], [11], [17], [26], [39], [65], [92], [97], [98], [101]

Dies ist allerdings nur richtig, solange der Temperaturgradient in der Probe zu vernachlässigen ist und die Temperaturwelle praktisch durch die gesamte Probe läuft. Da es sich um einen Temperaturlausgleichprozess handelt, kann die gesamte Probe nicht komplett mitschwingen. Es muss allerdings mehr als 95 % der Probe der Temperatur der Schwingung folgen. Ist dies nicht der Fall, so ist die Auswertung der Wärmekapazität im Frequenzraum über die Phasenverschiebung ε und die Amplitude $A_{r_{\text{Probe}}}$ nicht möglich. Um sicherzustellen, dass die Temperaturwelle die gesamte Probe erfasst, ist es nötig, dies mit aufwändigen Tests sicherzustellen. Damit die ganze Probe von der Temperaturwelle erfasst wird, kann die Probenmasse reduziert, die Frequenz erniedrigt oder die Amplitude kleiner gemacht werden. Für den Bereich des Phasenwechsels kann ein Erfasstwerden der gesamten Probe durch die Temperaturwelle in den meisten Fällen (für PCMs in allen Fällen) nicht erreicht werden, da die Empfindlichkeit und die Stabilität der Geräte eine weitere Reduktion der genannten Parameter nicht zulassen.

Für die Messung von Wärmekapazitäten von Speichermaterialien außerhalb des Schmelz- bzw. Kristallisationsbereichs ist die Methode der Temperaturmodulation sinnvoll, da sie bei richtiger Bedienung genauere Ergebnisse liefert als das Standard-DSC-Verfahren.

Vorteile:

- Geräte können auch als Standard DSC genutzt werden.
- Sehr gut geeignet, um die spezifische Wärmekapazität außerhalb des Schmelzbereichs zu messen.
- Sich überlagernde thermische Effekte können im Vergleich zum Standard-DSC besser aufgelöst werden.

Nachteile:

- Der Benutzer benötigt für die Vermessung von Phasenübergängen ein sehr gutes physikalisches Verständnis der komplexen Messvorgänge, um richtig zu messen.
- Das übliche Messverfahren des modulierten DSC liefert im Bereich des Phasenübergangs keine zutreffenden Werte für die spezifische Wärmekapazität.
- Nur sehr kleine Proben (1-10 mg) können vermessen werden, weshalb es nur für wenige PCMs geeignet ist.

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Eine repräsentative Probe zu nehmen ist aufgrund der sehr kleinen Probenmengen meist problematisch.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Temperaturmessung kann über Phasenübergänge von Referenzmaterialien kalibriert werden. Bei sorgfältiger Durchführung dieser Kalibrierung ist die Temperaturmessung für bestimmte Temperaturpunkte der Messkurve ausreichend genau. Da aufgrund des Verfahrens, sich ändernde Temperaturgradienten während der Messung im Gerät und der Probe nicht vermeiden lassen, ist die Temperaturkalibrierung nur bei ganz bestimmten Bedingungen zutreffend. Die Temperaturkalibrierung ist aufgrund der Modulation und der sich dadurch ändernden Temperaturgradienten im Gerät schwieriger als beim Standard-DSC.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Die Geräte müssen über Referenzsubstanzen kalibriert werden. Eine gute Kalibrierung (besser $\pm 10\%$ Genauigkeit) ist im Vergleich zu der bereits aufwendigen Kalibrierung eines Standard-DSCs deutlich aufwendiger und komplizierter in der Durchführung.

4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe muss während der Messung gegeben sein, da sonst über das übliche Auswerteverfahren falsche Werte berechnet werden. Dies muss überprüft werden.
5. **Reaktionsgleichgewicht:** Durch die üblicherweise verwendeten modulierten Scanning-Messungen ist das reaktive Gleichgewicht nicht immer gewährleistet. Zusätzlich können durch die sehr kleinen Probengrößen unter Umständen Ungleichgewichte, z. B. Unterkühlung verstärkt werden.
6. **Temperaturauflösung:** Die Temperaturauflösung ist sehr gut, da es erforderlich ist, dass die Probe die Temperaturänderung der Modulation durchführt.

3.5 T-History

Grundprinzip

Das grundlegende Messprinzip ist der Vergleich der Temperaturänderung einer Probe und einer Referenzsubstanz bei gleichen Umgebungsbedingungen. Dazu wird eine Probe und eine Referenzsubstanz, bei für beide gleichen Umgebungsbedingungen, einer plötzlichen Temperaturänderung ausgesetzt und der Temperatur-Zeit-Verlauf der Probe und Referenz aufgezeichnet. Der Name „T-History“ kommt daher, dass der zeitliche Verlauf der Temperatur, also die „Temperaturgeschichte“ aufgezeichnet wird. In Abbildung 3-9 sind schematisch und beispielhaft die Temperaturverläufe von Probe, Referenz und der Umgebung dargestellt.

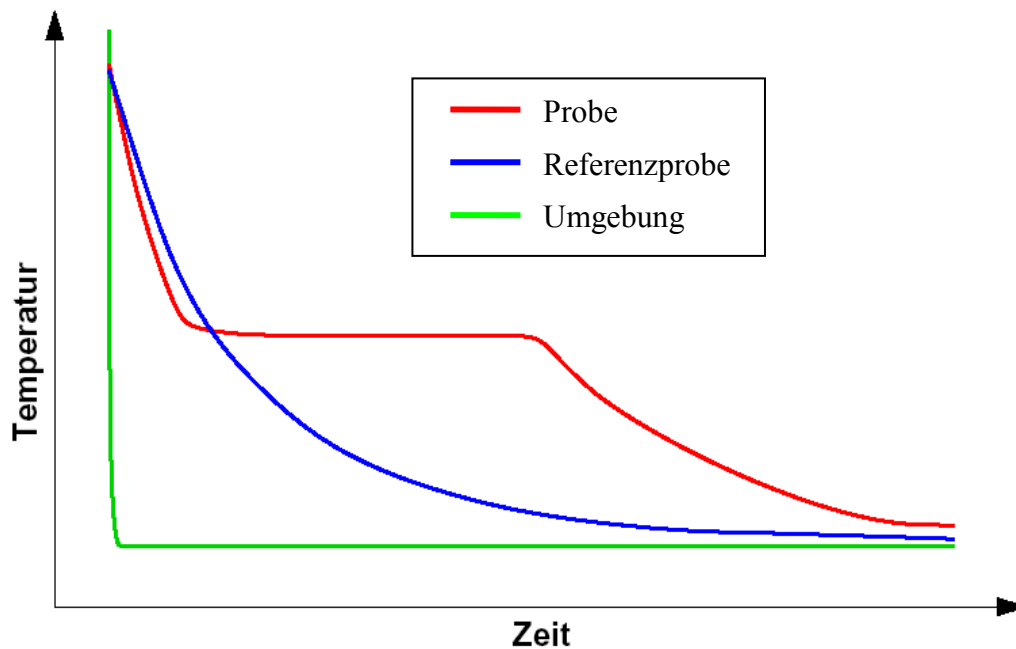


Abbildung 3-9: Schematischer Temperaturverlauf von Probe (rot), Referenz (blau) und Umgebung (grün) bei einer T-History-Messung.

Wenn eine Substanz einem Temperatursprung ausgesetzt wird, lässt das Abkühl- bzw. Aufheizverhalten Schlüsse auf deren thermische Eigenschaften zu. Wird das Heizen und Kühlen in einer wohl definierten Umgebung an der Probe und einer Referenz vorgenommen, so kann man die Heiz- und Kühlkurven zur quantitativen Analyse von spezifischer Wärmekapazität $c_p(T)$ und Phasenübergangsenthalpie ΔH einsetzen. Außerdem kann etwaiges Unterkühlen beobachtet werden.

Methode von Yinping

Zhang Yinping [109] schlug einen einfachen Versuchsaufbau vor. Um die Phasenübergangsenthalpie, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit grob zu bestimmen, werden mehrere flüssige PCMs in Reagenzgläser gefüllt und simultan mit einer Wasserprobe plötzlich einer kälteren Umgebung ausgesetzt. Mit Hilfe der Wasserprobe wird der Wärmetransport an die Umgebung bestimmt, wobei Yinping davon ausgeht, dass der Wärmeübergangskoeffizient, der durch die Konvektion der Umgebungsluft bestimmt wird, sowohl zeitlich als auch über die Temperatur konstant ist. Mit der Kenntnis des Wärmetransports an die Umgebung, die man aus der Referenzmessung gewinnt, werden die Messkurven der PCMs interpretiert. Mit Yinpings Methode erhält man Richtwerte für die spezifische Wärmekapazität von beiden Phasen, sowie den Absolutbetrag der

Phasenübergangsenthalpie. Eine temperaturabhängige Auswertung der Messkurven hat Yinping nicht vorgesehen.

Das primäre Ziel dieser Methode ist es, relativ schnell und unkompliziert eine große Menge potentieller PCMs nach viel versprechenden Kandidaten zu durchkämmen.

Methode von Zalba

Die Methode wurde von Zalba und Marin verbessert [49], [108]. Der Fokus der Verbesserung liegt auf der Auswertung der experimentellen Daten. An Stelle der Temperaturänderung als Funktion der Zeit wird die Temperaturänderung als Funktion der Temperatur betrachtet. Das hat den Vorteil, dass man den Phasenübergang nicht mehr als Unstetigkeit im Verlauf der spezifischen Wärmekapazität betrachtet, sondern dessen Wärmeeffekt als Funktion mit einer bestimmten Temperaturabhängigkeit in den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität integriert. Deshalb erhält man auch für die Enthalpie im Allgemeinen keine Stufenfunktion, sondern eine glatte Funktion. Mit der Auswertemethode von Zalba kann somit die Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmekapazität gemessen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Auswertung besteht darin, dass die Abhängigkeit der Konvektion der Umgebungsluft von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Referenz nicht mehr vernachlässigt werden müssen. Bei gleichem Messaufbau sind daher genauere Ergebnisse als beim Vorgehen von Yinping zu erwarten.

Aufgrund des sehr einfachen Aufbaus ist ein hohes Verbesserungspotential vorhanden.

Vorteile:

- Große Proben können vermessen werden.
- Mehrere Proben können gleichzeitig gemessen werden.
- Autoadaptive Heiz- und Kühlraten während der Messung
- Sehr praxisnahe Vermessung

Nachteile:

- Kein standardisiertes Messverfahren
- schlechte Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Bewertung nach den sechs Kriterien für Kalorimeter von Seite 27:

1. **Repräsentative Probe:** Eine repräsentative Probe zu nehmen ist durch die vergleichsweise großen Probenmengen unproblematisch.
2. **Genauigkeit der Temperaturmessung (absolut):** Die Isothermie der Probe ist unzureichend, da der Wärmetransport zur Umgebung nicht ausreichend durch den Wärmeübergang vom Glas an die Umgebung dominiert wird. Deshalb bilden sich erhebliche Temperaturgradienten in der Probe. Durch diese nicht bestimmbar Temperaturgradienten kann die Temperatur der Probe nur ungenau gemessen werden.
3. **Genauigkeit der Wärmemessung:** Aufgrund der nicht kontrollierten Umgebungsbedingungen (vor allem Temperatur und Konvektion) kann sich der Wärmeübergang von den Reagenzgläsern zur Umgebung ändern. Deshalb ist die Wärmemessung nur relativ ungenau möglich.
4. **Thermisches Gleichgewicht:** Die Isothermie der Probe ist bei diesem Aufbau unzureichend, weshalb die Enthalpieänderungen nur sehr ungenau bestimmten Temperaturen zugeordnet werden kann. (vgl. 2.)

5. **Reaktionsgleichgewicht:** Aufgrund der für die Probengröße relativ schnellen Heizraten wird bereits die für das reaktive Gleichgewicht nötige Isothermie nicht eingehalten. (vgl. 2.)
6. **Temperaturauflösung:** Die Temperturauflösung wäre gut, wenn der Temperaturgradient in der Probe klein wäre. Dies ist aber bei diesem Aufbau nicht der Fall. (vgl. 2. und 4.)

3.6 Fazit

Aus der vorangegangenen Beschreibung der verschiedenen Messverfahren lassen sich zwei Messverfahren, die besonders interessant für die Vermessung von PCMs sind, identifizieren.

- Das Standard-DSC-Verfahren ist interessant, da es für PCMs, bei denen man kleine, repräsentative Proben präparieren kann, gut geeignet ist. Zusätzlich sind diese Geräte weit verbreitet.
- Die T-History-Methode sollte sich so verbessern lassen, dass sich die beiden Hauptprobleme während der Messung - die fehlende Isothermie der Probe und sich ändernde Umgebungsbedingungen - ausschalten lassen. Es sollte sich so ein preiswertes und flexibles Kalorimeter konstruieren lassen, das speziell auf die Eigenschaften von PCMs zugeschnitten ist und insbesondere große Proben vermessen kann.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit das Standard-DSC-Verfahren in Hinblick auf die Vermessung von PCMs näher untersucht und die T-History-Methode zu einem reproduzierbaren Messverfahren für PCMs weiterentwickelt.

4 Untersuchungen zum DSC-Messverfahren am Beispiel eines Wärmestrom-DSCs

4.1 Funktionsweise

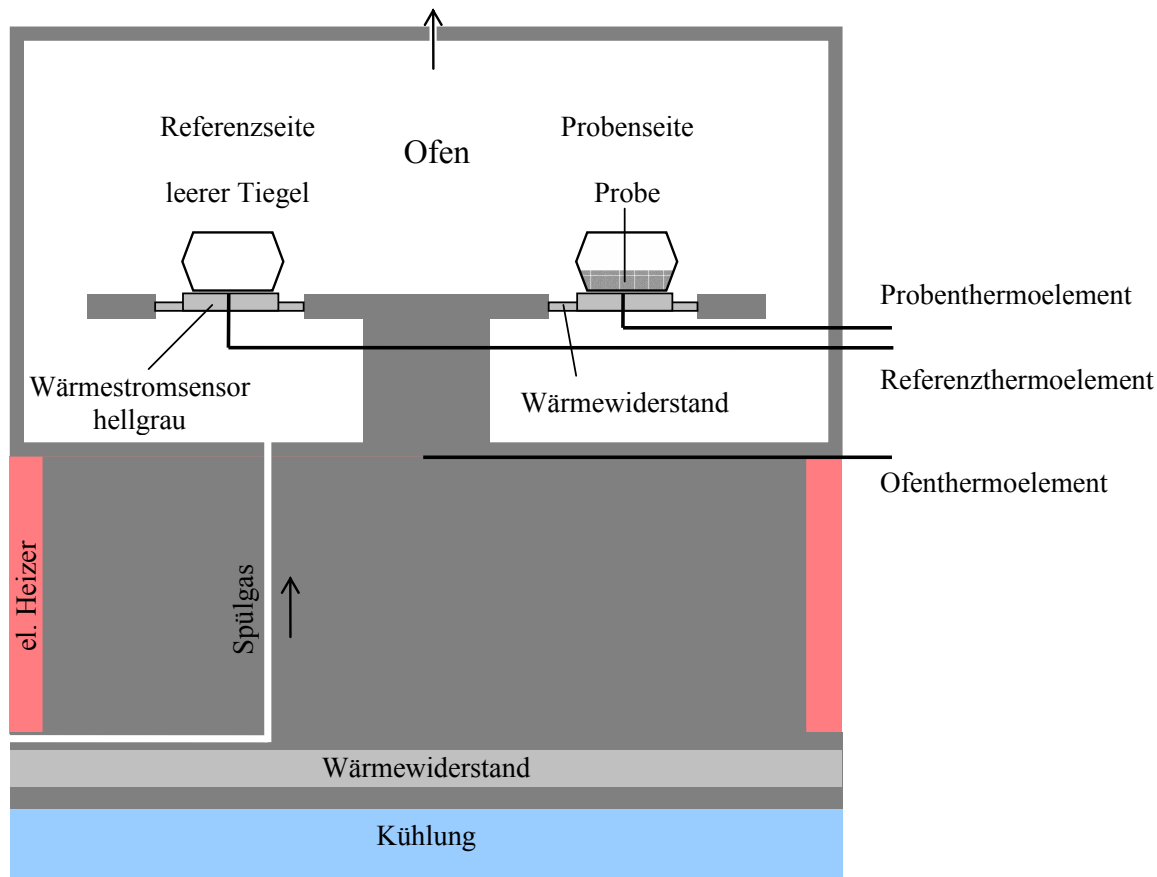


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-DSC.

Der prinzipielle Aufbau eines Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ist in Abbildung 4-1 für eine weit verbreitete Bauform, das Scheibenmesssystem, dargestellt. Mit dem elektrischen Heizer und der Kühlung wird der Ofen über das Ofenthermoelement und entsprechender Regelung einer konstanten Heizrate (Kühlrate) unterworfen. Der Ofen selbst besteht aus einem hoch wärmeleitfähigen Material, meist massivem Silber, und ist somit (zumindest in radialer Richtung im Messraum) annähernd isotherm. Auf einer wärmeleitenden Scheibe sind symmetrisch zum Mittelpunkt zwei sog. Wärmestromsensoren angebracht. Diese bestehen aus einem definierten Wärmewiderstand und einem Temperatursensor (meist Thermoelemente), der die Temperatur direkt unter dem Tiegel misst.

Auf diesen Wärmestromsensoren stehen zwei identische Tiegel, einer ohne (Referenz) und einer mit Probenmaterial. Während des Heizens (bzw. Kühlens) fließen Wärmeströme in die (bzw. aus der) Probe (q_{Probe}) und Referenz ($q_{Referenz}$). Bei thermischer Symmetrie (d. h. fehlender Probe, ideales Instrument und Tiegel) sind die beiden Wärmeströme gleich und die Differenz der beiden gemessenen Temperaturen an den Wärmestromsensoren gleich null. Bei fehlender Symmetrie (von der Referenz abweichende spezifische Wärme der Probe, Reaktion in der Probe, etc.) hinkt eine der Temperaturen von Probe und Referenz der anderen hinterher. Somit ändert sich der Wärmestrom in die Probe und die Temperaturdifferenz zwischen den Wärmestromsensoren wird von Null verschieden. Da sich der Wärmewiderstand des Wärmestromsensors, welcher den dominierenden Wärmewiderstand vom Ofen zur Probe

bzw. Referenz darstellt, bei diesen Temperaturdifferenzen nicht ändert, ist die sich ergebende Temperaturdifferenz proportional zum Wärmestrom in die Probe.

Für den Idealfall (stationär, gleiche Verluste von Probe und Referenz an die Umgebung, identische Wärmeübergänge kA proben- und referenzseitig, identische Tiegel und Wärmestromsensoren) gilt für die Differenz der Wärmeströme über die Wärmestromsensoren hinweg:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Probenseite}} - q_{\text{Referenzseite}} &= \\
 (q_{\text{Probe}} + q_{\text{Tiegel}}) - (q_{\text{Referenz}} + q_{\text{Tiegel}}) &= \\
 q_{\text{Probe}} - q_{\text{Referenz}} &= \quad (4-1) \\
 = kA \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Probe}}) - kA \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Referenz}}) &= \\
 = K \cdot (T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}) &= K \cdot \Delta T(t)
 \end{aligned}$$

Da auf der Referenzseite immer ein leerer Tiegel verwendet wird, ist $q_{\text{Referenz}} = 0$, weshalb gilt:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Probe}} - q_{\text{Referenz}} &= q_{\text{Probe}} \\
 (4-1) & \\
 \Rightarrow q_{\text{Probe}} &= K \cdot \Delta T(t) \quad (4-2)
 \end{aligned}$$

Wenn die Probe Wärme aufnimmt (endothermer Vorgang) ist ΔT positiv, bei Wärmeabgabe (exothermer Vorgang) negativ.

Der Proportionalitätsfaktor K ist im Allgemeinen keine Konstante, sondern abhängig von Temperatur, Proben- und Versuchsparametern. Abweichungen von der Symmetrie und kleine Ungenauigkeiten des Gerätes werden während der Kalibrierung, d. h. bei der experimentellen Bestimmung von K , berücksichtigt. Massendifferenzen der Tiegel können durch die bekannte spezifische Wärmekapazität des Tiegelmateriale rechnerisch berücksichtigt werden (dies erledigt bei den meisten Herstellern die zugehörige Betriebssoftware).

4.2 Kalibrierung¹

Temperaturkalibrierung

Ziel der Temperaturkalibrierung ist es, die vom Gerät angezeigte Temperatur (bei einigen DSCs ist dies z. B. die Referenztemperatur) so zu korrigieren, dass sie der zu messenden Temperatur (hier Oberflächentemperatur der Probe) entspricht. Dies ist hier notwendig, da die Temperatur unter dem Proben Tiegel gemessen wird (Abbildung 4-1) und sie so aufgrund eines unvermeidlichen Temperaturgradienten vom Sensor bis zur Probe nicht der Proben temperatur entspricht (siehe auch Abbildung 4-3).

Zur Temperaturkalibrierung beim DSC werden für bestimmte Kalibriermaterialien (Tabelle 4-1) mit den gleichen Versuchsbedingungen (gleiches Gas und –fluss, mit dem der Ofen während der Messung gespült wird, gleiche Tiegel, gleiche Heizrate, etc.), wie sie auch während der Messung vorliegen, Messungen des Phasenübergangs durchgeführt.

Tabelle 4-1: Empfehlung des Arbeitskreises „Kalibrierung dynamischer Kalorimeter“ der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA) für Kalibriersubstanzen zur Temperaturkalibrierung [13]. Angaben zu weiteren Referenzmaterialien findet man in [1], [78].

Substanz	Umwandlungs- temperatur		Unsicher- heit ΔT [mK]	Phasen- umwandlung	Bemerkung
	T [K]	T [°C]			
Cyclopentan	122,38	-150,77	50	fest-fest I	Nicht zur DSC-Kalibrierung geeignet
Cyclopentan	138,06	-135,09	50	fest-fest II	Nur in hermetisch abgeschlossenem Tiegel. Nur anwendbar, wenn zuvor Umwandlung I durchlaufen wurde
Cyclopentan	179,72	-93,43	50	fest-flüssig	Nur in hermetisch abgeschlossenem Tiegel.
Wasser	273,15	0	10	fest-flüssig	Luftgesättigtes, bidestilliertes Wasser in hermetisch abgeschlossenem Tiegel
Gallium	302,9146	29,7646	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze reagiert mit Aluminium. Starke Unterkühlung beobachtet
Indium	429,7485	156,5985	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	---
Zinn	505,078	231,928	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze reagiert mit Aluminium und Platin
Blei	600,61	327,46	10	fest-flüssig	Reagiert mit Platin. Oxidiert rasch.
Zink	692,677	419,527	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze und Dampf reagieren mit Aluminium und Platin. Hoher Dampfdruck am Schmelzpunkt (ca. 20 Pa)
Lithiumsulfat	851,00	577,85	100	fest-fest	Anhydrid hygroskopisch; als $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ einwiegen. Entwässerung erfolgt ab 110°C; heftige Bewegung der Partikel im Tiegel; hoher Wasserdampfdruck (keinen hermetisch verschlossenen Tiegel verwenden).
Aluminium	933,473	660,323	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze reagiert heftig mit Platin.
Silber	1234,93	961,78	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze löst Sauerstoff, reagiert mit Platin
Gold	1337,33	1064,18	Fixpunkt ITS-90	fest-flüssig	Schmelze löst Sauerstoff, reagiert mit Platin

¹ Generelle Quellen zum Thema „Kalibrierung eines DSCs“: [13], [14], [23], [35], [36], [43], [45], [46], [79], [80], [81], [87]

Aus den Messungen können nun bestimmte charakteristische Temperaturen abgelesen werden. Dazu sind einige Hilfsgeraden notwendig. Diese werden entweder als Wendetangenten an die Peakflanken oder als extrapolierte Ausgleichsgeraden der Anfangs- bzw. Endbasislinien eingezeichnet. Die Schnittpunkte dieser Geraden ergeben die charakteristischen Temperaturen eines Peaks (Abbildung 4-2).

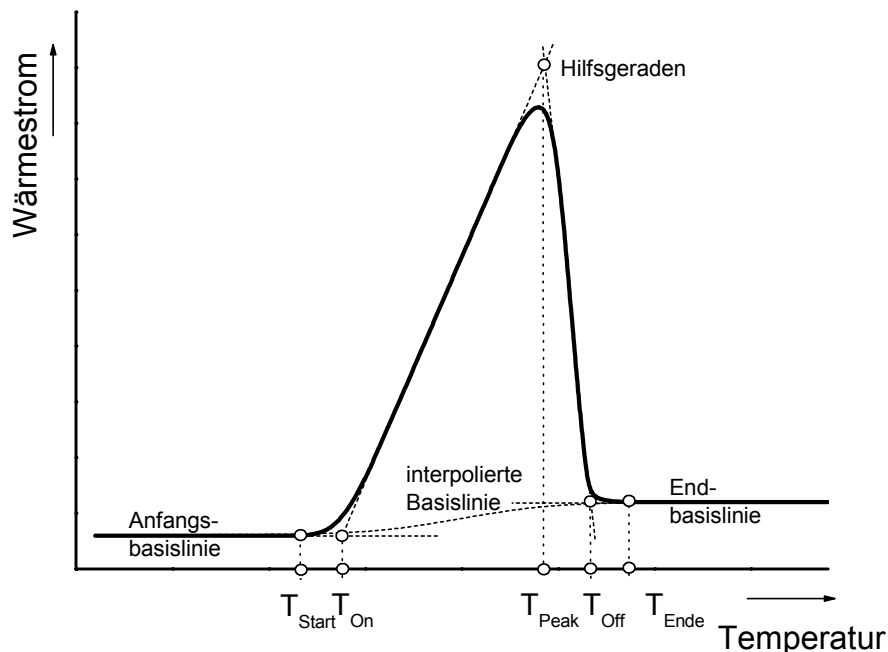


Abbildung 4-2: Charakteristische Temperaturen eines Peaks. Dabei sind: T_{On} Peak-Onset-Temperatur, T_{Off} Peak-Offset-Temperatur, T_{Start} Peakstarttemperatur, T_{Ende} Peakendtemperatur und T_{Peak} Peaktemperatur. Oft wird allerdings als Peaktemperatur die Temperatur des Peakmaximums verwendet. [22], [45], [46]

Zur Temperaturkalibrierung werden die Peak-Onset-Temperaturen verwendet, da zu diesem Zeitpunkt die Oberfläche der Probe (Tiegelboden) beginnt, die Phase zu wechseln und nur diese Temperatur genügend reproduzierbar und geräteunabhängig bestimmbar ist. Alle anderen Temperaturen hängen stark vom Gerät und den Versuchsbedingungen ab.

Da von den meisten DSC-Geräten die Referenztemperatur als zugehörige Temperatur ausgegeben wird, wird diese mit Hilfe der Temperatur des Phasenübergangs der Kalibriersubstanz (momentan laut der internationalen Temperaturskala ITS-90 [74]) so kalibriert, dass sie dieser entspricht. Die Verwendung der Referenztemperatur ist im stationären Fall, also im „normalen“ c_p -Bereich zulässig, da die Abweichungen zur Proben temperatur durch den sich nur sehr langsam ändernden c_p -Wert sich nur sehr wenig sind. Während eines Peaks kann diese Temperatur allerdings um mehrere 10 K von der Proben temperatur und der Kalibrierung abweichen.

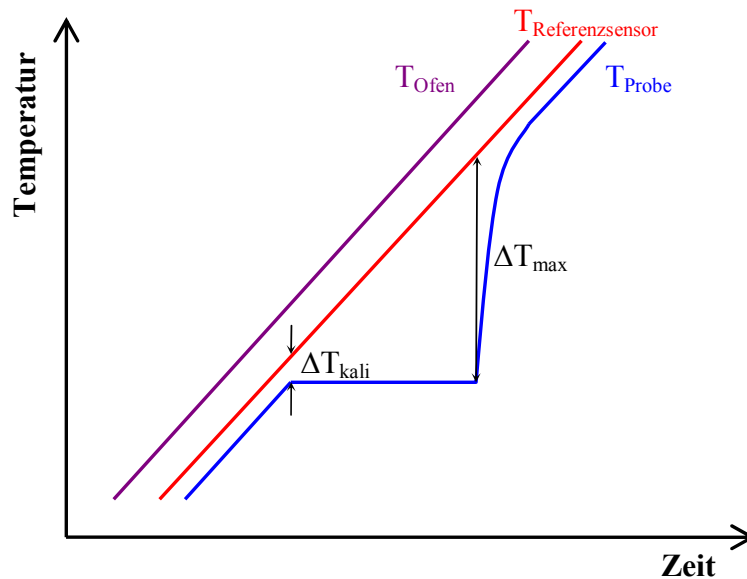


Abbildung 4-3: Unterschiede zwischen den einzelnen Temperaturen in einem DSC.

Da das Hinterherhinken der Proben- und Referenztemperaturen hinter der Ofentemperatur von den thermischen Massen der Tiegel und der Probe und zugleich von der Heizrate abhängig ist (Abbildung 4-3), gilt die Temperaturkalibrierung streng genommen nur für die gleiche Heizrate, die gleichen Tiegel und der gleichen thermischen Massen der Kalibriersubstanz und der zu messenden Probe. Das heißt, die Temperaturkalibrierung gilt nur dann, wenn die Abweichung zwischen Proben- und Referenztemperatur etwa dem Wert beim Beginn des Phasenübergangs des Kalibriermaterials entspricht. Die Temperaturkalibrierung gilt also nur für ähnliche C_p -Werte der Probe wie sie die Kalibrierprobe kurz vor dem Phasenübergang zeigt.

Weiterhin bedeutet dies, da man die spezifische Wärme der Probe im Normalfall vor der Messung noch nicht kennt, dass die Temperaturkalibrierung nicht absolut genau sein kann. Ein weiterer Grund für Ungenauigkeiten liegt darin, dass der Wert der Onset-Temperatur thermodynamisch nicht absolut bestimmt ist, da kleine Verunreinigungen der Kalibriermaterialien (meist fest/flüssig-Übergänge) und Fehler in der Kristallstruktur, diese zu tieferen Temperaturen verschiebt. Thermodynamisch exakter wäre das Ende des Schmelzens bestimmt, da es dem Schmelzen des praktisch perfekten, unendlich ausgedehnten Kristalls entspricht. Bei Standard-DSC ist aber eine Bestimmung des Endes des Schmelzens aufgrund des Messprinzips unmöglich [75]. Bei sehr sorgfältigem Vorgehen kann man eine absolute Genauigkeit der Temperatur von etwa $\pm 0,2$ K erreichen. Typisch ist eher ein Wert von $\pm 0,5$ K bei üblicher Kalibrierung anzusehen, wie er auch in der Deutschen Norm DIN 51007 [23] angegeben ist.

Die Werte, die in der Literatur für die Phasenübergänge angegeben werden, sind Werte im thermodynamischen Gleichgewicht bei Heizrate 0. Die Schmelztemperatur einer Substanz ist aber heizratenabhängig, d. h. sie schmilzt aufgrund kinetischer Effekte mit zunehmender Heizrate erst bei geringfügig höherer Temperatur (vgl. auch Kapitel 2.4.6). Dies bedeutet, dass man eigentlich die Temperatur für eine Heizrate $\beta = 0$ extrapolieren müsste. Da diese Abhängigkeit bei den Kalibriersubstanzen nur sehr gering ist, ist diese Korrektur meistens nicht nötig.

Die Abhängigkeit der Korrektur von der Heizrate sieht man aber deutlich in Abbildung 4-4 aus [46]. Diese ist hauptsächlich durch das unterschiedlich starke Hinterherhinken der Proben-temperatur bei den verschiedenen Heizraten zu erklären. Um die Temperatur nun bei verschiedenen Heizraten bzw. bei isothermen Segmenten richtig zu korrigieren, muss man

mehrere Kalibrierungen bei verschiedenen Heizraten unter Einbeziehung der kleinst Möglichen durchführen und dann diese Ergebnisse inter- bzw. extrapolieren. Bei einigen Herstellern ist diese Art der Kalibrierung das Standardvorgehen und bereits in der zugehörigen Software implementiert (z. B. Fa. Mettler Toledo). Bei anderen Herstellern wird die Kalibrierung für jede verwendete Heizrate empfohlen (z. B. Fa. Netzsch).

Wie in [81] dargestellt, sollte angemerkt werden, dass dies für sehr genaue Messungen getrennt für Heizen und Kühlen erfolgen muss, da sich beim Heizen bzw. Kühlen andere Temperaturgradienten im Gerät ausbilden, die zu einem unterschiedlichen Ergebnis der Kalibrierung führen (Abbildung 4-5 aus [81]). Man kann nur in bestimmten Fällen und Geräten die für Heizen gewonnene Kalibrierung auf den Kühlfall extrapolieren. Da die Temperaturkalibrierung für den Kühlfall durch die auftretende Unterkühlung der meisten Kalibriersubstanzen allerdings sehr aufwändig ist und die auftretenden Abweichungen sich in einem tolerierbaren Rahmen halten, wird meistens doch einfach auf den Kühlfall extrapoliert. [81]

Zur Kalibrierung beim Kühlen sei hier auf die Literatur verwiesen [38], [81].

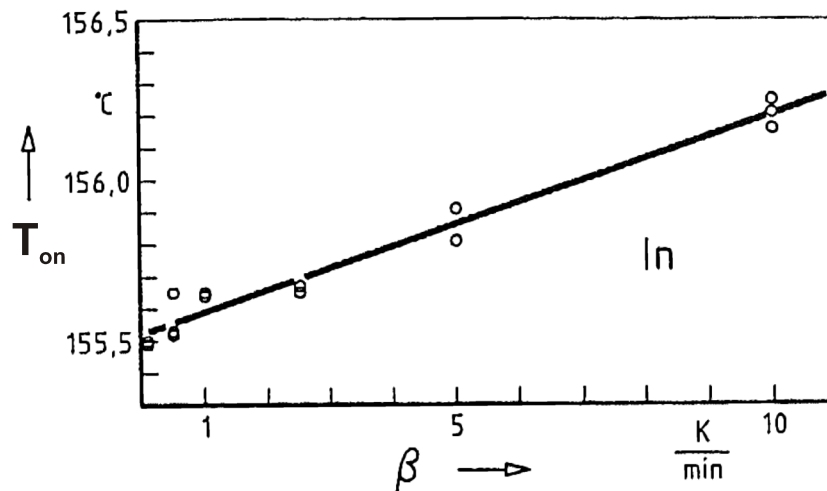


Abbildung 4-4: Heizratenabhängigkeit der Kalibrierung am Beispiel von Indium. [46]

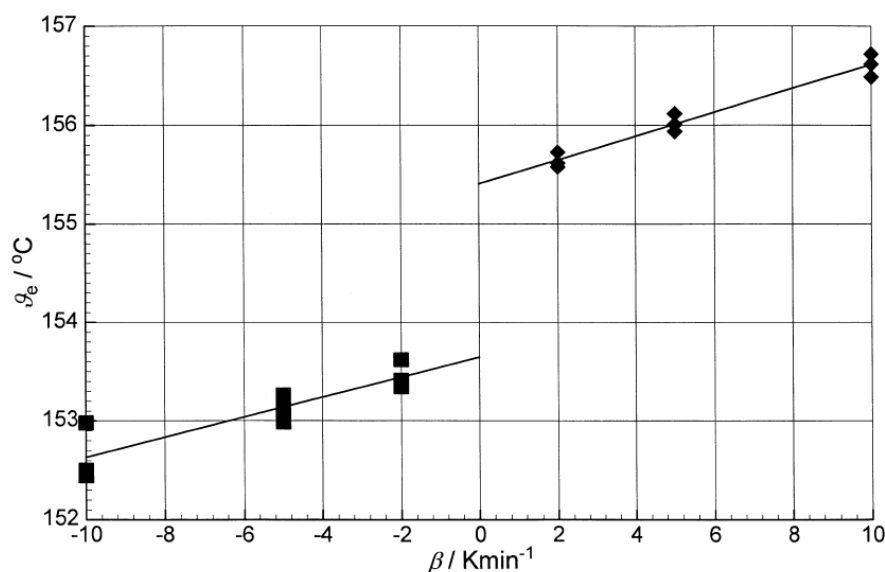


Abbildung 4-5: Unterschiede bei der Kalibrierung beim Heizen ($\beta > 0$) und Kühlen ($\beta < 0$) mit Indium in einem Extremfall. Zusätzlich sieht man, dass die einzelnen Messungen für gleiche Heizrate signifikant streuen. [81]

Wie in [13] dargestellt, hängen die Wärmeleitfähigkeiten der Gerätekomponenten und die Verluste an die Umgebung von der Temperatur ab, wodurch auch die Temperaturkalibrierung temperaturabhängig ist. Um eine genaue Temperaturkalibrierung durchzuführen, müssen somit mindestens drei verschiedene Kalibrierungsmaterialien verwendet werden, deren Phasenübergangstemperaturen den Messbereich abdecken (Abbildung 4-6 aus [13] bzw. [14]). Ebenso sollten bei Präzisionsmessungen (Temperaturgenauigkeit $< \pm 0,1$ K) von den einzelnen Kalibrierungsmaterialien verschiedene Proben vermessen werden, um so einen ausreichenden genauen Mittelwert für die Korrektur zu erhalten (Abbildung 4-5).

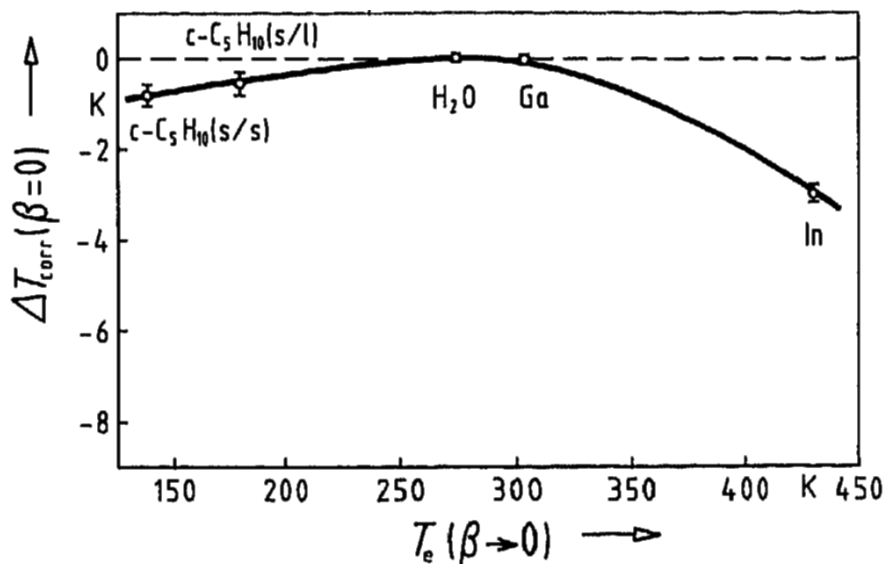


Abbildung 4-6: Temperaturabhängigkeit der Temperaturkalibrierung. ΔT_{corr} gibt die Differenz zwischen Literatur- und Messwert an. [13], [14]

Für übliche Genauigkeiten ($\leq \pm 0,5$ K) ist eine mehrfache Messung der einzelnen Kalibriersubstanzen nicht nötig. [21], [46]

Wärmestromkalibrierung

Nach Gleichung (4-2) ist die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzwärmestromsensor proportional dem Wärmestrom in die Probe. Um nun quantitative Aussagen über den Wärmestrom in die Probe machen zu können, muss der Kalibrierungsfaktor K bestimmt werden. Ebenso müssen, da die Geräte natürlich nicht ideal sind, etwaige Asymmetrien ermittelt werden, da diese eine Verschiebung des Signals in der absoluten Höhe bewirken. Bei Vermessung der spezifischen Wärme außerhalb eines Peaks, wofür eine Wärmestromkalibrierung verwendet wird, erhält man ein relativ kleines Messsignal, das stark abhängig von den Verlusten durch Konvektion und Strahlung ist. Zudem haben Änderungen z. B. im Umgebungsdruck und der Temperatur des Messgerätes Einfluss auf das Messsignal. Deshalb ist es zweckmäßig die Kalibrierung möglichst zeitnah zur Messung durchzuführen. Dazu wird zuerst eine Leermessung, d. h. eine Messung mit den leeren Tiegeln, die auch in der Kalibrier- und Probenmessung verwendet werden, durchgeführt. Dadurch werden neben Asymmetrien des Gerätes auch kleine unterschiedliche Massen der Tiegel berücksichtigt. Diese Messung legt die Nulllinie (vgl. Abbildung 4-7) des Signals fest. Anschließend wird eine Kalibrierprobe (z. B. Saphir oder Kupfer) mit ähnlicher thermischer Masse, wie man sie bei der Probe erwartet, vermessen. Wenn die spezifische Wärmekapazität des Kalibriermaterials bekannt ist, lässt sich aus der Leer- und Kalibriermessung der Proportionalitätsfaktor $K(t)$ bestimmen:

Aus den Wärmeströmen der Kalibriermessung:

$$q_{Kali} = \frac{dQ_{Kali}}{dt} = m_{Kali} \cdot c_{p,Kali} \cdot \frac{dT}{dt} = m_{Kali} \cdot c_{p,Kali} \cdot \beta \quad (4-3)$$

und

$$q_{Kali} = K \cdot (\Delta T_{Kali} - \Delta T_{leer}) \quad (4-4)$$

folgt

$$K(T, \beta) = \frac{m_{Kali} \cdot c_{p,Kali} \cdot \beta}{\Delta T_{Kali} - \Delta T_{leer}} \quad (4-5)$$

Für die anschließende Probenmessung ergibt sich:

$$q_{Probe} = K(T, \beta) \cdot (\Delta T_{Probe} - \Delta T_{leer}) \quad (4-6)$$

Hieraus kann nun die spezifische Wärmekapazität der Probe berechnet werden:

$$c_{p,Probe} = \frac{q_{Probe}}{m_{Probe} \cdot \beta} \quad (4-7)$$

$$c_{p,Probe} = \frac{m_{Kali} \cdot c_{p,Kali} \cdot \Delta T_{Probe} - \Delta T_{leer}}{m_{Probe} \cdot (\Delta T_{Kali} - \Delta T_{leer})}$$

Natürlich müssen alle anderen Versuchsparameter (z. B. Spülgas, verwendete Kühlung des Gerätes, etc.) bei allen drei Messungen möglichst gleich sein.

Bei dieser Auswertung wird davon ausgegangen, dass sich die Signalhöhe (Differenztemperatur) linear über den Bereich des Unterschieds zur Kalibrierprobe verhält. Dies ist aber nur annähernd der Fall (Strahlung und Konvektion sind nicht linear in der Temperatur), weshalb man möglichst ähnliche thermische Massen der Kalibrier- und Messprobe wählen sollte. Man kann die Messung auch dadurch verbessern, dass man zwei Kalibrierproben mit jeweils etwas kleineren bzw. größeren thermischen Masse als die zu vermessende Probe verwendet. Dies erhöht allerdings den Aufwand und die Messzeit erheblich.

Eine genaue Vorgehensweise für die Wärmestromkalibrierung findet sich in der Empfehlung der Gesellschaft für thermische Analyse e.V. (GEFTA) [36], [79], [80].

Diese Wärmestromkalibrierung ist nur richtig, falls sich erstens die Signalhöhen nicht zu stark unterscheiden und zweitens sich die Temperaturgradienten im Gerät nicht stark ändern (Verlassen des stationären Bereichs). Beides ist im Bereich eines Phasenübergangs der Fall, weshalb diese Kalibrierung nicht für die Auswertung dieser Bereiche geeignet ist.

Zudem ist der Wärmestrom in die Probe - wie bereits oben erwähnt - bei großen Temperaturunterschieden nicht ganz linear (zunehmende Verluste mit zunehmendem Temperaturunterschied des Probenriegels zum Ofen), was wiederum zu Fehlern in der Bestimmung der Reaktionswärmen führt.

Aus diesen Gründen ist für die Bestimmung von Reaktionswärmen eine weitere Kalibrierung, die so genannte Wärmekalibrierung nötig.

Typischerweise liegen die Unterschiede der Kalibrierfaktoren zwischen Wärmestrom- und der im Folgenden dargestellten Wärmekalibrierung bei 2 - 10 %. [23]

Wärmekalibrierung

Zur Wärmekalibrierung werden Kalibriersubstanzen mit Phasenumwandlungen 1. Ordnung vermessen. Es ergeben sich Messkurven, wie sie in Abbildung 4-7 schematisch dargestellt sind.

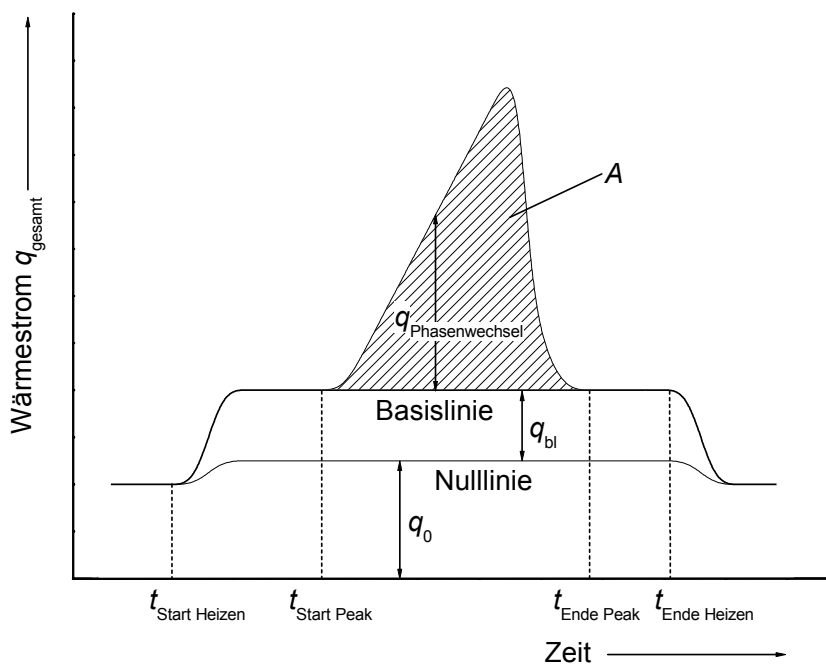


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung einer Messung an einem Kalibriermaterial zur Wärmekalibrierung.

Abbildung 4-7 zeigt den endothermen Wärmestrom q_{gesamt} , der von einem dynamischen Differenzkalorimeter angezeigt wird. Bei $t_{\text{Start Heizen}}$ startet, bei $t_{\text{Ende Heizen}}$ endet das lineare Heizprogramm. Bei $t_{\text{Start Peak}}$ beginnt, bei $t_{\text{Ende Peak}}$ endet der Phasenübergangspik. Die Basislinie ist eine interpolierte Gerade zwischen $q(t_{\text{Start Peak}})$ und $q(t_{\text{Ende Peak}})$. Die Nulllinie (separate Messung) rührt von der Asymmetrie des Gerätes inklusive Tiegel und Thermoelemente her. Der Basislinienwärmestrom q_{bl} ist im stationären Fall proportional zur Wärmekapazität und der Heizrate β der Probe. Der Wärmestrom $q_{\text{Phasenwechsel}}$ rührt von der Phasenumwandlung her. Die Peakfläche A ist die Fläche zwischen Messkurve und Basislinie. Die verwendete lineare Basislinie ist eine hier gerechtfertigte Näherung, da die vorgeschlagenen Kalibriersubstanzen nur sehr geringe Unterschiede in der spezifischen Wärmekapazität vor und nach dem Phasenübergang aufweisen. Eine Beschreibung der Basislinienkonstruktion erfolgt im nächsten Abschnitt.

Da bei der Ermittlung von Reaktionswärmern bzw. Phasenübergangswärmern nur die Differenz zwischen Messkurve und Basislinie betrachtet wird, ist es nicht nötig, eine separate Leermessung für die Bestimmung der Nulllinie durchzuführen.

Wenn sich die spezifische Wärme der Probe stark ändert oder eine Reaktion mit starker Wärmetönung (z. B. Schmelzen oder Kristallisieren) eintritt, ändert sich die Differenztemperatur. Dadurch ändern sich auch die Temperaturgradienten im Gerät und somit die Heizraten für einige Geräteteile bzw. der Tiegel, die wiederum eine Wärmekapazität besitzen. Dies führt dazu, dass sich diese Wärmekapazitäten des Gerätes der Tiegel im Signal widerspiegeln und der sich daraus ergebende Wärmestrom eben nicht nur der in die Probe ist. Somit sind auch die daraus berechneten Verläufe der Enthalpie über der Temperatur fehlerhaft.

Nur die Auswertung von kompletten Phasenübergangsenthalpien ist somit zulässig, da sich die Beträge der falsch gemessenen Wärmeströme in die Probe, die sich durch die Wärmekapazitäten des Gerätes bzw. Tiegel ergeben, über einen gesamten Reaktionspeak aufheben.

Für die Peakfläche A gilt:

$$A_{\text{Übergang}} = \int_{t_{\text{Start Peak}}}^{t_{\text{Ende Peak}}} [q_{\text{gesamt}}(t) - q_{\text{bl}}(t)] dt = \int_{t_{\text{Start Peak}}}^{t_{\text{Ende Peak}}} q_{\text{Phasenwechsel}}(t) dt \quad (4-8)$$

Bei der Wärmekalibrierung wird der gemessenen Peakfläche direkt eine Wärme zugeordnet:

$$Q_{\text{Übergang}} = K \cdot A_{\text{Übergang}} \quad (4-9)$$

Da die Übergangswärme für die Kalibriermaterialien bekannt ist, kann der Proportionalitätsfaktor K für die Temperatur des Phasenübergangs der jeweiligen Substanz bestimmt werden. Durch die Messung mehrerer (mindestens 3 Stück) und durch Inter- bzw. Extrapolation kann somit ein Temperaturbereich des Gerätes für die Bestimmung von Wärmen kalibriert werden (Abbildung 4-8).

Für Präzisionsmessungen ist bei der Verwendung einer Wärmekalibrierung zu beachten, dass die Kalibrierung genau genommen nur für identische Kurvenverläufe während des Peaks exakt ist.

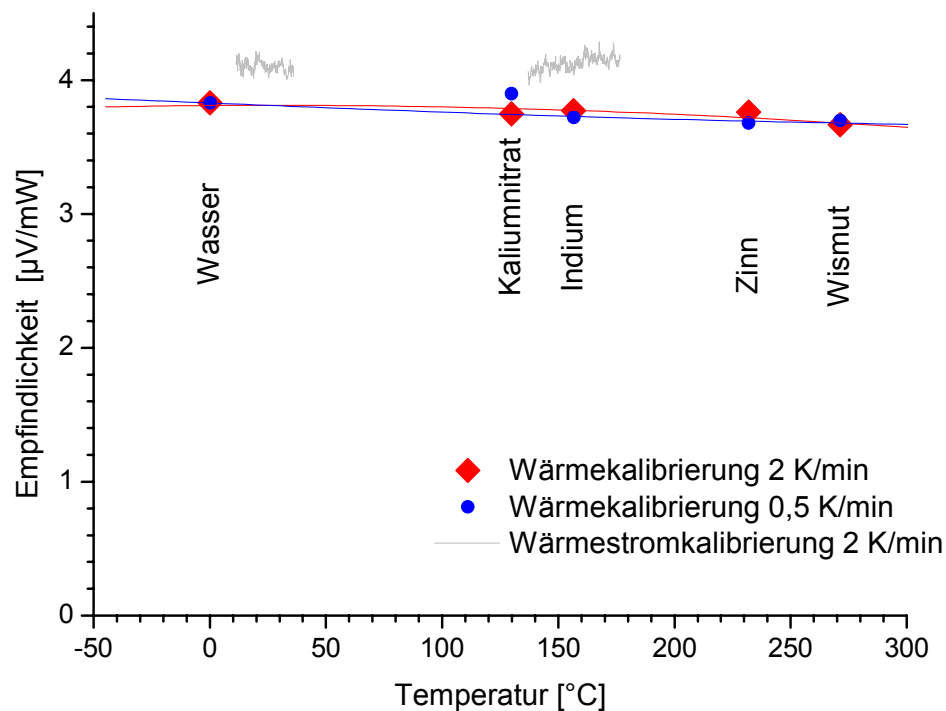


Abbildung 4-8: Wärme(strom)kalibrierungen eines DSC (Netzsch, 204 *Phoenix*). Die Empfindlichkeit, die aus einer Wärmestromkalibrierung berechnet wurde (grau), weicht deutlich von den Wärmekalibrierungen ab (ca. 5%).

Wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist, weicht die Wärmekalibrierung signifikant von der Wärmestromkalibrierung ab. Wenn man nun eine Wärmestromkalibrierung für die Auswertung einer Übergangsenthalpie bzw. eine Wärmekalibrierung für die Auswertung einer spezifischen Wärme im sensiblen Bereich verwendet, ergeben sich erhebliche Fehler.

Basislinienkonstruktion und dabei auftretende Probleme

Für die Auswertung der Peakfläche ist es notwendig eine Basislinie zu finden. Diese sollte dem Verlauf der Messkurve entsprechen, wenn keine Wärme während der Reaktion bzw. des Phasenübergangs frei werden würde.

Da eine direkte Messung der Basislinie nicht möglich ist bzw. eine Basislinie real nicht existiert, muss sie geometrisch konstruiert werden.

Wenn die Wärmekapazität vor und nach der Reaktion bzw. dem Phasenübergang gleich ist, ist die Konstruktion einfach, da der Verlauf der Basislinie eine horizontale Gerade ist (Abbildung 4-7). Es ist also gerechtfertigt, eine lineare Basislinie zu wählen, solange der Unterschied zwischen den Wärmekapazitäten vor und nach dem Peak nicht zu stark ist. Die Kalibriermaterialien sind speziell daraufhin ausgesucht, dass man bei ihnen eine lineare Basislinie wählen kann, wodurch der Kalibrierungsvorgang einfach, eindeutig und damit mit weniger Unsicherheit behaftet erfolgen kann.

Leider ändert sich aber die Wärmekapazität bei den meisten zu vermessenden Stoffen merklich beim Auftreten einer Reaktion bzw. eines Phasenübergangs. Wählt man in diesem Fall eine lineare Basislinie, so kommt es zu Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Übergangsenthalpie. Für eine Substanz, die bei einer definierten Temperatur (Onset-Temperatur) schmilzt, ist in Abbildung 4-9 eine lineare Basislinie und eine physikalisch sinnvolle Basislinie, die sich nach dem richtigen Verlauf der Wärmekapazität während des Peaks richtet, dargestellt. Man sieht deutlich, dass man beim Auswerten der Peakfläche mit den unterschiedlichen Basislinien zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangt. Im Fall, dass die vermessene Substanz einen sehr scharfen Übergang bei einer definierten Temperatur zeigt, ist eine Konstruktion einer physikalisch sinnvollen Basislinie noch relativ leicht möglich, da sie aus der Extrapolation der Messkurve vor bzw. nach dem Peak bis jeweils zur Onset- bzw. Schmelztemperatur besteht (Abbildung 4-9).

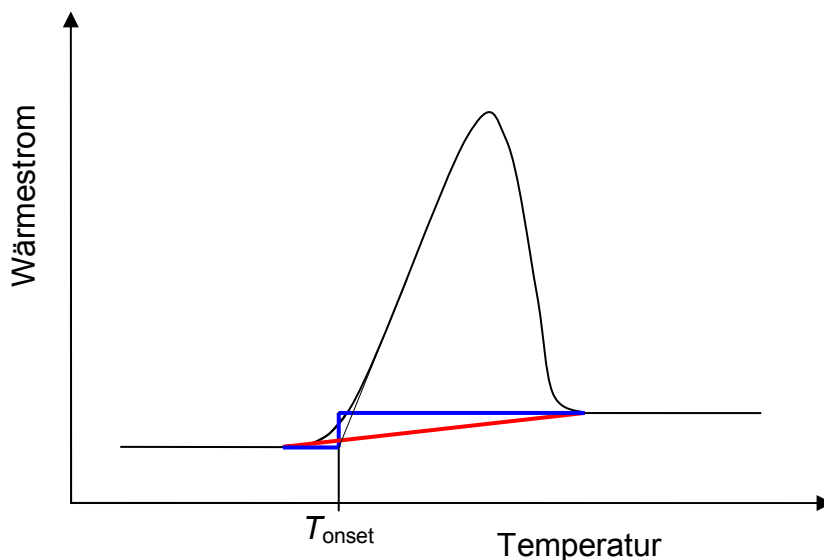


Abbildung 4-9: Lineare (rot) Basislinie und Basislinien mit physikalisch sinnvoller Hintergrund (blau) für einen Reinstoff, der bei einer definierten Temperatur ($\approx T_{\text{onset}}$) schmilzt. Falls die spezifischen Wärmen vor und nach dem Phasenübergang gleich sind, fallen die beiden horizontalen Basislinienteile zusammen (wie z. B. bei den meisten Kalibriersubstanzen).

Wenn nun die Substanz über einen weiteren Temperaturbereich schmilzt, ist die Konstruktion einer physikalisch sinnvollen Basislinie nicht mehr so einfach bzw. unmöglich. Die Peaks sind durch die Wärmewiderstände des Gerätes und der Probe und den damit verbundenen Temperaturgradienten zu höheren Temperaturen verschoben, so dass der bei einer bestimmten Temperatur geschmolzene Anteil aus der Messkurve nicht bestimmt werden kann. Wenn ein

breiter Übergangspeak vorliegt, handelt es sich nicht um eine Reinsubstanz, sondern um eine Mischung aus verschiedenen Stoffen, die zudem unterschiedliche spezifische Wärmekapazitäten aufweisen. Da meist weder deren Konzentration noch spezifische Wärmekapazitäten bekannt sind und der Anteil, welcher Teilsubstanz bei welcher Temperatur bereits flüssig ist nicht bestimmt werden kann, ist es unmöglich, eine physikalisch zutreffende und damit eindeutige Basislinie zu erstellen. Abbildung 4-10 zeigt beispielhaft, wie eine zutreffende Basislinie in etwa aussehen würde, wenn sie bestimmt werden könnte.

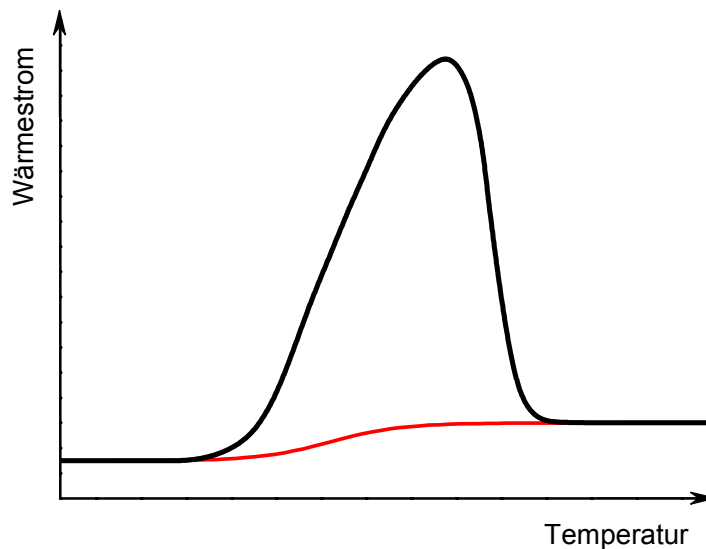


Abbildung 4-10: Die rote Kurve zeigt in etwa den Verlauf einer physikalisch sinnvollen Basislinie für das Schmelzen eines Stoffes, der einen Schmelzbereich aufweist. Der genaue Verlauf kann, aufgrund der Unkenntnis des Verlaufes des wahren Schmelzbereiches und der spezifischen Wärme der dabei schmelzenden Anteile, nicht ermittelt werden.

Um nun dennoch Aussagen über die Übergangsenthalpie treffen zu können, ist man gezwungen, eine fiktive Basislinie zu verwenden. Dazu wird meist eine einfache lineare Basislinie benutzt. Da das Aussehen der Messkurven und damit besonders des Peaks sehr stark von den Versuchsparametern (Gerät, Tiegel, Probenmasse, Heizrate, Gasflüsse, etc.) abhängt, ist auch der Fehler, der dadurch entsteht, von diesen Parametern abhängig. Somit sind die Ergebnisse, die man auf verschiedenen Geräten bzw. Versuchsbedingungen erhält, nur unter Berücksichtigung der möglichen Fehler miteinander vergleichbar.

Die bei der Vermessung von PCMs und der Verwendung einer linearen Basislinie auftretende Unsicherheit der Übergangsenthalpie beträgt typischerweise 0 – 5 %, kann aber auch in ungünstigen Fällen, wie starke Änderung der spezifischen Wärmekapazität über den Phasenübergang und/oder stark durch das Gerät verschmierter Peak (typisch für PCMs) bis zu 10 % betragen.

Zudem kommt noch, dass der Beginn des Peaks oft nicht eindeutig festgestellt werden kann und man deshalb den Startpunkt der Basislinie nur sehr ungenau festlegen kann (vgl. Abbildung 1-1).

4.3 Zusammenfassende Betrachtung der Messunsicherheiten für das Standard-DSC-Verfahren¹

Temperaturgenauigkeit

Die Temperaturgenauigkeit (absolut) ist für die Oberflächentemperatur der Probe im sensiblen Bereich (Heizrate > 0) bzw. bei sehr kleinem Wärmesignal (Heizrate = 0) typischerweise $\pm 0,5$ K (abhängig von Kalibrierung).

Während Reaktionen mit Wärmetönung (z. B. Phasenübergang) gilt die Temperaturkalibrierung nicht. Es treten Fehler bis zu mehreren 10 K auf!

Unsicherheit Wärmemesssystem

Wärmestromkalibrierung: typisch ± 3 % im sensiblen Bereich

Wärmekalibrierung: typisch ± 3 % für Wärmetönung z. B. Schmelzen/Kristallisieren

Unterschied Wärmestromkalibrierung/Wärmekalibrierung: typisch 2 % bis 10 %

Dies ist abhängig von den Parametern der Messung und vom Gerät (Linearität).

Man sieht, dass während Reaktionen mit großem Wärmeeffekt (z. B. Phasenwechsel) die Temperaturkalibrierung nicht gilt und es zu signifikanten Temperaturabweichungen kommt. Zudem kann die Enthalpie während der Reaktion nicht zuverlässig temperaturlaufgelöst ausgewertet werden. Deshalb und da in diesem Bereich noch weitere Probleme auftreten, wird im Folgenden die Genauigkeit in diesen Bereichen näher untersucht.

4.4 Simulation eines Wärmestrom-DSCs zur Untersuchung der während der Messung auftretenden Fehler des Temperaturverlaufs der Enthalpie

Um zu quantifizieren, inwieweit ein Wärmestrom-DSC in Scheibenbauweise den Temperaturverlauf der Enthalpie $H(T)$ während des Phasenwechsels einer Probe durch die Messung verfälscht wiedergibt, wurde ein Simulationsprogramm erstellt, das den Wärmetransport in einem solchen Gerät simuliert. Das Simulationsprogramm basiert auf dem Verfahren „Expliziter Finiter Differenzen“. Das grundlegende Verfahren und die während dieser Doktorarbeit durchgeführte Weiterentwicklung, um Wärmeströme in Materialien mit einem beliebigen Enthalpie-Temperaturverlauf (z. B. Phasenübergang mit breitem Schmelzbereich) berechnen zu können, ist in Anhang A dargestellt. Auch die Entscheidung, warum ein explizites und nicht implizites Verfahren verwendet wird, ist dort erläutert.

Da man den genauen Temperaturverlauf der Wärmekapazität einer Probe zuvor nicht kennt [20], ist es nicht möglich, die Verfälschung durch das Messgerät ohne ein Simulationsprogramm, bei dem man definierte Verläufe vorgeben kann, zu untersuchen. Über die aus der Simulation gewonnenen Ergebnisse ist es möglich, das Simulationsprogramm über gezielte Messungen zu verifizieren.

¹ Generelle Quellen zur Messunsicherheit des Standard-DSC-Verfahrens: [77], [84]

4.4.1 Aufbau des Simulationsprogramms

Um ein Simulationsprogramm zu erstellen, wurde zuerst ein Ersatzschema für die einzelnen Wärmewiderstände, wie sie in einem Wärmestrom-DSC auftreten, zusammengestellt (Abbildung 4-12).

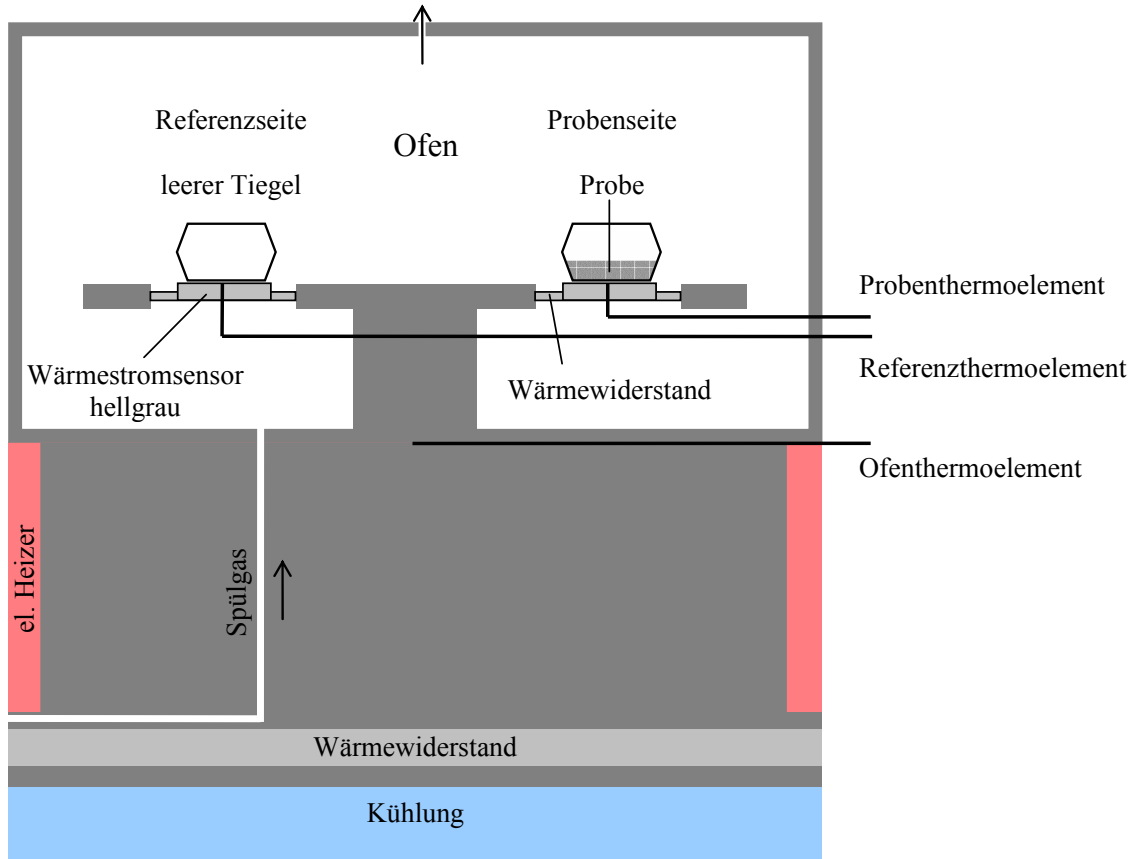


Abbildung 4-11: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-DSC (vgl. Abbildung 4-1).

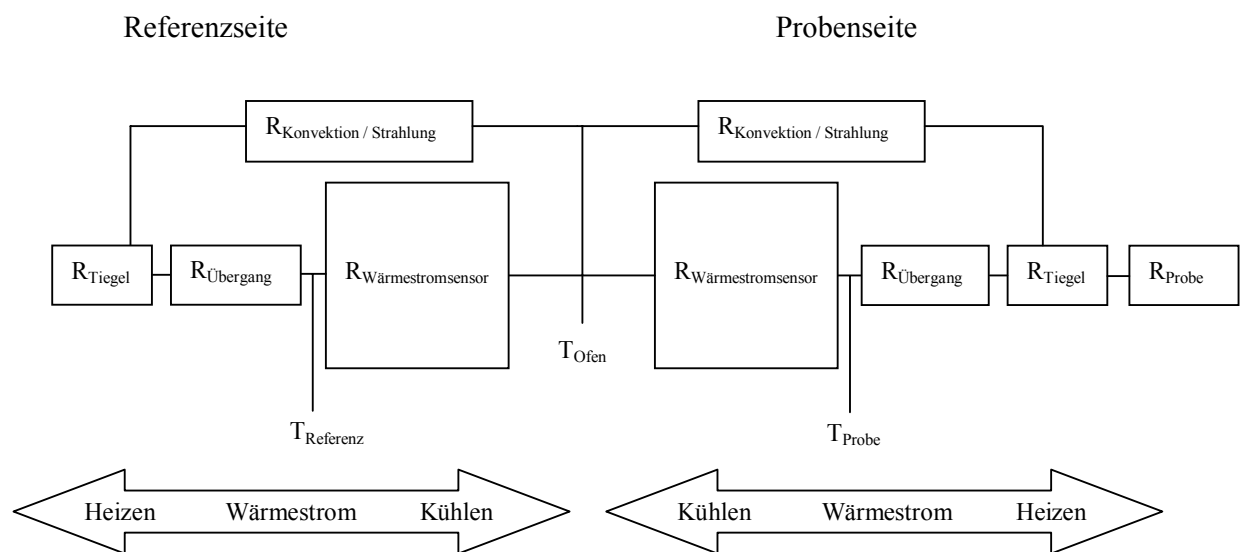


Abbildung 4-12: Ersatzschema der Wärmewiderstände für die Simulation eines DSCs.

Über Konvektion und Strahlung kommt es zu einem Wärmestrom vom Ofen zum Tiegel, der vom Messsystem nicht erfasst wird. Um diese Verluste für Referenz und Probe gleich zu gestalten, ist es notwendig, immer Tiegel mit Deckel zu verwenden, damit die Austauschfläche die gleiche Größe und die gleichen Eigenschaften proben- und referenzseitig hat. Bei der Verwendung von offenen Tiegeln bekommt man z. B. bei einer „dunklen“ Probe andere Absorptionskoeffizienten für Wärmestrahlung als bei dem leeren, spiegelnden Metalltiegel als Referenz.

Da bei den untersuchten Versuchsbedingungen die Verluste durch Konvektion und Strahlung nur etwa 5 % des Wärmestroms während eines Phasenübergangs ausmachen, wurden diese bei der Simulation nicht berücksichtigt. Diese Näherung ist nur für den hier verwendeten Temperaturbereich zulässig, da bei hohen Temperaturen die Strahlung bis über 50 % des Wärmestroms bestreiten kann und damit nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Dass die Verluste bei hohen Temperaturen so hoch werden und deshalb nur ein Bruchteil des Wärmestroms in die Probe gemessen wird, zeigt, dass die Scheibensysteme bei hohen Temperaturen zunehmend ungenauer werden müssen. Zylindersysteme haben hier einen Vorteil, sind aber durch die Temperaturbeständigkeit benötigter Konstruktionswerkstoffe stärker nach oben in der Temperatur beschränkt. [67]

Damit ein Wärmestrom-DSC überhaupt funktioniert, ist es nötig, dass der dominierende Wärmewiderstand des Messsystems unabhängig von der Probe, den verwendeten Tiegeln und den unvermeidlichen Übergangswiderständen ist. Dies wird durch eine konstruktiv vorgesehene Wärmeleitstrecke (z. B. dünne Konstantanscheibe), dem so genannten Wärmestromsensor, realisiert (Abbildung 4-11).

Die Wärme fließt also vom Ofen über den Wärmestromsensor, über einen Übergangswiderstand Wärmestromsensor-Tiegel zum Tiegel und vom Tiegel zur Probe bzw. Referenz. Genau genommen gibt es auch einen Übergangswiderstand zwischen Tiegel und Probe, der aber nach einmaligem Aufschmelzen der Probe im Vergleich zu den anderen Widerständen relativ klein ist und in der Simulation vernachlässigt wurde. Ein Aufschmelzen und wieder Verfestigen der Probe im Tiegel sollte vor jeder Messung von PCMs erfolgen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Es wurde angenommen, dass die Probe nach dem ersten Aufschmelzen annähernd scheibenförmig im Tiegel liegt und nur deren Unterseite und die sehr kleine Randfläche (im Vergleich zu Unterseite) Verbindung zum Tiegel haben, wurde für die Simulation von einer scheibenförmigen Probe, die von unten kontaktiert wird, ausgegangen. Die Oberseite der Probe ist durch die im Tiegel enthaltene Luft thermisch isoliert. Zudem haben die meistens verwendeten Aluminium-Standardtiegel eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit, so dass die Wärme, egal wo sie in den Tiegel eingekoppelt wird, gleichmäßig über die gesamte Unterseite an die Probe abgegeben wird. [2]

Diese Vereinfachungen führten zu dem in Abbildung 4-13 dargestellten Knotenmodell für ein Wärmestrom-DSC in Scheibenbauweise.

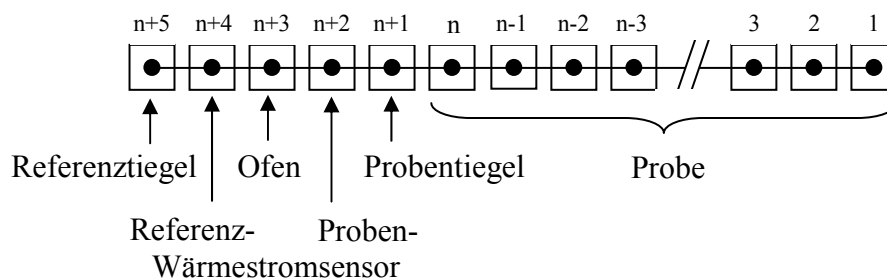


Abbildung 4-13: Knotenmodell für die Simulation des DSCs.

Da für das Ergebnis der Messung bzw. Simulation der Temperaturverlauf in der Probe von sehr großer Bedeutung ist, wurde dieser über mehrere Knoten berechnet.

Über das im Anhang A dargestellte Verfahren wurde auf der Grundlage dieses Knotenmodells ein Simulationsprogramm erstellt, um die verschiedenen möglichen Messverfahren mit einem DSC zu untersuchen.

Für die Probe wird dabei davon ausgegangen, dass die Probe nicht unterkühlt, keine langsamen kinetischen Effekte (z. B. sekundäre oder molekulare Keimbildung) auftreten, dass keine Bewegung und Konvektion stattfindet und der Wärmetransport nur über Wärmeleitung erfolgt und das PCM eine ebene, nicht zerklüftete Phasenfront bildet. Aufgrund dieser Annahmen sind die auftretenden Effekte beim Heizen und Kühlen symmetrisch. Es werden deshalb nur Heizmessungen simuliert, da diese besser mit den Messungen (keine Unterkühlung bzw. Überhitzung) verglichen werden können.

Ein ähnliches Simulationsprogramm hat H. B. Dong entwickelt, um einerseits DSC-Kurven vorherzusagen bzw. andererseits aus Messkurven auf die realen c_p -Verläufe zurückrechnen zu können. Allerdings hat er dabei vorausgesetzt, dass die Probe während der ganzen Messung isotherm ist, was für die dort untersuchten Metalle, wie später am Beispiel Indium gezeigt wird, sicher näherungsweise zutrifft. [28] Für viele Materialien, die eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, trifft diese Annahme, wie sich ebenfalls später zeigen wird, nicht zu. Deshalb kann die Simulation nach Dong für diese Materialien keine zutreffenden Ergebnisse liefern.

Um zu testen, ob das Simulationstool die Wärmeströme und damit die Temperaturen in einem DSC ausreichend genau wieder gibt, wurde das am ZAE Bayern vorhandene DSC 204 *Phoenix* der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH simuliert. Aus Scanning-Messungen an metallischen Kalibriermaterialien (z. B. Indium, Zinn, etc.), die sehr scharfe Phasenübergänge und hohe Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, wurden die nötigen Parameter für die Wärmewiderstände der Geräteteile ermittelt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Probe während des Schmelzens bei einer konstanten Temperatur verharrt ([28], [43], [68], [87], [100]). Über die Zeit des linearen Anstiegs des DSC-Signals kann der gesamte Wärmewiderstand vom Ofen zur Probe/Referenz bestimmt werden. Aus der Steigung des Signals und der Heizrate kann das Verhältnis der Wärmewiderstände vom Ofen zum Sensor und vom Sensor zur Probe/Referenz ermittelt werden (vgl. Abbildung 4-14 und Abbildung 4-17). Die Wärmekapazitäten der einzelnen Geräteteile wurden über die Dimensionen und Werkstoffeigenschaften direkt berechnet. Anschließend wurden diese Parameter noch leicht und in sinnvollen Grenzen variiert, um eine gute Übereinstimmung der Simulation mit verschiedenen Messungen an metallischen Kalibriermaterialien zu erhalten.

Mit den so erhaltenen Simulationsparametern wurde für eine Indiumprobe sowohl eine Messung, als auch eine Simulation durchgeführt.

In Abbildung 4-14 wurde eine Scanning-Messung an dem Kalibriermaterial Indium bei einer Heizrate von 2 K/min mit dem Simulationsergebnis verglichen.

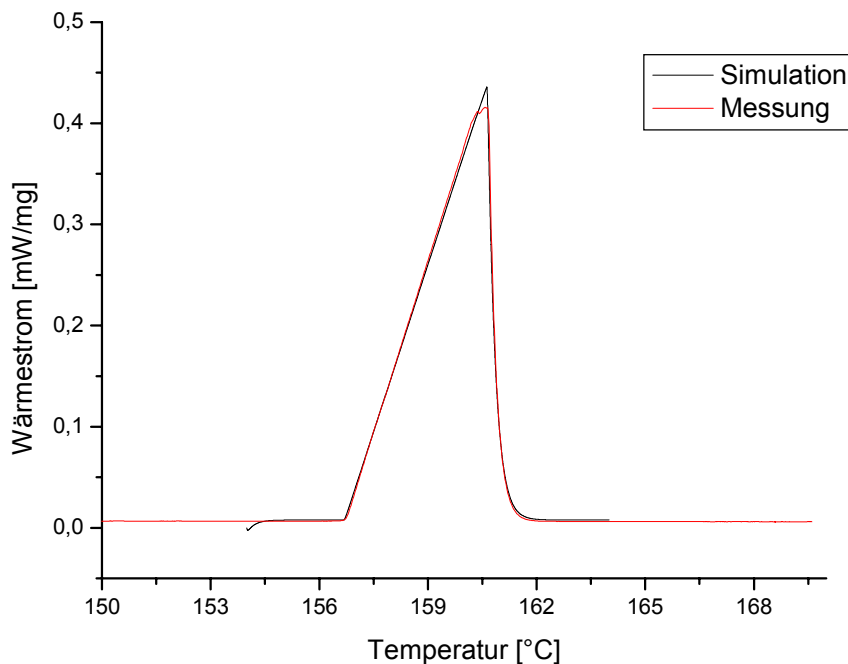


Abbildung 4-14: Vergleich des Ergebnisses der Simulation mit einer Messung bei einer Heizrate von 2 K/min an Indium. Die Probenmasse von ca. 92 mg entspricht einer etwa einen Millimeter starken Scheibe.

Man sieht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Bei den Messungen an Indium zeigt sich, dass durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metalls von ca. 81,8 W/mK die Probe praktisch die gesamte Messung hindurch isotherm ist, da die linke Flanke des Peaks eine Gerade bildet. Leider war kein Material verfügbar, das eine Wärmeleitfähigkeit und einen Schmelzbereich ähnlich der eines üblichen PCMs besitzt, dessen Stoffeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, Dichte und breiter Übergangsbereich genau genug bekannt sind und das in ausreichender Reinheit erhältlich ist. Somit konnte nicht direkt überprüft werden, ob das Simulationstool auch bei den Parametern eines PCMs richtig arbeitet. Allerdings wurde die Simulation des Wärmetransports in einem PCM, was den Unterschied zur Indiummessung darstellt, an anderer Stelle am ZAE Bayern ausreichend gut verifiziert und sollte deshalb keine Probleme bei der Simulation verursachen [62].

Die Simulation berücksichtigt keine Dichteänderungen der Probe während des Messvorgangs, da dies nur ein sehr kleiner Effekt ist und somit den dadurch verbundenen erheblichen Programmieraufwand nicht rechtfertigt. Eine weitere Näherung hat allerdings merkliche Auswirkungen. Es wird nicht berücksichtigt, dass beim Aufschmelzen der Probe von unten das feste und damit im Normalfall dichtere Material oben ist. Durch die höhere Dichte im Vergleich zur unten liegenden, bereits flüssigen Probe wird der feste Teil diese verdrängen und nach unten sinken. Allerdings wird dies, durch die Dynamik und Oberflächenspannungseffekte, nicht vorhersagbar und z. T. nur unvollständig geschehen, so dass eine exakte Simulation dieser Vorgänge nicht möglich ist. Generell sind Bewegungen in Proben dieser Größe nur schwer zu simulieren und zudem sind wichtige Parameter wie Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Benetzungsverhalten etc., die sich während des Phasenübergangs enorm ändern können, nicht bekannt und auch nicht bestimmbar. Die Auswirkungen der Vernachlässigung von Bewegungen in der Probe werden an gegebener Stelle, falls sie für die hier diskutierten Effekte relevant sind, diskutiert.

Aufgrund dieser nicht vorhersagbaren und somit nicht simulierbaren Effekte, die während der Messung aber unweigerlich auftreten, ist dieses Modell nicht ausreichend genau, um rückwärts von einem Messsignal auf die Ausgangswerte zurückzurechnen. Die Simulation ist

nur dazu geeignet die Auswirkungen der in die Simulation eingehenden Parameter zu untersuchen.

Vorgehensweise bei den folgenden Untersuchungen

Um mit diesem Simulationsprogramm zu untersuchen, inwieweit der Temperaturverlauf der Enthalpie während des Phasenübergangs durch das Messgerät verzerrt wird, wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Vorgabe definierter Stoffeigenschaften der Probe inklusive des Temperaturverlaufs der Enthalpie,
2. Simulation des Messsignals,
3. Auswertung des Messsignals, wie vom Hersteller des Gerätes empfohlen und wie es mit realen Messdaten geschieht,
4. Vergleich des Ergebnisses mit den Eingangsdaten.

Es wurden nur Heizmessungen simuliert, da in der Simulation keine Keimbildungsvorgänge, wie sie in den Kapiteln 2.4.5 und 2.4.6 dargestellt wurden, enthalten sind. Solche Vorgänge sind aufgrund ihrer statistischen Eigenschaft schwer zu simulieren bzw. ist es schwer, simulierte mit realen Messungen, die statistische Elemente enthalten, zu vergleichen.

Solange Unterkühlungs- bzw. Keimbildungseffekte, Konvektion und Änderungen von Materialeigenschaften über den Schmelzbereich hinweg (z. B. der Wärmeleitfähigkeit) vernachlässigt werden, sind die Ergebnisse der Simulationen von Heiz- und Kühlmessungen äquivalent. Dies ist in den folgenden Simulationen der Fall.

4.4.2 Simulation von Scanning-Messungen

Mit Scanning-Messungen sind DSC-Messungen gemeint, bei denen mit einer konstanten Heizrate β ein gewisser Temperaturbereich „gescannt“ wird.

Die prinzipielle Form des dabei zu erwartende Signals ist bereits in Kapitel 3, Seite 35 bis 37 beschrieben.

Indium

Zuerst wurden Messungen an Indium simuliert, da dessen thermische Eigenschaften sehr genau bekannt sind. Da reines Indium einen sehr schmalen Schmelzbereich, also praktisch eine definierte Schmelztemperatur hat und die spezifische Wärmekapazität außerhalb des Schmelzbereiches nur sehr wenig von der Temperatur abhängt, wurde als Eingangsfunktion der spezifischen Wärme für die Simulation ein konstanter Wert $c_{p,sensibel}$ für die spezifische Wärme außerhalb des Peaks und ein sehr scharfer Gaußpeak bei Schmelztemperatur $T_{Schmelz}=156,6\text{ °C}$, der die Übergangsenthalpie ΔH enthält, gewählt (Abbildung 4-15):

$$c_p(T) = c_{p,sensibel} + \frac{\Delta H}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{T-T_{Schmelz}}{\sigma}\right)^2}, \quad [12] \quad (4-10)$$

σ : Parameter für die Breite des Peaks.

Als Wert für c_p außerhalb des Peaks wurde $0,233\text{ J/gK}$ gewählt. Der Wert für die Übergangsenthalpie, die durch den Peak in der spezifischen Wärme dargestellt wird, beträgt $28,62\text{ J/g}$. Die Wärmeleitfähigkeit von Indium hat einen Wert von $81,8\text{ W/mK}$.

Es wurde eine 92 mg schwere Indiumprobe gewählt, da diese, wenn sie auf dem Boden in einem Standardtiegel liegt, eine Scheibe von etwa 1 mm Dicke bildet und zudem außerhalb des Phasenübergangs in etwa die gleiche Wärmekapazität wie eine ebenfalls 1 mm starke Paraffinprobe hat. Eine entsprechende Paraffinprobe hat in etwa eine Masse von $10,1\text{ mg}$, einer typischen Einwaage von Paraffin in einen Standardtiegel. Auch die Übergangsenthalpien sind bei diesen Massen bei Indium und Paraffin ähnlich.

In Tabelle 4-2 sind wichtige Werte für die Indiumprobe noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Werte der Indiumprobe für die Simulation.

Masse	$m = 92\text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	$156,6\text{ °C}$
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 28,62\text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,sensibel} = 0,233\text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 81,8\text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4\text{ mm} \times 1\text{ mm}$
Dichte	$\rho = 7,3\text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,02\text{ K}$

Als Heizraten wurden 2 K/min , eine übliche Heizrate zur Vermessung von Schmelzübergängen, und eine um eine Faktor 10 kleinere Heizrate von $0,2\text{ K/min}$ verwendet. Mit den meisten DSC in Scheibenbauform sind kleinere Heizraten wegen der mit kleiner werdender Heizrate abnehmenden Genauigkeit nicht mehr sinnvoll.

Wenn man aus dem DSC-Signal über die Kalibrierung den Verlauf der spezifischen Wärme c_p berechnet, erhält man ein Ergebnis, wie es in Abbildung 4-15 dargestellt ist.

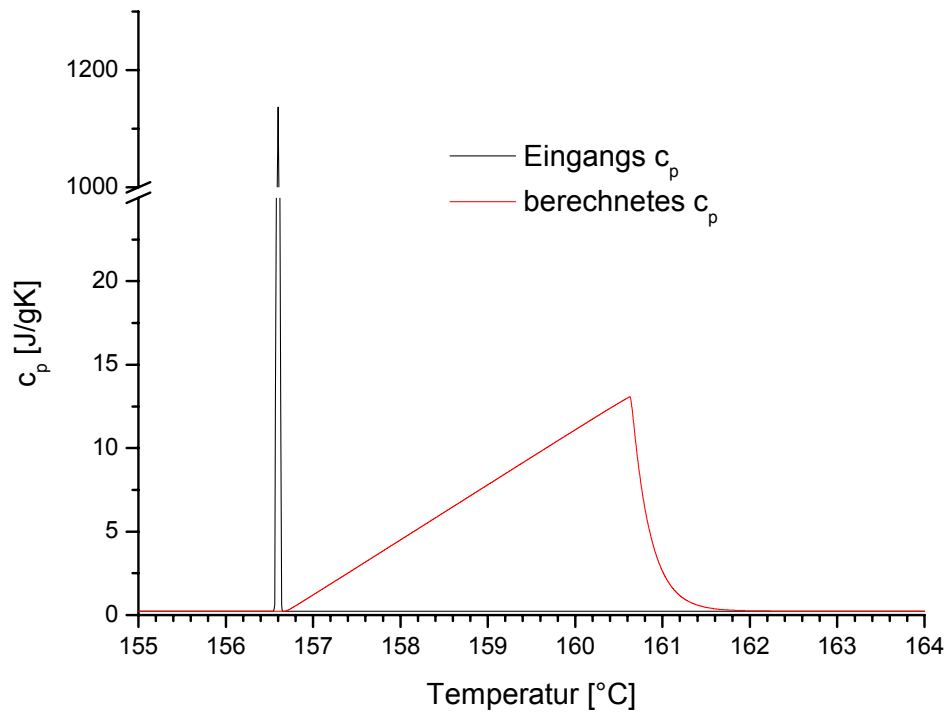


Abbildung 4-15: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 2 K/min simuliert.

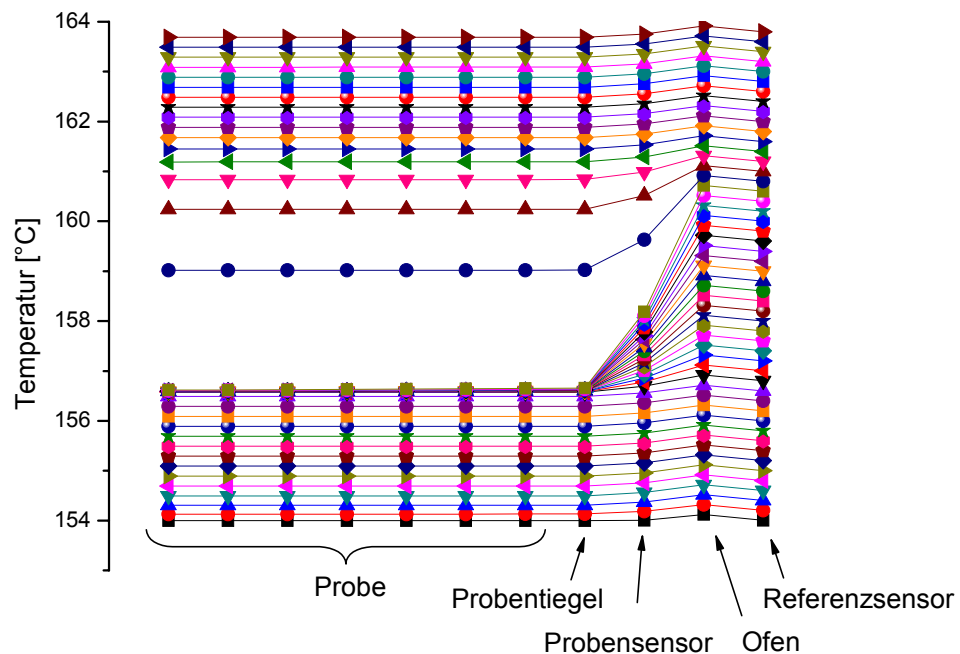


Abbildung 4-16: Simulierter Temperaturverlauf in der Indiumprobe und im Gerät während der Messung mit einer Heizrate von 2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Man sieht deutlich, dass das so gewonnene Ergebnis nichts außer in etwa den Startpunkt mit dem realen Verlauf der c_p -Kurve gemein hat. Durch die Eigenschaften des Gerätes wird der Peak über 4 K zu höheren Temperaturen verschoben. Dies ist lediglich durch die endliche Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der Komponenten des Gerätes bedingt.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Probe bleibt deren Temperatur während des Schmelzens isotherm bei der Schmelztemperatur stehen und erst, wenn sie komplett durchgeschmolzen ist, erhöht sie sich wieder (Abbildung 4-16). Dass sich in der Probe keine signifikanten Temperaturgradienten ausbilden, liegt an der hohen Wärmeleitfähigkeit des Indiums im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit der Messstrecke des Gerätes (hauptsächlich Wärmestromsensor und Übergangswiderstand zum Tiegel).

Da in einem realen DSC nicht die Probentemperatur sondern die Sensortemperatur gemessen wird, kommt es zu einer Abweichung zu der Peakform, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurde. Aus dieser Graphik (Abbildung 4-16) kann man gut erkennen, wie die Steigung der linken Flanke des Peaks zustande kommt. Das Signal ist die Differenztemperatur zwischen Referenz- und Probensensor. Durch den Übergangswiderstand zwischen Sensor und Tiegel bzw. Probe bleibt zwar die Probentemperatur bei der Schmelztemperatur stehen, die gemessene Temperatur des Probensensor steigt wegen der linearer Heizrate des Ofens langsamer, aber weiterhin linear an (Abbildung 4-17). Die Steigung bzw. die Temperatur der Probenoberfläche kann aus dem Verhältnis des Wärmewiderstandes des Wärmestromsensors und des Übergangswiderstand Sensor-Tiegel berechnet werden, was später an einer realen Messung (Abbildung 4-44) gezeigt wird.

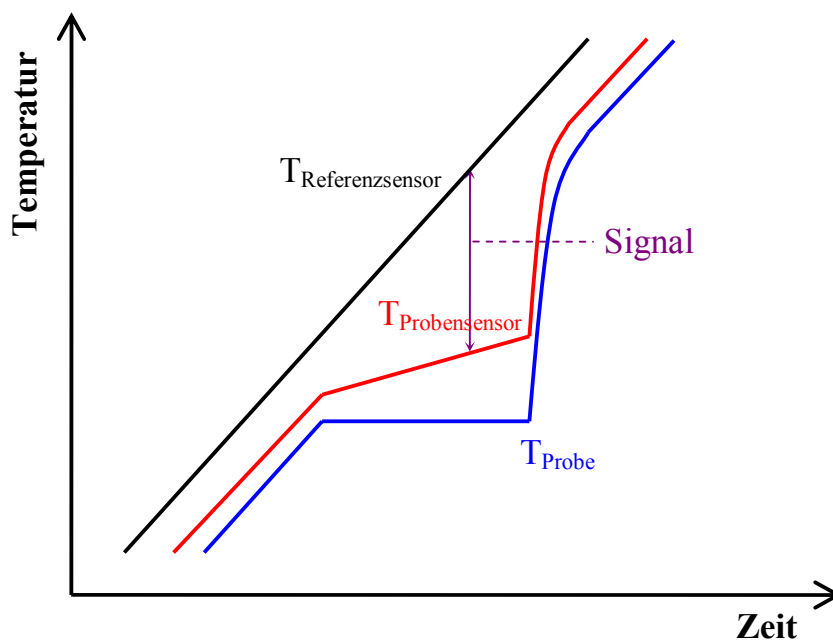


Abbildung 4-17: Temperaturverläufe von Probe, Probensensor und Referenz beim Schmelzen einer Probe mit scharfer Schmelztemperatur, z. B. Indium.

Die hier auftretende Temperaturverschiebung, die lediglich durch die endliche Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität der Komponenten des Gerätes hervorgerufen wird, lässt sich korrigieren. Diese so genannte „Entschmierung“ des Peaks lässt sich auf unterschiedliche Weise erreichen. Die Parameter für die Entschmierungsrechnungen werden dabei aber immer aus Messungen eines gut wärmeleitenden Stoffes mit definierter Schmelztemperatur, meist reinen Metallen, oder z. B. Laserpulsen, die auf dem Sensor absorbiert werden, bestimmt. Auch Temperaturverschiebungen, die durch Zeitverzögerungen aufgrund von Wärmekapazitäten des Gerätes entstehen, lassen sich so korrigieren. Solch eine Entschmierung, wie sie z. B. von der Firma Netzsch Gerätebau GmbH in einem

Softwarepaket angeboten wird, kann nur Effekte, die durch das Gerät selbst zustande kommen, korrigieren. [31], [68] „Verschmierungen“, die durch fehlende Isothermie der Probe passieren, sind damit nicht zu korrigieren. [47]

Der Wärmestrom wird im DSC dadurch bestimmt, dass die Temperaturdifferenz über dem Wärmewiderstand zwischen Ofen und Wärmestromsensor gemessen wird (vgl. Abbildung 4-16). Durch die Differenzschaltung des Referenz- und Probenmesssystems fallen im stationären Fall in der Berechnung sowohl die Ofentemperatur als Messgröße als auch die Wärmekapazitäten der Tiegel und des Gerätes, die sich nach der Messstrecke befinden (Wärmestromsensor), heraus (vgl. Gleichung (4-1)). Dies ist nur solange der Fall, solange Proben Tiegel und Proben sensor mit der gleiche Heizrate wie Referenz Tiegel und Referenz sensor geheizt werden, wie es eben im stationären Fall außerhalb des Peaks der Fall ist. Während des Schmelzens bleibt die Heizrate des Proben tiegels und des Proben sensors hinter denen der Referenzseite zurück. Durch die alleinige Verwendung des Differenzsignals zwischen Proben- und Referenzsensor wird automatisch der Anteil des Wärmestroms, der durch die Heizrate des Referenzsensor und Referenz tiegels entsteht, vom gemessenen Wärmestrom auf der Probenseite abgezogen. Somit wird der Wärmestrom in die Probe während des Schmelzens zu gering berechnet. Nach Beendigung des Schmelzvorgangs steigt die Temperatur der Probenseite schneller als die der Referenzseite, bis sich die Temperaturunterschiede, die sich durch die Wärmekapazität der Probe nach dem Schmelzen ergeben, eingestellt haben. Dabei wird nun wieder automatisch nur der zu geringe Anteil des Wärmestroms, der sich durch die nun geringere Heizrate des Tiegels und Sensors auf der Referenzseite ergibt, vom gemessenen Wärmestrom abgezogen. Damit wird der Wärmestrom in die Probe zu hoch berechnet. Über den ganzen Peakbereich wird die gesamte Wärme, die in die Probe fließt, richtig berechnet, da sich vorm Phasenübergang ein stationärer Zustand eingestellt hatte, der nach dem Phasenwechsel näherungsweise wieder erreicht wird. Der Verlauf der Wärme über der Zeit während der Phasenwechsels wird aber falsch ausgegeben. Auch dies führt zu Fehlern bei der genauen Bestimmung des Verlaufs der in der Probe gespeicherten Wärme. Solche Effekte werden in den gängigen Entschmierungstechniken nicht berücksichtigt, da dies nur schwer bzw. unmöglich ist.

Bei der hier gezeigten Messung an Indium ist der integrierte Wärmestrom während des Schmelzens, alleine aufgrund des bei der Übergangstemperatur stehen bleibenden Proben tiegels und des damit auf der Probenseite fehlenden Wärmestroms um den Tiegel zu erwärmen, um etwa 5,5 % zu gering.

Um die Temperaturfehler zu minimieren, kann man die Heizrate verringern, wodurch die Temperaturgradienten im Gerät verringert werden. Allerdings sind ja gerade Temperaturunterschiede, die durch Temperaturgradienten hervorgerufen werden, das Messsignal eines Wärmestrom-DSCs. Deshalb muss die Genauigkeit der Wärme(strom)bestimmung des Gerätes mit sinkender Heizrate zurückgehen. Bei einer Heizrate in der Größenordnung von 0,1 K/min ist bei den meisten DSCs in Scheibenbauweise die Grenze für eine sinnvolle Messung erreicht. Um die Empfindlichkeit der Geräte zu erhöhen, muss man den Wärmewiderstand zwischen Ofen und Sensor erhöhen. Dies führt aber zu einer Verlängerung der Zeitkonstante mit der das Signal nach einer Störung (z. B. Schmelzpeak) wieder in den stationären Zustand zurück schwingt und somit wiederum zu einer Signalverschmierung führt.

Bei dem hier simulierten Netzsch DSC 204 *Phönix* ist die Grenze für eine noch ausreichende Genauigkeit der Wärme(strom)bestimmung bei 0,2 K/min erreicht. Deshalb wurde eine Simulation mit derselben „Indiumprobe“ mit dieser Heizrate durchgeführt (Abbildung 4-18).

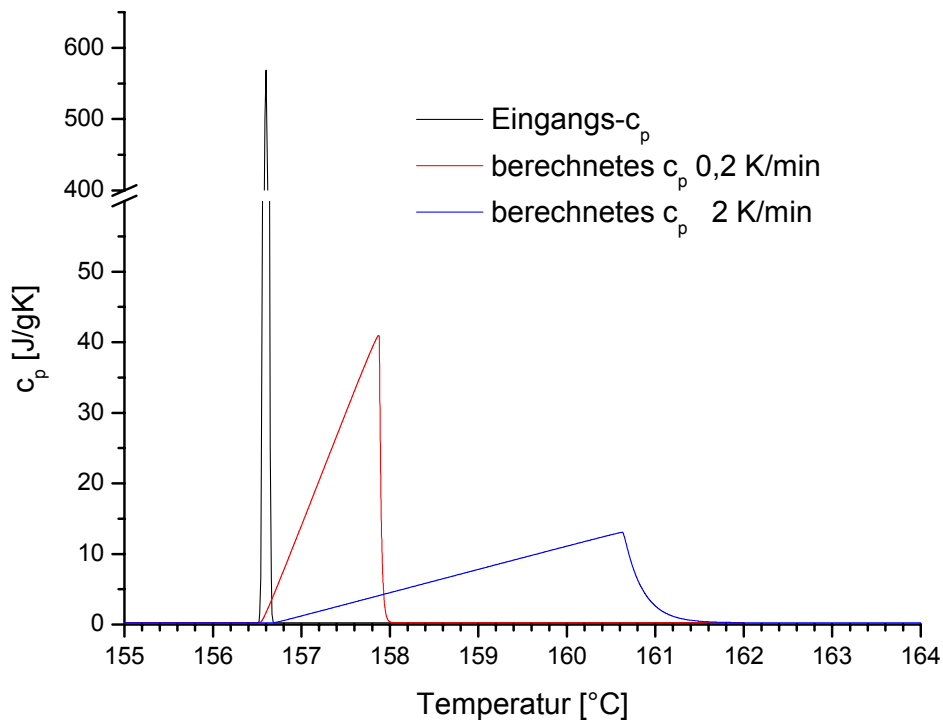


Abbildung 4-18: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min simuliert. Zum Vergleich wurde zusätzlich das Ergebnis der Simulation mit 2 K/min aufgetragen (blau).

Aus Abbildung 4-18 wird deutlich, dass man bei unterschiedlicher Heizrate sehr unterschiedliche Ergebnisse für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität erhält. Weiterhin ist zu erkennen, dass es auch bei dieser geringen Heizrate von 0,2 K/min zu signifikanten Verschiebungen des Peaks zu höheren Temperaturen kommt. Der Peak wird von einer maximalen Breite von etwa 0,2 K Breite auf ca. 1,5 K verbreitert. Eine rechnerische Entschmierung des Peaks kann hier aus den oben beschriebenen Gründen zu brauchbaren Ergebnissen führen.

Auch bei dieser Heizrate ist die Indiumprobe während der ganzen Messung isotherm (Abbildung 4-19).

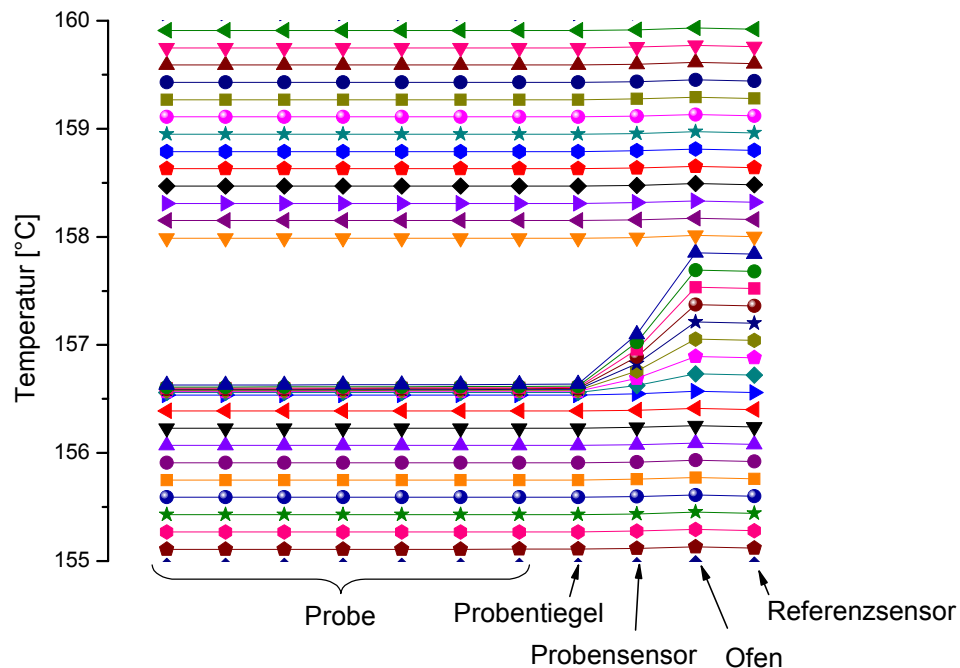


Abbildung 4-19: Simulierter Temperaturverlauf in der Indiumprobe während der Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Wenn die Probe einen festen Schmelzpunkt aufweist und deren Wärmeleitfähigkeit so hoch ist, dass sie auch während des Schmelzvorgangs praktisch isotherm ist, ist die linke ansteigende Flanke des Peaks eine Gerade, wie oben gezeigt wurde. Wenn es zu Abweichungen von einer der Annahmen kommt, ist die steigende Flanke des Peaks keine Gerade mehr, sondern zu höheren Temperaturen hin gekrümmt, wie man auch in den weiteren Simulationen sehen wird.

Typische PCM-Probe

Annahme eines schmalen Gaußpeaks

Um den Einfluss der Probeneigenschaften zu untersuchen, wurden nun die Eigenschaften der Probe, von den vorher verwendeten Eigenschaften von Indium ausgehend, schrittweise so geändert, damit sie mehr den Eigenschaften eines typischen PCMs, hier eines Paraffins, entsprechen. Für die erste Simulation wurden die typischen, thermischen Eigenschaften eines Paraffins (Tabelle 4-3), aber die gleiche Peakform und -breite wie bei den vorangegangenen Indiumsimulationen für den Schmelzbereich verwendet (Abbildung 4-20).

Tabelle 4-3: Werte für eine typische PCM-Probe (Paraffin) bei Annahme eines schmalen Gaußpeaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,\text{sensibel}} = 2,5 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,02 \text{ K}$

Zuerst wurde wieder eine Heizrate von 2 K/min verwendet.

Während des Schmelzens ergibt sich ein gewellter Verlauf des DSC-Signals. Diese Wellen kommen durch die endliche Ortsdiskretisierung zustande. Bei einer feineren Diskretisierung werden Rundungsfehler in der Simulation signifikant, wodurch eine Berechnung mit einer feineren Diskretisierung nicht möglich ist. Aus dem Simulationsverfahren (siehe Anhang A) ergibt sich allerdings, dass sich bei zu grober Diskretisierung ein gewellter Verlauf ergibt, der bei feinerer Diskretisierung verschwinden und sich ein gemittelter Verlauf ergeben würde. Diese grobe Diskretisierung ist nur bei den hier gezeigten Parametern nötig. Bei allen anderen Simulationen kann eine ausreichend feine Diskretisierung verwendet werden.

Obwohl die Übergangsenthalpien der Indiumproben (2633 mJ) und der Paraffinprobe (2525 mJ) sehr ähnlich sind und der Peak der spezifischen Wärme c_p nur zu einer anderen Temperatur verschoben wurde, erhält man sehr unterschiedliche Ergebnisse. Sowohl die Form des aus dem Ergebnis der Simulation berechneten Verlaufs der spezifischen Wärme wird falsch wiedergegeben, als auch die Verbreiterung des Peaks zu höheren Temperaturen ist deutlich stärker ausgeprägt, als bei Indium.

Um zu verstehen, wie es zu dieser Peakform kommt, ist die Betrachtung des Temperaturgradienten im Gerät und der Probe hilfreich (Abbildung 4-21).

Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Paraffinprobe kommt es, obwohl die Probe nur einen Millimeter stark ist, zu einem maximalen Temperaturunterschied von über 6 K in der Probe. Hinzu kommt noch der durch das Gerät verursachte Temperaturfehler, so dass die Schmelzwärme der Probenoberseite einer etwa 7 K höheren Temperatur zugeordnet wird. Durch eine rechnerische Entschmierung kann nur ein kleiner Anteil, der durch das Gerät verursacht wird, korrigiert werden. Die Verbreiterung, die durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Probe verursacht wird, kann so prinzipiell nicht korrigiert werden.

Allerdings muss man bei diesem Ergebnis berücksichtigen, dass die Simulation keine Bewegungen in der Probe beinhaltet. Durch das Aufschmelzen von unten kann unter Umständen der feste und damit dichtere, obere Teil der Probe nach unten sinken. Ob überhaupt und wie ausgeprägt dieser Effekt wirklich auftritt, kann nicht vorhergesagt werden, da er von vielen, z. T. nicht bestimmbar Faktoren abhängt (vgl. Seite 64). Deshalb ist der hier berechnete Temperaturgradient über die Probe als Maximalwert anzusehen.

Das Abflachen des Peaks kommt durch den wachsenden Wärmewiderstand in der Probe während des Schmelzens zustande. Wenn der Wärmewiderstand vom Ofen zur Phasenfront in der Probe während des Schmelzens konstant bleibt, wie es bei der Indiumprobe der Fall war (dort dominiert der Wärmewiderstand des Gerätes), steigt der Wärmestrom durch den linear ansteigenden Temperaturgradienten linear an. Dadurch ergibt sich dort eine lineare, steigende Peakflanke. Bei der Paraffinprobe ist der Wärmewiderstand in der Probe so hoch, dass er zum Tragen kommt. Da er mit fortschreitendem Schmelzen immer mehr ansteigt, steigt der Wärmestrom in die Probe nicht mehr linear an, sondern bleibt immer mehr zurück, wodurch sich die Krümmung der Peakflanke zu höheren Temperaturen hin ergibt.

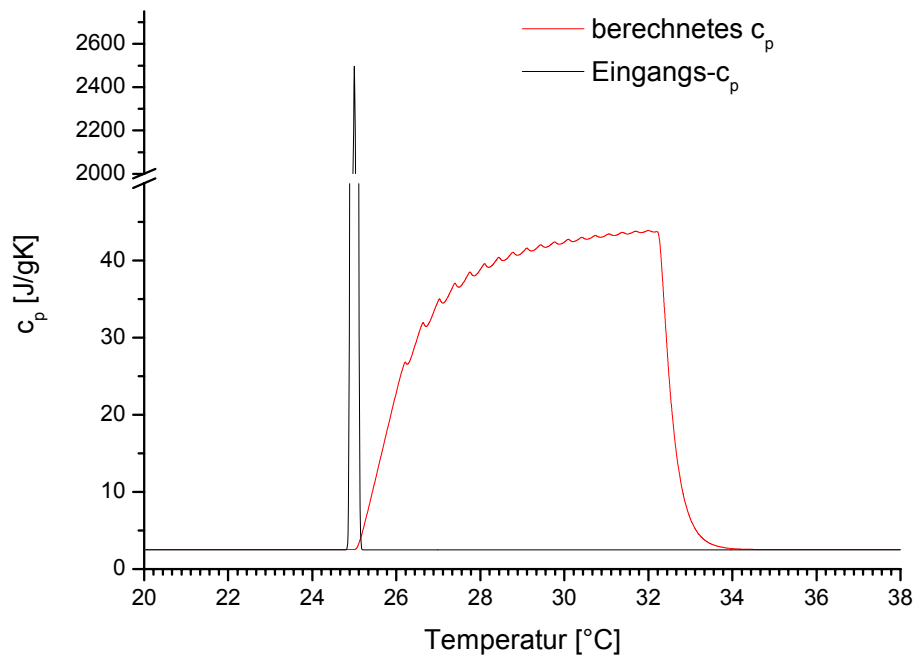


Abbildung 4-20: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 2 K/min simuliert. Der gewellte Verlauf des berechneten Peaks kommt durch die endliche Ortsdiskretisierung zustande.

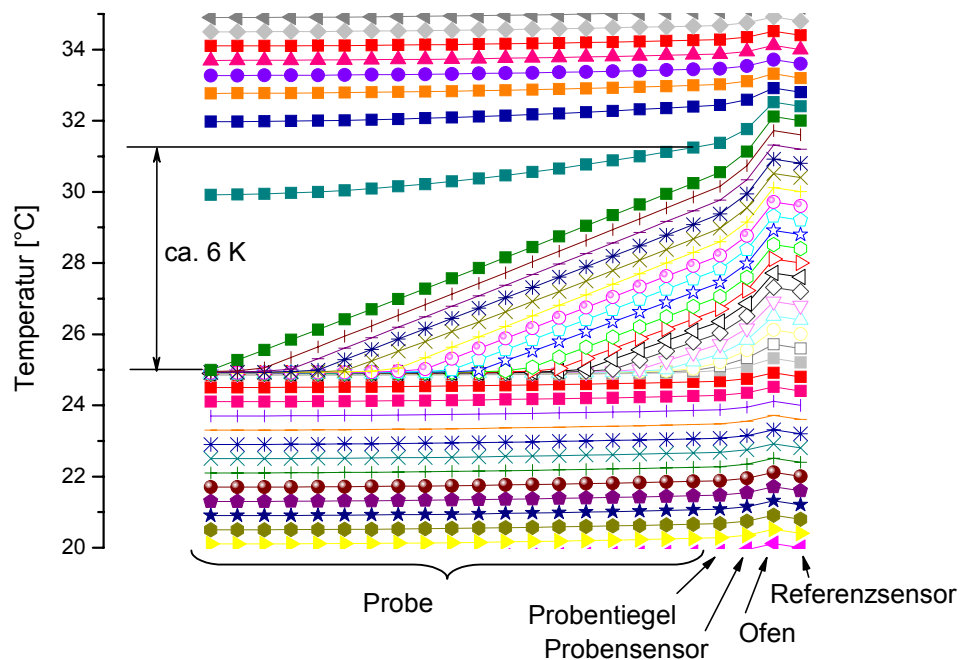


Abbildung 4-21: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Um eine bessere Tempurauflösung zu erhalten, wird wieder mit kleinerer Heizrate simuliert (Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23).

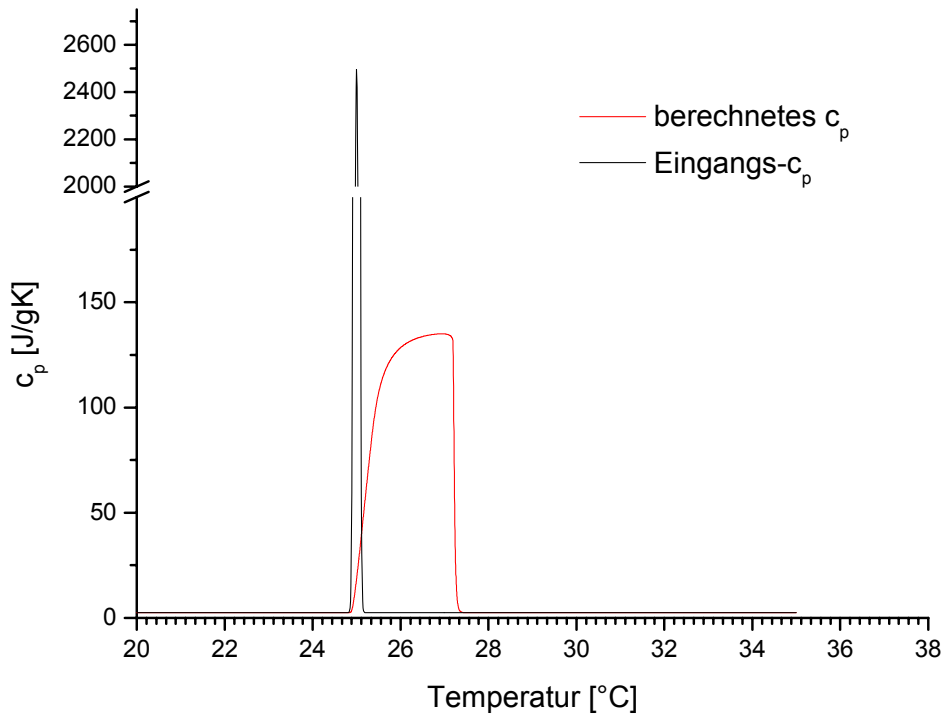


Abbildung 4-22: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min simuliert.

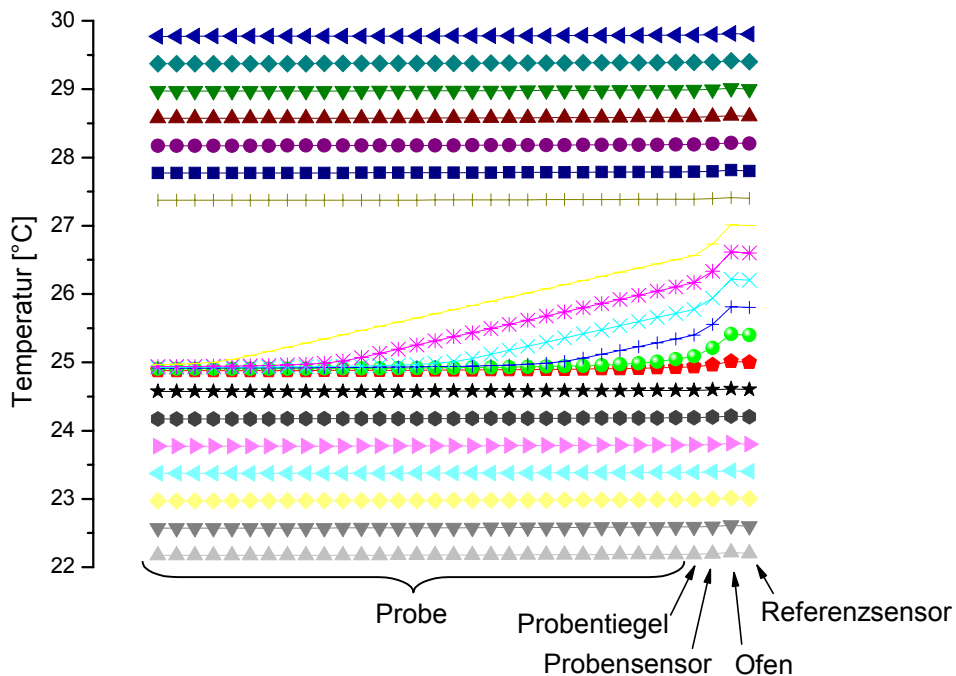


Abbildung 4-23: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Auch bei einer Heizrate von 0,2 K/min erhält man noch einen maximalen Temperaturgradient von ca. 2 K über die Probe hinweg, der wesentlich größer ist als der gerätebedingte Temperaturfehler.

Somit lässt sich auch mit kleiner Heizrate der Temperaturverlauf nicht genau genug wiedergeben.

Annahme eines breiten Gaußpeaks

Um zu überprüfen, wie sich ein breiter Schmelzbereich auf die Messung auswirkt, wurde nun anstatt des sehr schmalen Schmelzbereiches ein c_p -Verlauf mit einem breiten gaußförmigen Peak für die Übergangsenthalpie verwendet (Abbildung 4-24). Die anderen thermischen Parameter wurden konstant gehalten (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Werte für eine typische PCM-Probe (Paraffin) bei Annahme eines breiten Gaußpeaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,sensibel} = 2,5 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,8 \text{ K}$

Die Ergebnisse der Simulation bei 2 K/min zeigen wieder ähnliche Verhältnisse wie bei den vorhergegangenen Simulationen (Abbildung 4-24 und Abbildung 4-25).

Auch hier ergeben sich wieder signifikante Temperaturgradienten in der Probe, wodurch es wiederum zu Verschiebungen von ca. 4 K zu höheren Temperaturen kommt.

Auch kommt es wieder zu einem ähnlichen Abflachen des DSC-Signals, das wiederum durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Probe verursacht wird. Dadurch entspricht auch hier die Peakform des Ergebnisses nicht der Eingangsform, wodurch eine Interpretation der Ergebnisse zusätzlich erschwert wird.

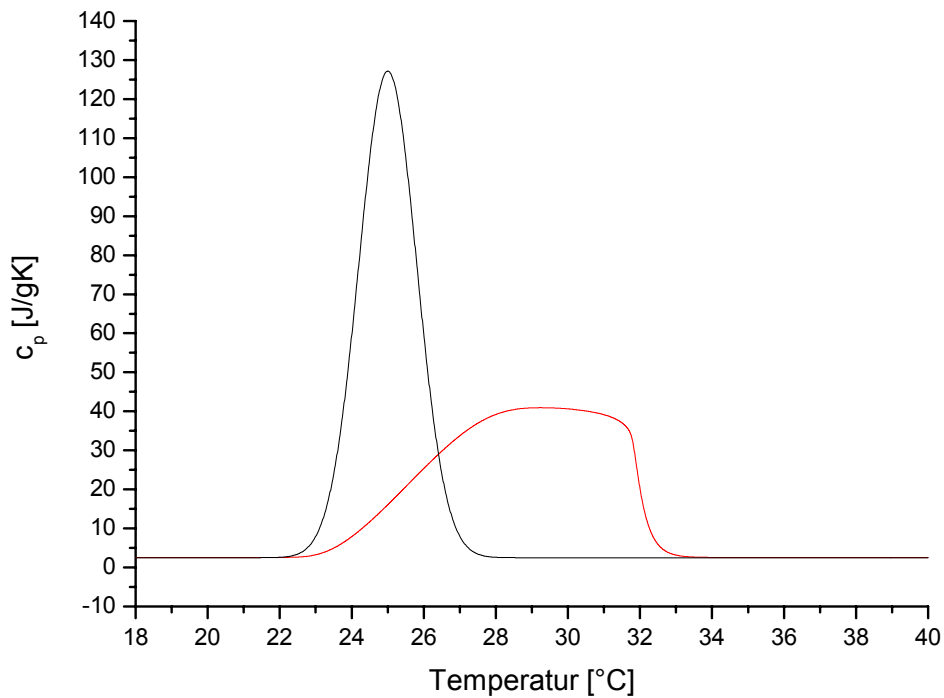


Abbildung 4-24: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 2 K/min simuliert.

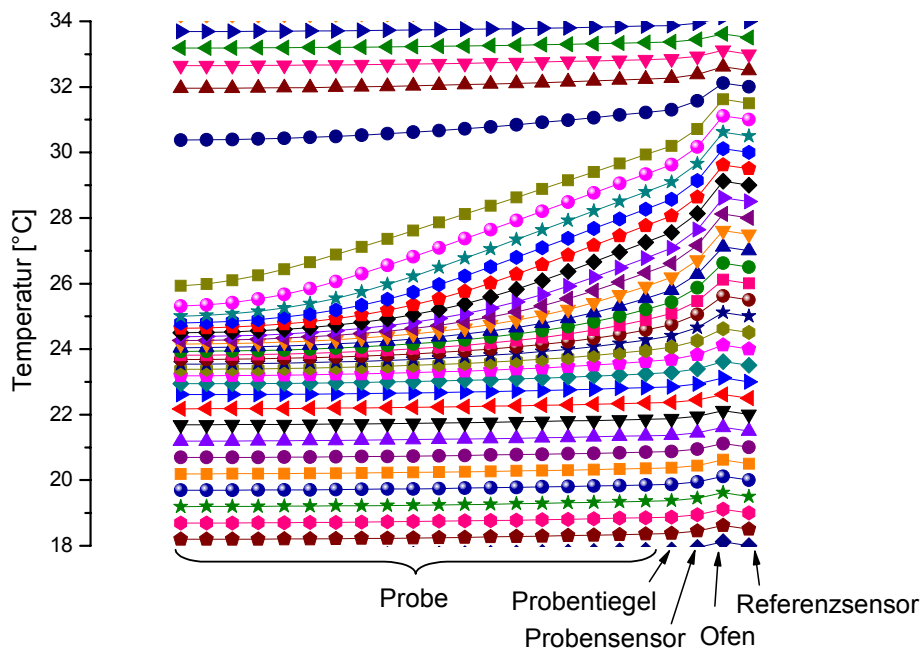


Abbildung 4-25: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Die Messung bei niedrigerer Heizrate verbessert wieder die Temperaturverschiebung (Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27).

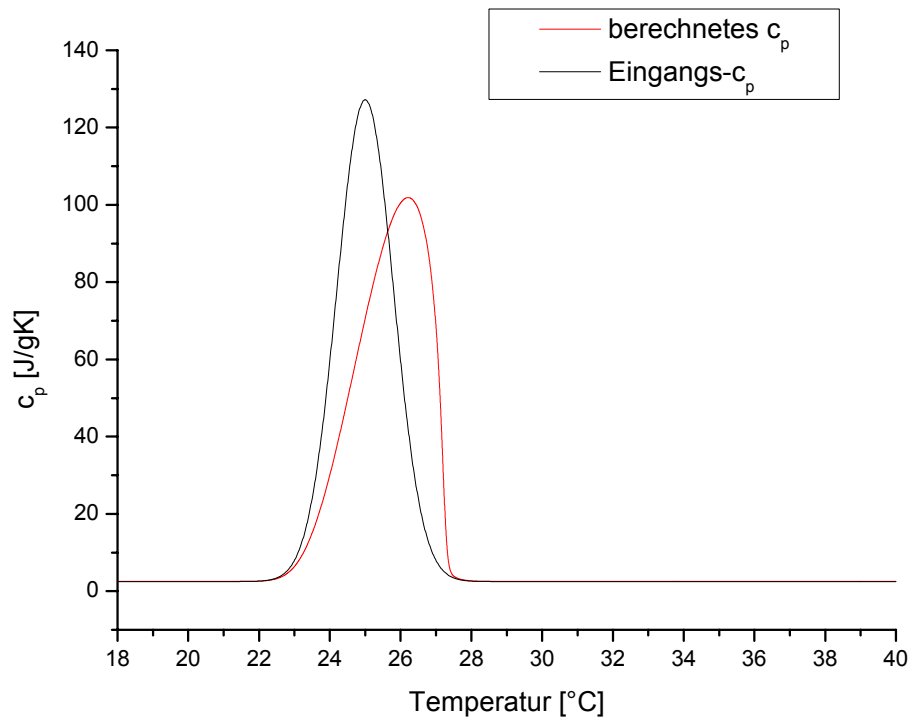


Abbildung 4-26: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt dem, aus den simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min simuliert.

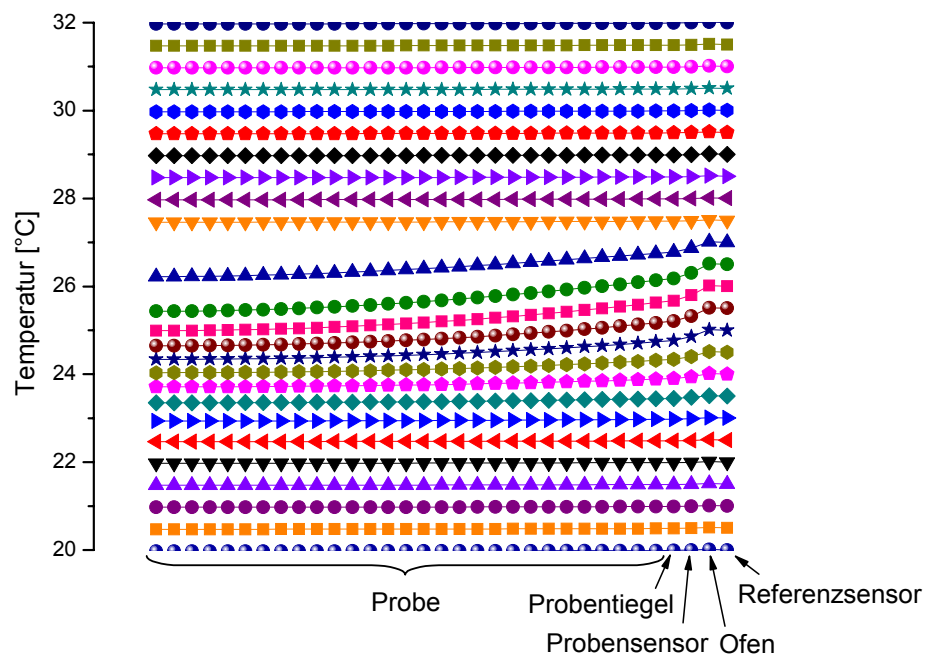


Abbildung 4-27: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Wie das Ergebnis (Abbildung 4-26) zeigt, kommt es hier nur noch zu einer verhältnismäßig kleinen Verschiebung der c_p -Kurve entlang der Temperaturachse. Dies ist durch den vergleichsweise geringen Temperaturgradienten in der Probe während des Schmelzens zu erklären (Abbildung 4-27). Dieser geringe Temperaturunterschied in der Probe erklärt sich wiederum durch den vergleichsweise niedrigen Wert der spezifischen Wärmekapazität $\overline{c_p}$ während des breiten Schmelzbereichs (vgl. Kapitel 2.4.8). Auch die Peakform des Ergebnisses ist den Eingangsdaten relativ ähnlich. Die Verschiebung von etwa einem Kelvin zu höheren Temperaturen wird, aufgrund des bereits erwähnten Effekts des Absinkens des festen Probenteils, in der Realität zumindest beim Schmelzen noch geringer ausfallen. Somit ist bei einer Probe mit diesen thermischen Parametern und einem solchen Verlauf des Schmelzbereiches eine Vermessung mit sehr kleiner Heizrate zweckmäßig. Trotzdem kommt es auch hier zu einer Verschiebung des Peaks um 1 K zu höheren Temperaturen.

Annahme eines Fraser-Suzuki-Peaks

In der Realität wird allerdings der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität während des Phasenwechsels eines PCMs nicht einer Gaußverteilung entsprechen. Wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, wird der Peak von niedrigen Temperaturen kommend langsam ansteigen und nach oben hin scharf abbrechen. Um solch einen Verlauf zu simulieren, wurde nun eine Kurvenform nach Fraser-Suzuki [27] verwendet (Abbildung 4-28). Die anderen thermischen Parameter wurden soweit möglich gleich gehalten (Tabelle 4-5). Für die spezifische Wärme im flüssigen Bereich wurde ein etwas niedriger Wert verwendet, der aber keine signifikanten Auswirkungen auf die hier diskutierten Effekte hat.

Tabelle 4-5: Werte für eine typische PCM-Probe (Paraffin) bei Annahme eines Fraser-Suzuki-Peaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$ (zwischen 15 °C - 26 °C)
Spezifische Wärmekapazität (flüssig)	$c_{p,\text{sensibel}} = 2,125 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$

Bei einer Heizrate von 2 K/min kommt es wiederum zu großen Verschiebungen zu höheren Temperaturen. Dies erklärt sich durch den hohen Wert der spezifischen Wärmekapazität $\overline{c_p}$ (vgl. Kapitel 2.4.8), der aufgrund der Peakform zustande kommt. Auch das scharfe Abbrechen des Peaks zu höheren Temperaturen lässt die Verschiebung deutlicher in Erscheinung treten. Die Peakform wird aus den bereits oben diskutierten Gründen nicht richtig wiedergegeben.

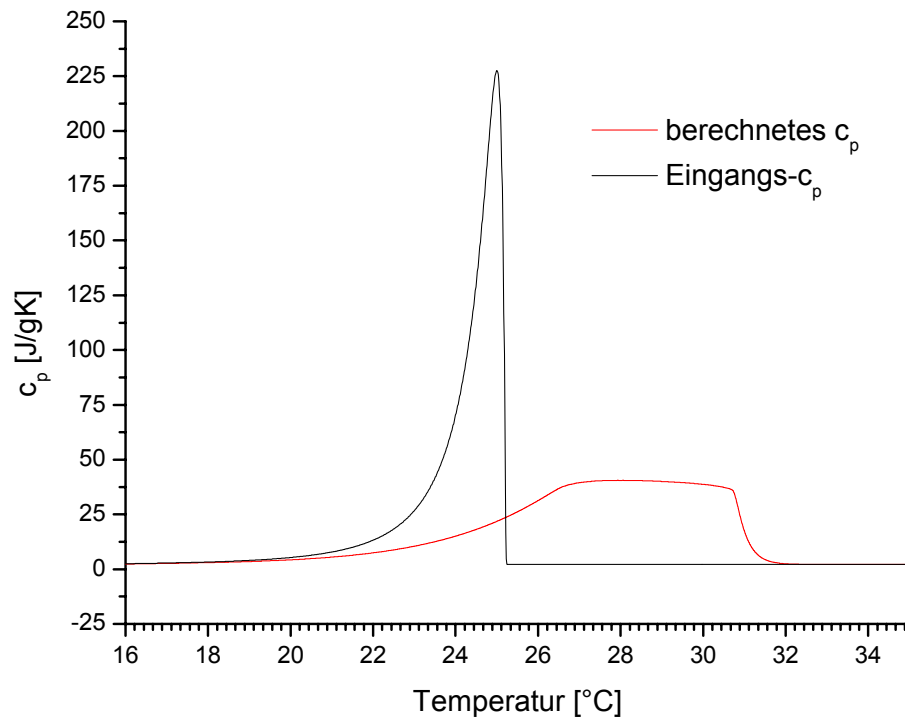


Abbildung 4-28: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 2 K/min simuliert.

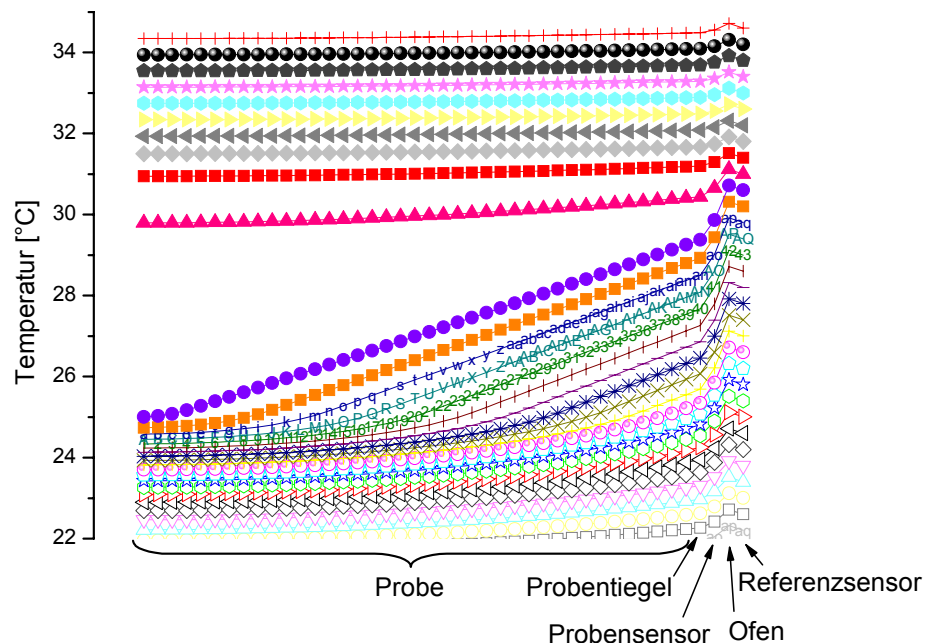


Abbildung 4-29: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Als Vergleich wurde auch hier wieder eine Heizrate von 0,2 K/min simuliert (Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31).

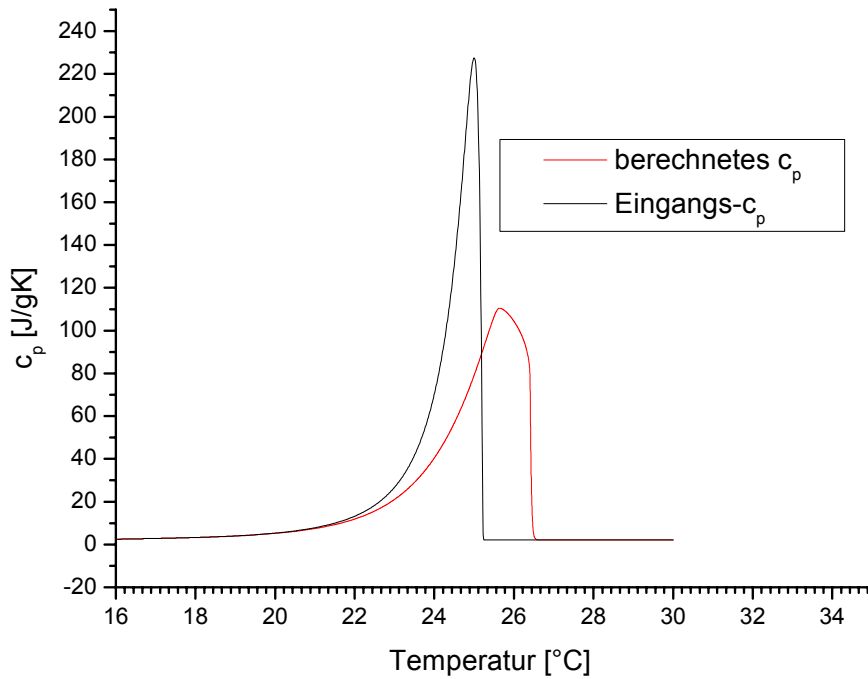


Abbildung 4-30: Verlauf der spezifischen Wärme c_p . Die schwarze Kurve stellt den Verlauf dar, der als Eingangswert in die Simulation einging. Die rote Kurve stellt den aus dem simulierten DSC-Signal berechneten c_p -Verlauf dar. Es wurde eine Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min simuliert.

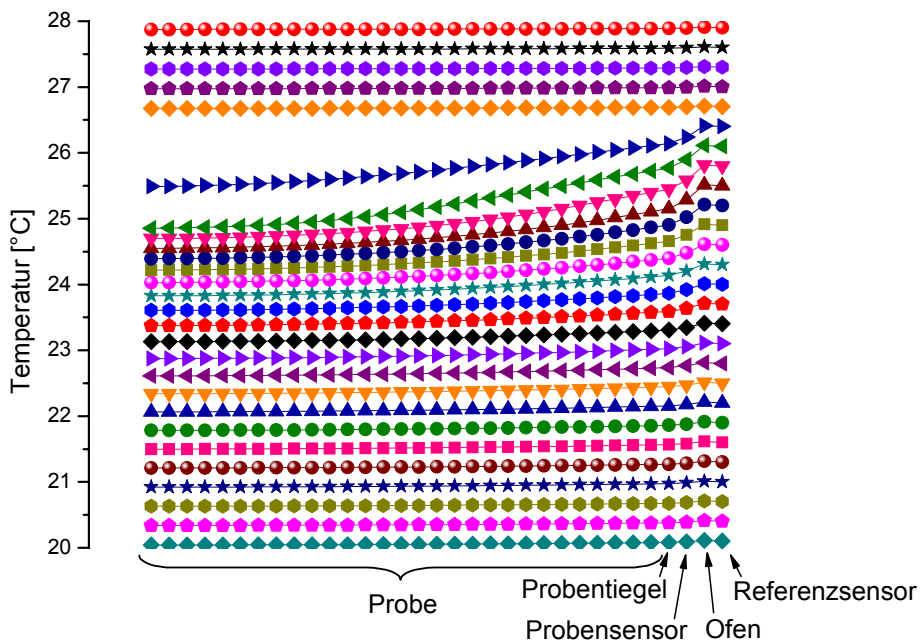


Abbildung 4-31: Simulierter Temperaturverlauf in der Paraffinprobe während der Messung mit einer Heizrate von 0,2 K/min. Gleiche Farbe und Symbol entsprechen gleicher Zeit. Der Zeitschritt zwischen den einzelnen Linien ist im gesamten Diagramm gleich. Die Symbole stellen die einzelnen Knoten der Simulation dar und sind zur besseren Übersicht über Geraden miteinander verbunden.

Im Prinzip ergeben sich ähnliche Ergebnisse wie beim Gaußpeak. Allerdings kommt es durch das scharfe Abbrechen der hier verwendeten und der Realität eher entsprechenden Peakform zu einer Temperaturverschiebung von fast 2 K. Solch ein Temperaturfehler ist nicht akzeptabel. Auch die Peakform wird nicht richtig wiedergegeben.

Fazit

Die Temperaturverschiebung des Peaks in Scanning-Richtung wird mit abnehmender Heizrate zwar geringer, allerdings nimmt auch die Empfindlichkeit der Geräte hinsichtlich der Wärmemessung mit geringer werdenden Heizrate ab. Somit kann nicht beliebig langsam gemessen werden. Aus diesem Grund wird immer ein signifikanter Temperaturgradient in der Probe bleiben, sodass die Wärme mit diesem Verfahren nicht beliebig genau einem Temperaturintervall zugeordnet werden kann. Zudem wird mit abnehmender Heizrate die Messzeit deutlich verlängert.

Da durch das Messverfahren auch die Form des Verlaufs der spezifischen Wärmekapazität während des Phasenübergangs verändert wird und diese Veränderung wiederum von der Form des Peaks abhängt, ist es schwer aus solchen Messungen Rückschlüsse auf eben diese Form zu gewinnen.

Weiterhin ist die Verschiebung abhängig von der Probengröße und damit der Probenmasse. Um weniger verschobene Kurven zu erhalten, sollte die Probe möglichst klein sein (vgl. Kapitel 2.4.8). Um ein möglichst gutes Signal für die Wärmemessung (vor allem bei sehr kleinen Heizraten) zu erhalten, sollte die Probe möglichst groß sein. Zusätzlich sollte die Probe repräsentativ für das Material sein, was bedeutet, dass in vielen Fällen der DSC-Tiegel möglichst weit befüllt, also eine möglichst große Probe genommen werden sollte. Auch das Handling sehr kleiner Probenmengen der meisten PCM-Materialien ist schwierig. Deshalb ist es nur in Ausnahmefällen zielführend, sehr kleine Proben zu verwenden. Aus diesen Gründen wurde auf eine genauere Diskussion der Massenabhängigkeit der Messergebnisse verzichtet. Die Abhängigkeit des Messsignals von der Probengröße wird in [37] und [83] diskutiert.

Da man vor der Messung die Peakform und oft wichtige thermische Parameter wie Wärmeleitfähigkeit und Übergangsenthalpie nicht kennt, sind für eine genaue Vermessung des Temperaturverlaufs der Enthalpie während des Phasenübergangs Scanning-Messungen, d. h. Messungen mit konstanter Heizrate, ungeeignet.

4.4.3 Simulation von Stufenmessungen

Um genauere Aussagen über den Temperaturverlauf der Enthalpie während der Phasenübergänge von PCMs treffen zu können, kann man eine andere, unübliche Messmethode anwenden. Dazu verwendet man keine konstante Heizrate, wie es bei den üblichen Scanning-DSC-Messungen der Fall ist, sondern erhöht die Temperatur schrittweise um einen gewissen Betrag und wartet, während die Temperatur konstant gehalten wird, bis das Messsignal wieder auf den Ausgangswert zurückgegangen ist. Anschließend erhöht man die Temperatur um den nächsten Schritt. [73] In Abbildung 4-32 ist ein Schema einer Stufenmessung über zwei Stufen dargestellt.

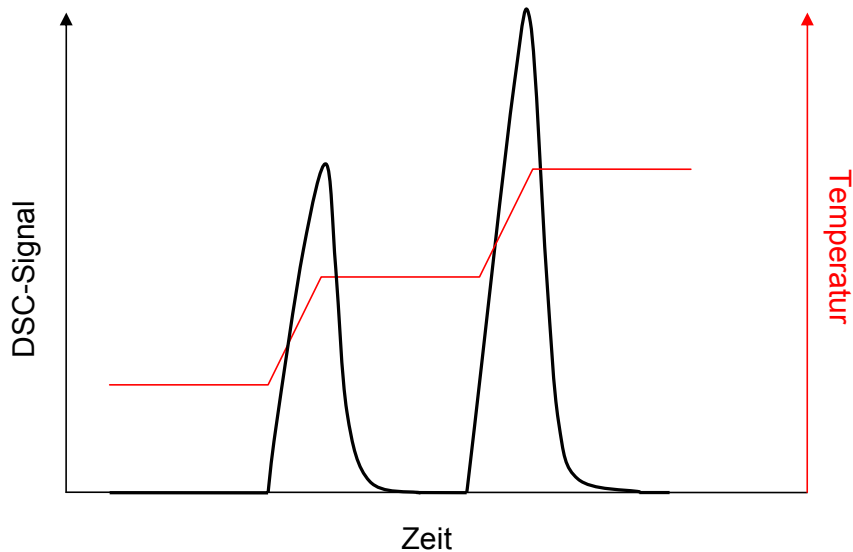


Abbildung 4-32: Schema einer Stufenmessung. Rot: Temperaturprogramm (Referenztemperatur); Schwarz: Messsignal.

Das Hochheizen zwischen zwei Temperaturstufen kann mit derselben konstanten Heizrate, z. B. 1 K/min für alle Schritte durchgeführt werden. Die verwendete Temperaturkalibrierung sollte, da die für die Messung wichtigen Temperaturen die der isothermen Segmente sind, für eine Heizrate $\beta = 0$ K/min extrapoliert sein. Über die Stufenhöhe kann der Temperaturgradient in der Probe beschränkt werden.

Über eine Wärmekalibrierung des Gerätes können dann die einzelnen Peaks des DSC-Signals ausgewertet werden. Die einzelnen Peakflächen sind proportional zur Wärme, die die Probe in dem Temperaturintervall zwischen den zwei isothermen Segmenten aufnimmt.

Die zur Auswertung nötige Basislinie ist durch die Werte des Signals, während die Probe und das Gerät isotherm sind, bestimmt. Die Konstruktion dieser Basislinie ist einfacher und exakter als die Konstruktion einer Basislinie von Übergangspeaks bei Scanning-Messungen mit konstanter Heizrate. In Abbildung 4-33 ist eine solche Basislinie beispielhaft gezeigt.

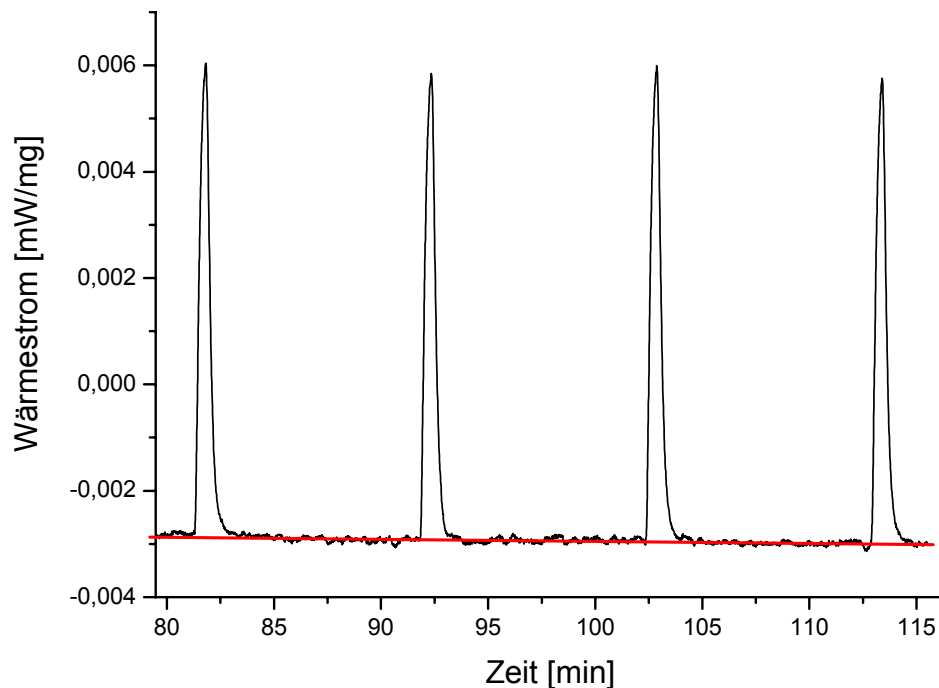


Abbildung 4-33: Teil der Messung an Indium außerhalb des Schmelzpunkts mit der zur Auswertung der Peakflächen verwendeter Basislinie (rot).

Hier liegen die Start- und Endwerte der Basislinie auf derselben Höhe, weshalb eine horizontale lineare Basislinie verwendet werden kann bzw. muss. Nur bei einer Drift des Gerätes, wie es z. B. durch die Erwärmung von Bauteilen der Fall sein kann, ist die Basislinie während der Messung keine horizontale Linie, trotzdem kann ohne große Genauigkeitseinbußen eine lineare Basislinie gewählt werden.

Der Vorteil dieser Messmethode besteht darin, dass die Probe am Ende eines Isothermsegmentes isotherm ist und sich zudem durch die langen Messzeiten im reaktiven Gleichgewicht befinden dürfte. Man misst somit Enthalpiedifferenzen von einem Gleichgewichtszustand zum nächsten. Somit erhält man exakte Werte für diese Enthalpiedifferenzen.

Indium

Auch diese Stufenmessungen wurden mit dem Simulationsprogramm berechnet. Dazu wurde zuerst wieder eine Messung an Indium simuliert. Es wurden wieder die gleichen Probenparameter wie bei den Scanning-Messungen verwendet (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Werte der Indiumprobe für die Simulation.

Masse	$m = 92 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	$156,6 \text{ °C}$
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 28,62 \text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,sensibel} = 0,233 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 81,8 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 7,3 \text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,02 \text{ K}$

Da die Software und der Controller des am ZAE Bayern vorhandene Netzsch DSC 204 *Phoenix* bei der Temperaturprogrammierung nur ganzzahlige Temperaturangaben zulässt, wurde eine Simulation mit 1 K Stufen durchgeführt. Das Temperaturprogramm und das zugehörige, simulierte Messsignal sind in Abbildung 4-34 dargestellt.

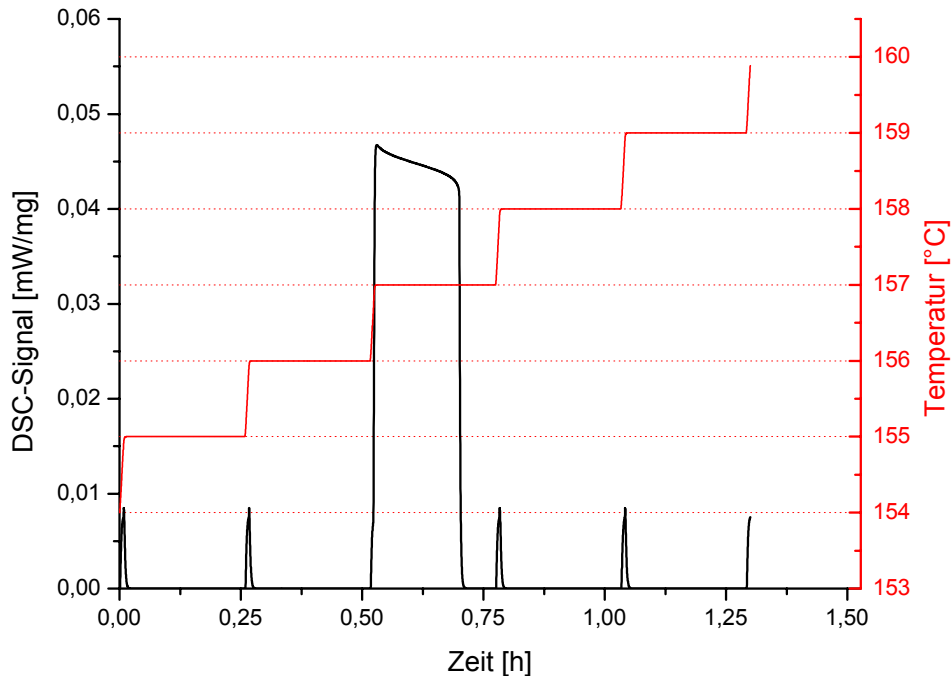


Abbildung 4-34: Temperaturprogramm und zugehöriges, simuliertes Messsignal einer Stufenmessung in 1 K-Schritten an Indium.

Aus dem Ergebnis ist deutlich zu erkennen, dass die Probe innerhalb eines Temperaturschritts, nämlich zwischen 156 °C und 157 °C, schmilzt. Bei den anderen Schritten erhält man immer denselben, relativ kleinen Peak, da hier nur die spezifische Wärme des Indiums benötigt wird, um die Probe zu erwärmen.

Auch die Form des Schmelzpeaks lässt sich erklären. Da die Probe durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit während der Messung isotherm ist, spielt nur der Wärmewiderstand des Gerätes eine Rolle. Dieser ist während der Messung konstant. Da für das Indium ein sehr scharfer Gaußpeak bei 156,6 °C für die Simulation verwendet wurde, ist auch die Temperaturdifferenz zwischen dem Isothermsegment bei 157 °C und diesem Peak während des gesamten Schmelzens annähernd gleich. Deshalb muss auch der Wärmestrom in die Probe während des Schmelzens annähernd konstant sein. Man erhält deshalb einen mehr oder weniger rechteckigen Peak.

Wertet man nun die einzelnen Peaks aus und ordnet die so gewonnenen Enthalpiedifferenzen den einzelnen Temperaturschritten zu, kommt man zu einer stufenförmigen c_p -Kurve, wie sie in Abbildung 4-35 dargestellt ist.

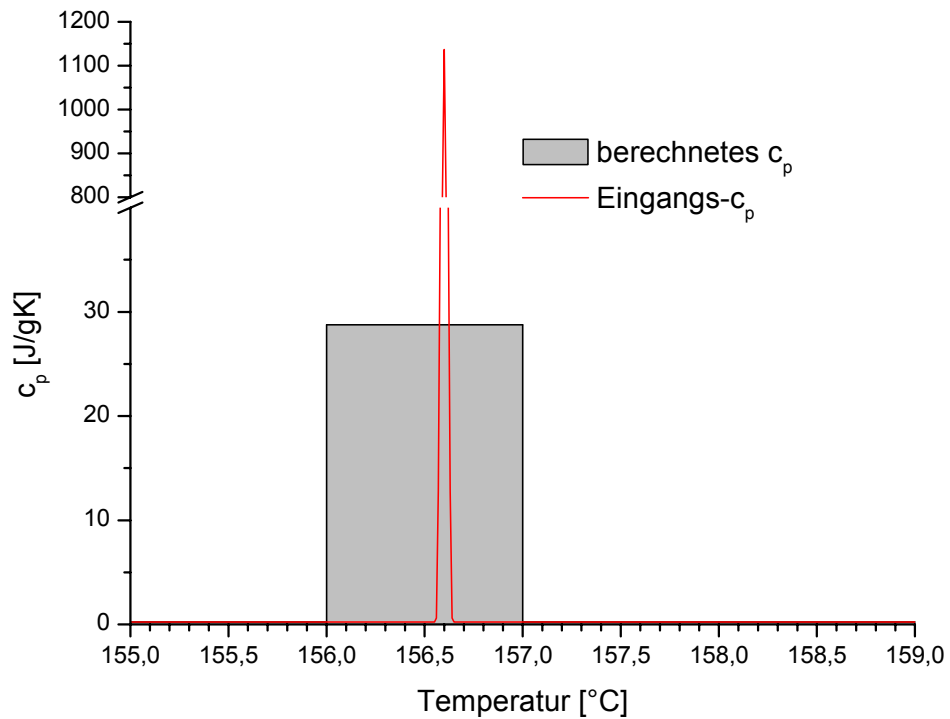


Abbildung 4-35: Ergebnis der Stufenmessung (graue Balken) und Eingangs- c_p -Kurve (rot) der Simulation. Die Balken im sensiblen Bereich sind aufgrund ihrer geringen Höhe von 0,233 J/gK nicht zu erkennen.

Die Wärmen, die den einzelnen Temperaturschritten zugeordnet werden, stimmen hier bei der Simulation exakt mit den Integralen der Eingangs- c_p -Funktion zwischen Anfang und Ende der jeweiligen Temperaturstufe überein.

Zudem sieht man, dass die gesamte Schmelzenthalpie dem Temperaturintervall der Stufe, in dem der Schmelzpunkt des Indiums liegt, zugeordnet wird.

Durch das Verwenden von 1 K Stufen kann die Temperrauflösung des Ergebnisses nicht besser als eben dieses eine Kelvin sein. Man kann aber sehr leicht über die Wahl von kleineren Temperaturstufen die Temperrauflösung verbessern.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Simulation mit 0,1 K Schritten durchgeführt.

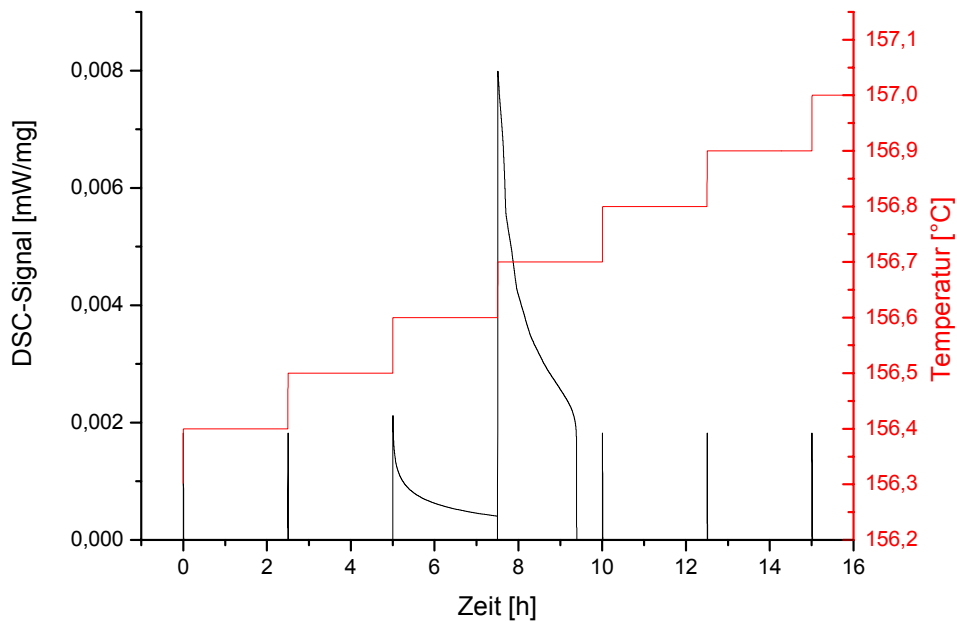


Abbildung 4-36: Temperaturprogramm und zugehöriges Messsignal einer Stufenmessung mit 0,1 K Schritten einer Messung an Indium. Dauer der Isothermsegmente: 150 min.

Bei dieser Simulation wird nun die Schmelzwärme während zweier Temperaturschritte in die Probe transportiert, da die Mitte des Peaks genau bei der Temperatur von 156,6 °C liegt und sich so in beide Schritte erstreckt. Dass die Schmelzenthalpie nicht genau hälftig auf beide Temperaturintervalle aufgeteilt wird, wie es in der Eingangsfunktion eigentlich der Fall ist, liegt daran, dass das Isothermsegment bei 156,6 °C nicht lange genug war. Da die gesamte Übergangsenthalpie sehr dicht bei 156,6 °C aufgenommen wird und genau diese Temperatur gehalten wurde, ist der Temperaturgradient für den Wärmestrom in die Probe während diesem Segment sehr gering. Es würde deshalb sehr lange dauern, bis das thermische Gleichgewicht erreicht wäre.

Da der Temperaturgradient in der Probe am Ende des Isothermsegments bei 156,6 °C noch nicht ausgeglichen war, wird dem Temperaturschritt zwischen 156,5 °C auf 156,6 °C entsprechend zuwenig Enthalpiedifferenz zugeordnet. Da im nächsten Schritt die Probe dann durchschmilzt und am Ende die Endtemperatur dieses Segments (156,7 °C) erreicht, wird diesem Intervall somit zuviel Wärmeinhalt zugeordnet. Die Summe der Enthalpiedifferenz über diese beiden Segmente ist allerdings korrekt. Dadurch, dass während des ersten Temperaturintervalls nicht lange genug gewartet wurde, um den isothermen Gleichgewichtszustand der Probe zu erreichen, kommt es zu einer Temperaturverschiebung im Enthalpieverlauf. Um diese Temperaturverschiebung zu vermeiden, muss der isotherme Gleichgewichtszustand abgewartet werden. Ist dies in bestimmten Fällen, wie eben hier gezeigt, aufgrund zu langer Messzeit nicht möglich, kommt es zu Verschiebungen im Temperaturverlauf der Enthalpie. Aus dem Signalverlauf ist dies jedoch deutlich zu erkennen und das Ausmaß der Verschiebung kann beurteilt werden, da die Verschiebung beendet ist sobald in einem folgenden Schritt der isotherme Gleichgewichtszustand wieder erreicht wird, d. h. das Messsignal auf null zurückgeht.

Die Verschiebung ist hier aber nur minimal und beträgt weniger als 0,1 K. Das Ergebnis der Auswertung dieser simulierten Messung ist in Abbildung 4-37 dargestellt.

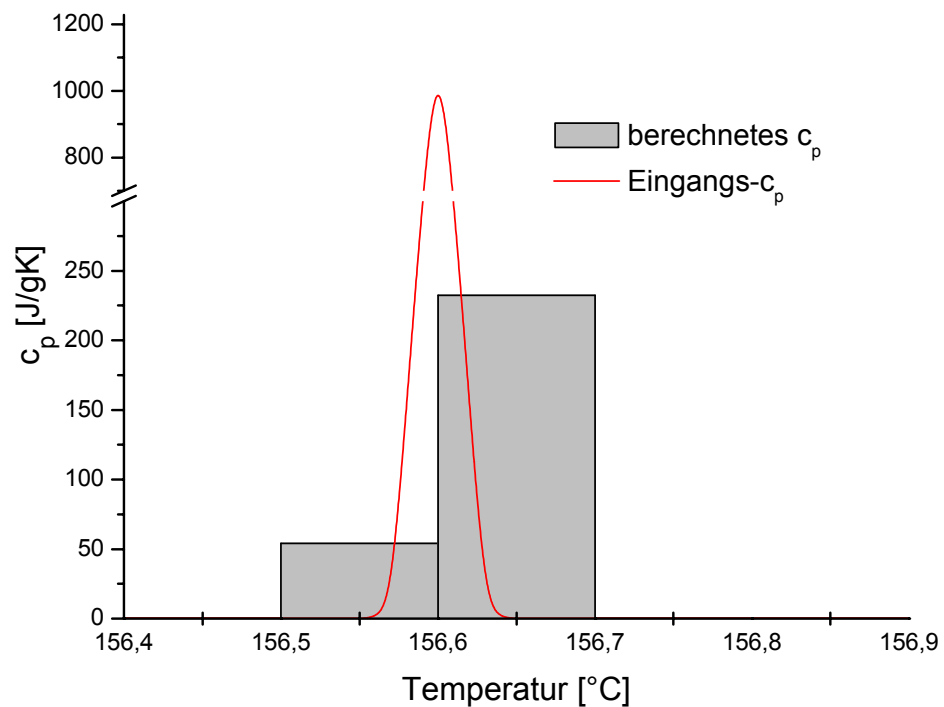


Abbildung 4-37: Ergebnis der Stufenmessung (graue Balken) und Eingangs- c_p -Kurve (rot) der Simulation.

Typische PCM-Probe

Annahme eines schmalen Gaußpeaks

Um zu testen, ob dieses Messverfahren auch bei üblichen PCMs zu verwenden ist, wurde die Simulation zuerst wieder mit einer Probe mit den thermischen Eigenschaften (Tabelle 4-7) eines Paraffins aber der scharfen Peakform des Indiums, durchgeführt.

Tabelle 4-7: Werte für eine typische PCM-Probe (Paraffin) bei Annahme eines schmalen Gaußpeaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,sensibel} = 2,5 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,02 \text{ K}$

Zuerst wurden wieder Stufen einer Höhe von 1 K und einer Länge des Isothermsegmentes von einer Stunde verwendet.

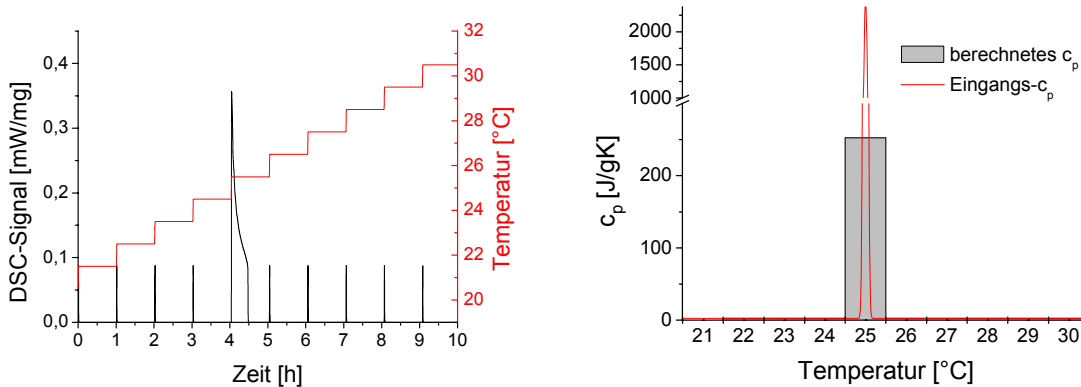


Abbildung 4-38: Simulation einer Stufenmessung an einer Probe mit den thermischen Eigenschaften eines Paraffins, aber mit engem Phasenübergangsbereich. Simuliertes Messsignal bei einer Stufenhöhe von 1 K (links). Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Die gesamte Phasenübergangsenthalpie wird wieder dem Temperaturintervall von 24,5 °C bis 25,5 °C zugeordnet. Die Form des Schmelzpeaks unterscheidet sich nun aber deutlich von der der Indium Messung (Abbildung 4-34). Dies ist dadurch zu erklären, dass sich in der Paraffinprobe wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Wärmewiderstand zur Phasenfront während des Schmelzens stetig erhöht. Dadurch werden die gemessene Temperaturdifferenz und damit der Wärmestrom in die Probe ständig kleiner, bis die Probe komplett durchgeschmolzen ist. Man erhält einen Peak wie er in Abbildung 4-38 links zu sehen ist und keinen rechteckförmigen mehr wie bei Indium (Abbildung 4-34). Das Ergebnis der Auswertung (Abbildung 4-38 rechts) entspricht den Erwartungen.

Um wiederum die Temperaturauflösung zu erhöhen, wurden nun eine Höhe der Temperaturstufen von 0,1 K und eine Dauer der Isothermsegmente von 30 min verwendet. Die simulierte Messung und das ausgewertete Ergebnis sind in Abbildung 4-39 dargestellt.

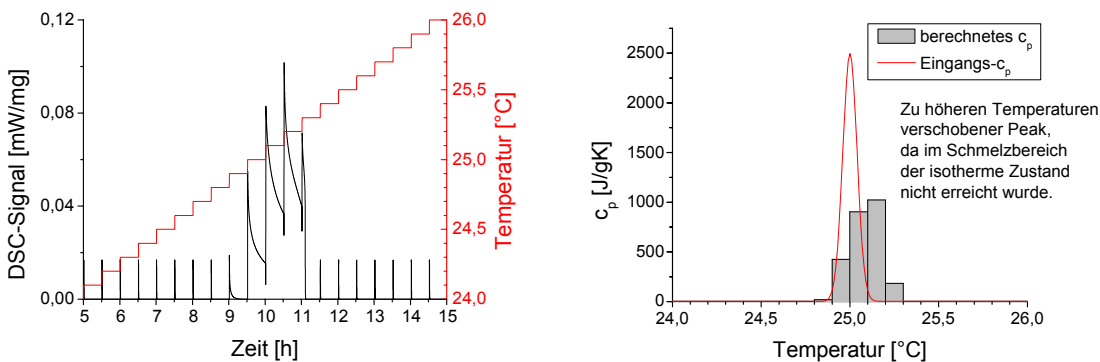


Abbildung 4-39: Simulation einer Stufenmessung an Paraffin mit engem Übergangsbereich (links) und relativ kurzer Dauer der Isothermsegmente. Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Man sieht deutlich, dass bei mehreren Temperaturschritten das Messsignal und damit der Wärmestrom in die Probe während der Isothermsegmente nicht auf Null zurückgehen. Somit ist in diesen Segmenten der isotherme Gleichgewichtszustand in der Probe noch nicht erreicht, weshalb der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität im Ergebnis dort zu höheren Temperaturen verschoben ist (Abbildung 4-39).

Wenn man nun die Dauer der isothermen Segmente auf eine Stunde verdoppelt, geht die Verschiebung zurück, da nur noch bei einem Segment das Messsignal nicht mehr auf Null zurückgeht (Abbildung 4-40).

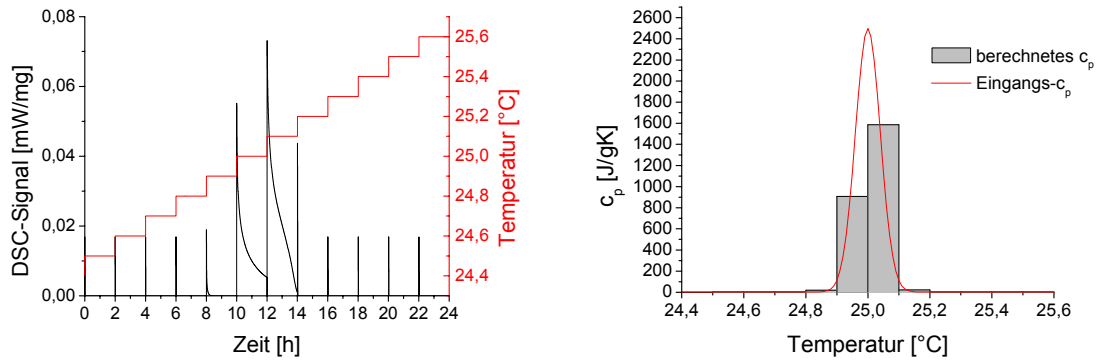


Abbildung 4-40: Simulation einer Stufenmessung an Paraffin mit engem Übergangsbereich (links) mit verlängerter Dauer der Isothermsegmente. Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Dadurch wird die Temperaturverschiebung verringert, so dass diese hier kleiner 0,1 K ist. Um somit eine hohe Temperaturauflösung zu erzielen, muss eine lange Messdauer in Kauf genommen werden. Dies erfordert eine hohe zeitliche Stabilität des Messsignals der Geräte, die sie aber im Normalfall haben.

Zudem könnte die Messzeit über eine intelligentere Regelung der Zeitdauer der Isothermsegmente, die die Signalhöhe beobachtet, verringert werden. Da dies, aufgrund der nicht definierten Nulllinie des Gerätes schwierig zu programmieren ist, wird eine solche Regelung nur bei breitem Interesse der Kunden von den Herstellern angeboten werden.

Annahme eines breiten Gaußpeaks

Um zu zeigen, welche Möglichkeiten diese Messmethode hat, wurde wiederum die Paraffinprobe mit breitem Gaußpeak verwendet.

Tabelle 4-8: Werte für eine typische PCM-Probe (Paraffin) bei Annahme eines breiten Gaußpeaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,sensibel} = 2,5 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$
Peakbreite	$\sigma = 0,8 \text{ K}$

Es wurde eine Temperaturschrittweite von 0,1 K und eine Dauer der Isothermsegmente von 30 min gewählt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 4-41 dargestellt.

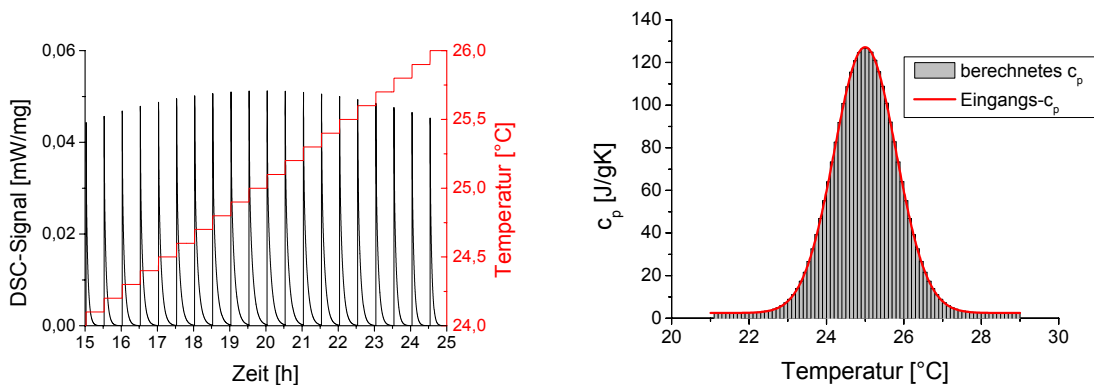


Abbildung 4-41: Simulation einer Stufenmessung an Paraffin mit breitem Übergangsbereich (Ausschnitt; links). Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Die Messung ist langwierig, da ein Temperaturbereich von etwa 10 K vermessen werden muss und für ein Temperaturintervall von 0,1 K über eine halbe Stunde benötigt wird. Eine solche Messung dauert somit über 2 Tage. Das Ergebnis ist aber eine fast exakte Nachbildung des Verlaufs der spezifischen Wärme, wie sie als Eingangsdaten in die Simulation eingegeben wurde. Diese Messmethode ist somit für die Vermessung des Temperaturverlaufs der Enthalpie während des Phasenübergangs sehr gut geeignet (Abbildung 4-41).

Annahme eines Fraser-Suzuki-Peaks

Auch für diese Messmethode wurde wieder eine Simulation einer Probe mit realistischer Peakform durchgeführt. Die Eigenschaften der Probe sind wieder in Tabelle 4-9 zusammengefasst.

Tabelle 4-9: Werte für eine typische PCM-Probe bei Annahme eines Fraser-Suzuki-Peaks.

Masse	$m = 10,1 \text{ mg}$
Schmelztemperatur (Peakmaximum)	25 °C
Übergangsenthalpie	$\Delta H = 250 \text{ J/g}$ (zwischen 15 °C - 26 °C)
Spezifische Wärmekapazität (flüssig)	$c_{p,\text{sensibel}} = 2,125 \text{ J/gK}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 0,2 \text{ W/mK}$
Geometrie der Probe	scheibenförmig, $\varnothing 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$
Dichte	$\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$

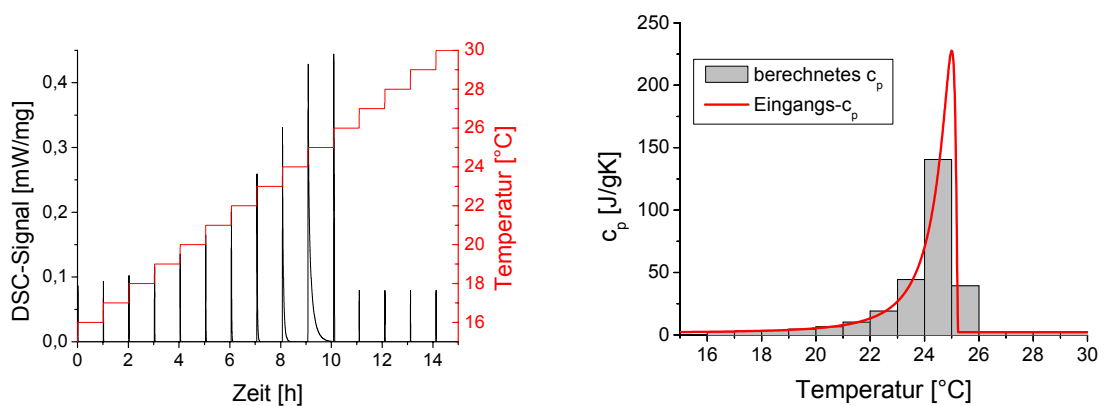


Abbildung 4-42: Simulation einer Stufenmessung an Paraffin mit realistischer Peakform (links) und einer Stufenhöhe von 1 K. Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Bereits bei einer Stufenhöhe von 1 K erhält man einen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität, der die geforderte Temperaturgenauigkeit von 0,5 K nur wenig überschreitet (Abbildung 4-42).

Durch die Reduzierung der Stufenhöhen auf 0,1 K lässt sich die Temporalauflösung erhöhen und man erhält auch hier ein fast exaktes Ergebnis für den c_p -Verlauf (Abbildung 4-43).

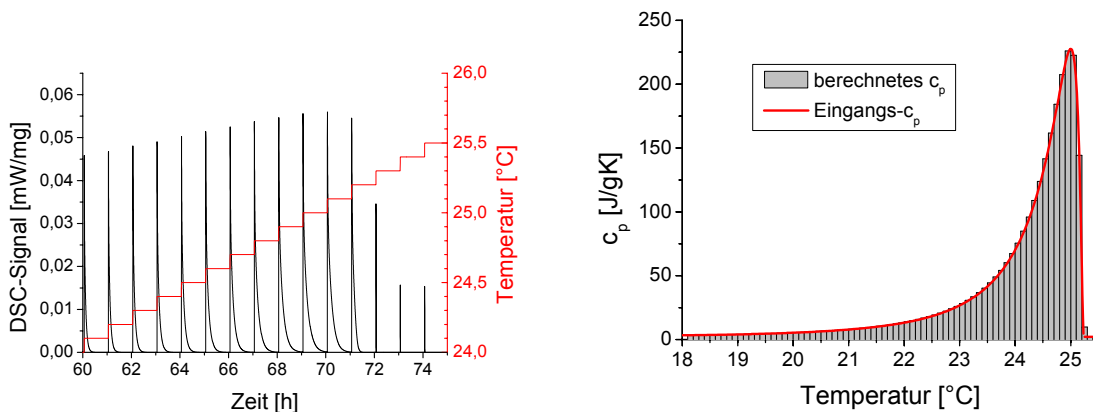


Abbildung 4-43: Simulation einer Stufenmessung an Paraffin mit realistischer Peakform (links) und einer Stufenhöhe von 0,1 K. Ausgewertetes Ergebnis der simulierten Messung (rechts).

Fazit

Mit Stufenmessungen, also Messungen, bei denen die Temperatur schrittweise um einen gewissen Betrag erhöht wird und dazwischen immer das Temperaturgleichgewicht abgewartet wird, kann der Temperaturverlauf der Enthalpie während des Phasenübergangs sehr gut vermessen werden. Über die Schrittweite, um die die Temperatur jeweils erhöht wird, kann die Temperaturgenauigkeit eingestellt werden. Je kleiner die Temperaturschritte, desto besser die Temperaturauflösung. Allerdings wird die Messzeit mit geringer werdender Schrittweite deutlich verlängert. Man erhält jedoch bereits bei relativ großen Schrittweiten (etwa 1 K) eine Temperaturauflösung, die die erreichbaren Temperaturgenauigkeiten bei Scanning-Messungen übertrifft.

Ein weiterer Vorteil der Stufenmessungen ist, dass im Messsignal direkt zu erkennen ist, wenn Temperaturfehler, die größere als die Stufenhöhe sind, auftreten.

Somit sind Stufenmessungen für die Vermessung des Temperaturverlaufs der effektiven spezifischen Wärme während des Phasenübergangs deutlich besser geeignet als die üblicherweise mit dem DSC verwendeten Scanning-Messungen.

4.5 Messungen und Ergebnisse

Um die Erkenntnisse aus den Simulationen zu verifizieren und diese anzuwenden, wurden im Folgenden Messungen durchgeführt, die mit den verschiedenen gezeigten Simulationen vergleichbar sind. Deshalb werden zuerst nur Heizmessungen betrachtet.

Als Probenmaterial wurde zum einen Indium verwendet, da dessen thermische Eigenschaften sehr gut bekannt sind, es eine hohe Wärmeleitfähigkeit und einen scharfen Phasenwechsel aufweist. Zum anderen wurde das Paraffin RT 27 der Firma Rubitherm GmbH verwendet, da es sich dabei um ein typisches PCM handelt und die Handhabung von Paraffinen vergleichsweise einfach ist.

4.5.1 Scanning-Messungen

Wie bereits in Abbildung 4-14 gezeigt, wurde Indium vermessen, um Parameter für die Simulation zu gewinnen und anschließend die Simulation zu überprüfen.

Indium

Material	Indium
Masse	91,5 mg
Reinheit	99,999%
Bezugsquelle	Aldrich Chemical Company, Inc.
Bestellnummer	35,727-8
Lot.-No.	DU 12510LQ

Da man aus der Simulation das Verhältnis der Wärmewiderstände zwischen Ofen-Temperatursensor und Temperatursensor-Probenoberfläche kennt (vgl. S.63), kann aus dem Differenztemperatursignal des DSCs die Oberflächentemperatur der Probe berechnet werden. Dies ist in Abbildung 4-44 dargestellt.

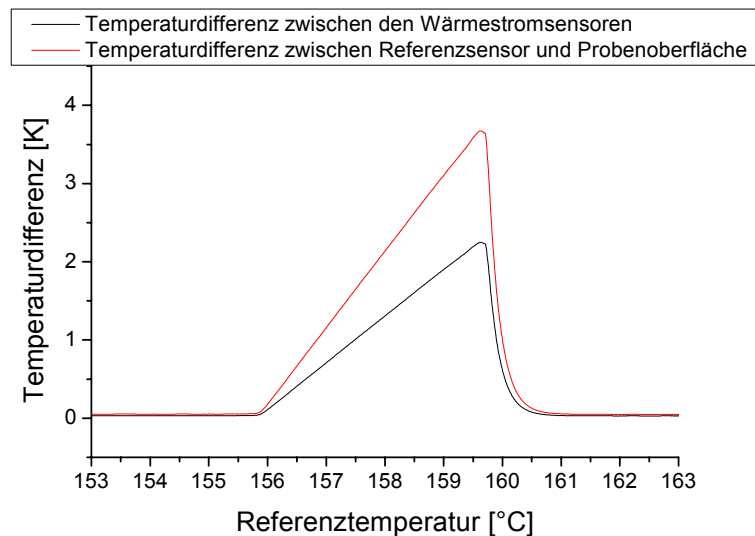


Abbildung 4-44: Differenztemperatursignal des DSCs (schwarz) und berechnete Differenztemperatur von Referenzsensor und Probenoberfläche (rot) bei einer Scanning-Messung an Indium mit einer Heizrate von 2 K/min. Die Probenmasse beträgt 91,5 mg.

Die Differenztemperatur zwischen Referenzsensor und Probenoberfläche steigt mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Referenztemperatur linear ansteigt. Das bedeutet, dass

die Oberflächentemperatur der Probe bei der Schmelz- bzw. Onset-Temperatur stehen bleibt, bis die Probe komplett geschmolzen ist.

Hier kann man, im Gegensatz zu anderer Literatur [80], die Temperaturabweichungen quantitativ erkennen.

Bei der Temperaturkalibrierung wird die Referenztemperatur so korrigiert, dass sie die Temperatur der Probenoberfläche beim Start des Schmelzens einer Referenzsubstanz anzeigt. Bei der Messung in Abbildung 4-44 liegt der Beginn des Schmelzens bei 156,6 °C und die Temperaturdifferenz zwischen Referenztemperatur und Probenoberfläche beträgt etwa 0,1 K. Diese 0,1 K stellen die Korrektur dar, um die die Referenztemperatur korrigiert wird. Somit gilt die Temperaturkalibrierung nur, wie man aus Abbildung 4-44 erkennen kann, solange keine Reaktion mit großer Wärmetönung (hier z. B. Schmelzen bzw. Kristallisieren) auftritt. Während des Peaks weicht die Probentemperatur, auch wenn sie isotherm ist, stark von der korrigierten Referenztemperatur (hier bis zu 3,6 K) ab. Somit ist nur die Peak-Onset-Temperatur eine geräteunabhängige, für die Probe charakteristische Temperatur. Die Abweichung während des Peaks hängt unter anderem von den Wärmewiderständen und -kapazitäten des Gerätes, der Heizrate und der Probengröße ab.

Somit stimmt während eines Peaks die vom Gerät angegebene Temperatur nicht mit der Oberflächentemperatur der Probe überein. Rechnerisch können zwar die Auswirkungen der Wärmewiderstände des Gerätes während der Messung berücksichtigt werden, die Zeitabhängigkeiten, die durch die Wärmekapazitäten der Gerätekomponenten zustande kommen, aber nicht. Die dadurch zustande kommenden Abweichungen können nur durch aufwändige Messung oder Bestimmung der Übertragungsfunktion des Gerätes nachträglich korrigiert werden. Allerdings ist eine solche Korrektur nur für Abweichungen, die lediglich durch das Gerät selbst verursacht werden, möglich. Differenzen, die durch die Probe verursacht werden, können nicht berücksichtigt werden. Die Abweichungen, die das Gerät verursacht, spielen bei der Vermessung von PCM nur eine untergeordnete Rolle, wie man aus den Simulationen der Scanning-Messungen an Paraffinen (z. B. Seite 72) sehen kann. Deshalb ist der enorme Aufwand, der für eine richtige Korrektur dieser geräteeigenen Temperaturabweichungen nötig ist, nicht gerechtfertigt, zumal er nicht zu korrekten Ergebnissen führt.

Paraffin RT 27

Die Berechnung der Oberflächentemperatur wurde ebenfalls für zwei Messungen mit Heizraten von 2 K/min und 0,5 K/min an einer Probe des Paraffins RT 27 der Firma Rubitherm GmbH durchgeführt (Abbildung 4-45).

Material	Paraffin RT 27
Masse	14,2 mg
Bezugsquelle/Hersteller	Rubitherm GmbH

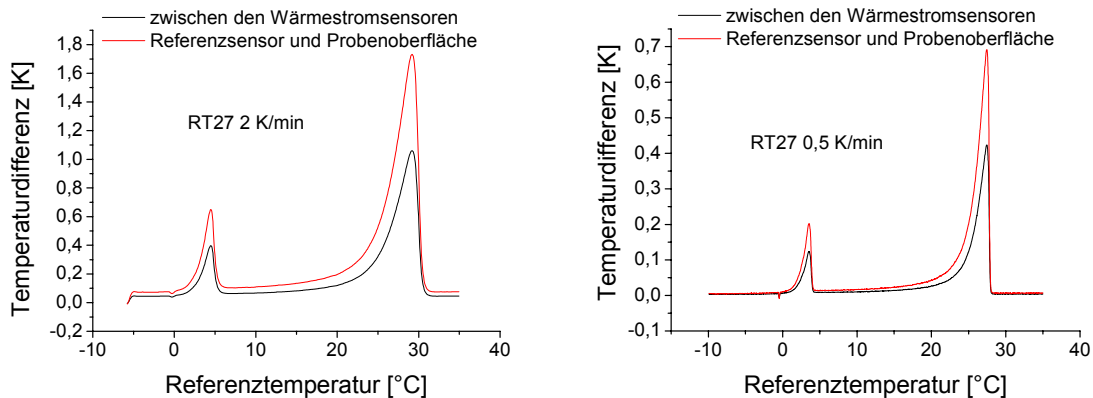


Abbildung 4-45: Temperaturdifferenzsignal des DSCs (schwarz) und berechnete Temperaturdifferenz von Referenzsensor und Probenoberfläche (rot) bei einer Scanning-Messung an Paraffin RT 27 mit einer Heizrate von 2 K/min und 0,5 K/min. Die Probenmasse beträgt bei beiden Messungen 14,2 mg.

Da die Messungen über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt wurden kann man zwei Peaks erkennen. Der erste stammt von einem für Paraffine typischen fest-fest-Übergang ca. 20 – 30 K unterhalb des Schmelzens. Die Wärmetönung des Übergangs fest-flüssig bei etwa 27 °C ist deutlich größer und wird deshalb zur Speicherung verwendet. Die Form des Peaks entspricht bereits in der Messung der Form, die man aus der Theorie (vgl. Kapitel 2.4.4) erwartet.

Bei beiden Messungen ergeben sich beträchtliche Temperaturdifferenzen zwischen Probenoberfläche und Referenzsensor. Wie bereits oben beschrieben, ist die Temperaturkalibrierung nur außerhalb der Peaks gültig. Die roten Kurven in Abbildung 4-45 entsprechen lediglich den Temperaturabweichungen, die alleine durch das Gerät bedingt sind. Somit ist der Temperaturverlauf der aufgenommenen Wärme während der Peaks, wenn er aus dem DSC-Signal berechnet wird, mindestens um die hier gezeigten Temperaturdifferenzen zu höheren Temperaturen verschoben. Hinzu kommen noch die Temperaturdifferenzen, die in der Probe selbst auftreten. Zugleich sieht man, dass die Temperaturdifferenzen mit kleiner werdender Heizrate ebenfalls kleiner werden. Somit sollte die Temperaturverschiebung auch mit abnehmender Heizrate geringer werden.

In Abbildung 4-46 sind Messungen bei unterschiedlichen Heizraten dargestellt, bei denen über eine Wärmestromkalibrierung und Nulllinienbestimmung direkt die spezifische Wärme berechnet wurde.

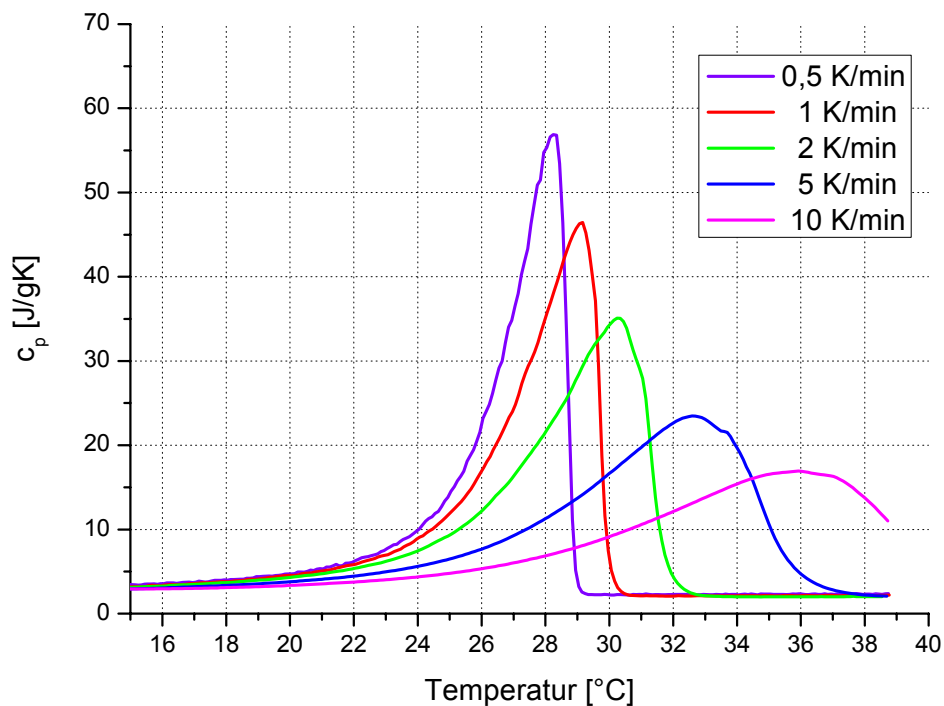


Abbildung 4-46: Vergleich des Temperaturverlaufs bei Scanning-Messungen der spezifischen Wärme von RT 27 über eine Wärmestromkalibrierung und Nulllinienbestimmung bei verschiedenen Heizraten.

Aus diesem Vergleich sieht man deutlich, dass die Temperaturverläufe der spezifischen Wärme mit zunehmender Heizrate zu immer höheren Temperaturen verschoben werden. Bereits zwischen einer Heizrate von 0,5 K/min und 2 K/min ergibt sich ein Unterschied in der Verschiebung von bis zu 3 K.

Aus Abbildung 4-45 ist zu sehen, dass die Differenztemperaturen am Peakmaximum des großen Peaks sich zwischen 0,5 K/min und 2 K/min um etwa 1 K unterscheiden. In Abbildung 4-46 sind die Peakmaxima aber um etwa 2 K gegeneinander verschoben. Dies kommt daher, dass bei der Berechnung der Differenztemperaturen in Abbildung 4-45 nur die durch die endlich Wärmeleitfähigkeit des Gerätes verursachte Temperaturverschiebung, aber nicht die Verschiebung durch den Temperaturgradienten in der Probe selbst, berücksichtigt wurden.

Betrachtet man den Unterschied der mittleren Proben temperatur bei den Simulationen in Abbildung 4-29 und Abbildung 4-31 während des größten Temperaturgradienten über der Probe, so erhält man einen Wert von etwa 1,5 K. Dieser Wert ist etwas zu hoch, da die Simulation in Abbildung 4-31 für eine Heizrate von 0,2 K/min statt 0,5 K/min berechnet wurde. Auch die Näherung in der Simulation, dass keine Bewegung in der Probe berücksichtigt wurde, lässt diesen Wert zu groß sein. Wenn man dies berücksichtigt, erklärt dies die um 1 K kleinere Verschiebung in der Messung.

Man sieht also, dass zusätzlich zur Verschiebung, die durch das Gerät verursacht wird und gegebenenfalls über Entschmierungsrechnungen berücksichtigt werden kann, noch eine beträchtliche Temperaturverschiebung durch in der Probe auftretende Temperaturgradienten kommt. Dies bestätigt die Erkenntnisse, die aus den Simulationen gewonnen wurden.

Wie aus Abbildung 4-45 zu sehen ist, sind auch bei einer Heizrate von 0,5 K/min noch durch das Gerät verursachte Verschiebungen von $> 0,7$ K zu erwarten.

Die aus dem Integral unter den Kurven bestimmte Übergangsenthalpie ist im Rahmen der Messgenauigkeit bei allen 5 Messungen identisch.

Diese Scanning-Messungen wurden auch beim Kühlen für die Kristallisation durchgeführt. Dies ist bei Paraffinen, im Gegensatz zu den meisten Metallen oder Salzhydraten, aufgrund der sehr geringen Unterkühlung möglich. Diese Kühlmessungen sind zusammen mit den Heizmessungen in Abbildung 4-47 aufgetragen.

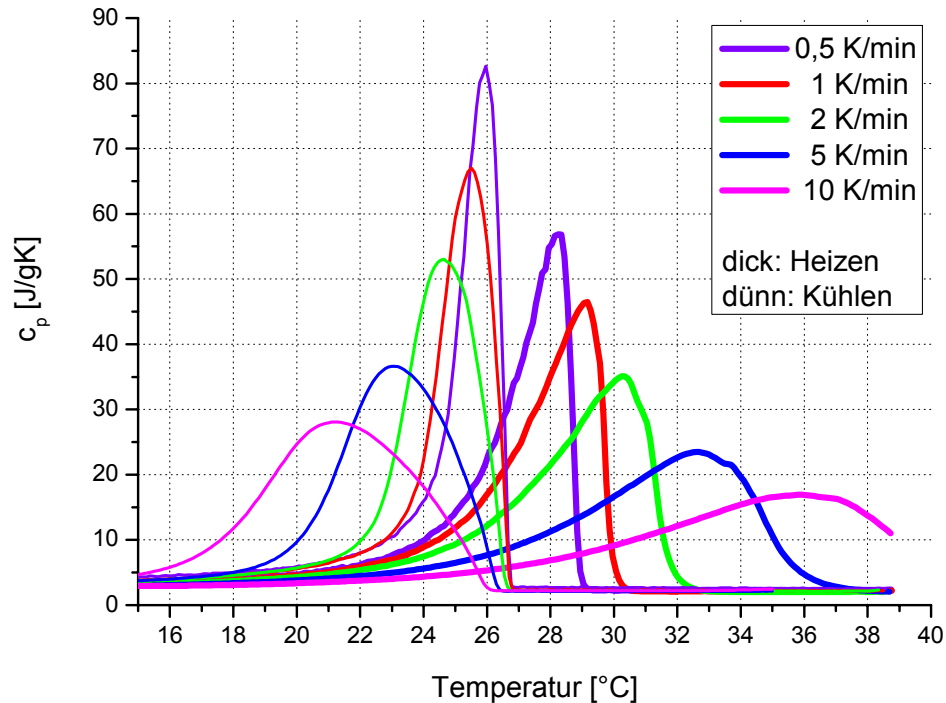


Abbildung 4-47: Vergleich des Temperaturverlaufs bei Scanning-Messungen der spezifischen Wärme von RT 27 über eine Wärmestromkalibrierung und Nulllinienbestimmung bei verschiedenen Heizraten. Zusätzlich zu den Heizkurven aus Abbildung 4-46 sind hier die Messungen bei denselben verschiedenen Heizraten allerdings jetzt im Kühlfall aufgetragen.

Aufgrund der asymmetrischen Peakform kommt es bei den Kühlmessungen zu anderen Verschiebungen des Peaks in der Temperatur. Da der Phasenübergang auf der Seite der höheren Temperaturen scharf abbricht, kann das Einsetzen der Kristallisation sehr genau bestimmt werden. Man sieht, dass die Kristallisation abhängig von der Heizrate zwischen 26 und 27 °C einsetzt. Bei höheren Heizraten beginnt die Schmelze erst bei geringeren Temperaturen zu kristallisieren. Dies ist mit der in Kapitel 2.4.6 beschriebenen molekularen Keimbildung zu erklären. Zu kleineren Heizraten hin scheint die Temperatur des Einsetzens der Kristallisation gegen einen Grenzwert von etwa 26,8 °C zu laufen. Diese Temperatur kann als höchste Temperatur, bei der Kristallisation auftritt angesehen werden. Sie ist aber nicht identisch mit der Temperatur des Endes des Schmelzens bei Heizrate 0.

Da es sich bei dem hier verwendeten Paraffin um relativ kurzkettige Makromoleküle (ca. $C_{18}H_{38}$) handelt und das Paraffin praktisch keine Unterkühlung der Schmelze zeigt, ist nur ein kleiner Effekt durch sekundäre und molekulare Keimbildung zu erwarten.

Die Peaktemperaturen der Heiz- und Kühllkurve mit einer Heizrate von 0,5 K/min liegen etwa 1,4 K auseinander. Dies deckt sich mit der oben angegebenen zu erwartenden Verschiebung der Peaktemperaturen von etwa 0,7 K, die ja in beide Richtungen entgegengesetzt auftritt. Bei den höheren Heizraten ist die Verschiebung entsprechend höher.

Wenn man nun den Enthalpieverlauf aus diesen Messungen berechnet, was der Integration dieser Wärmekapazitätskurven entspricht, ergibt sich Abbildung 4-48.

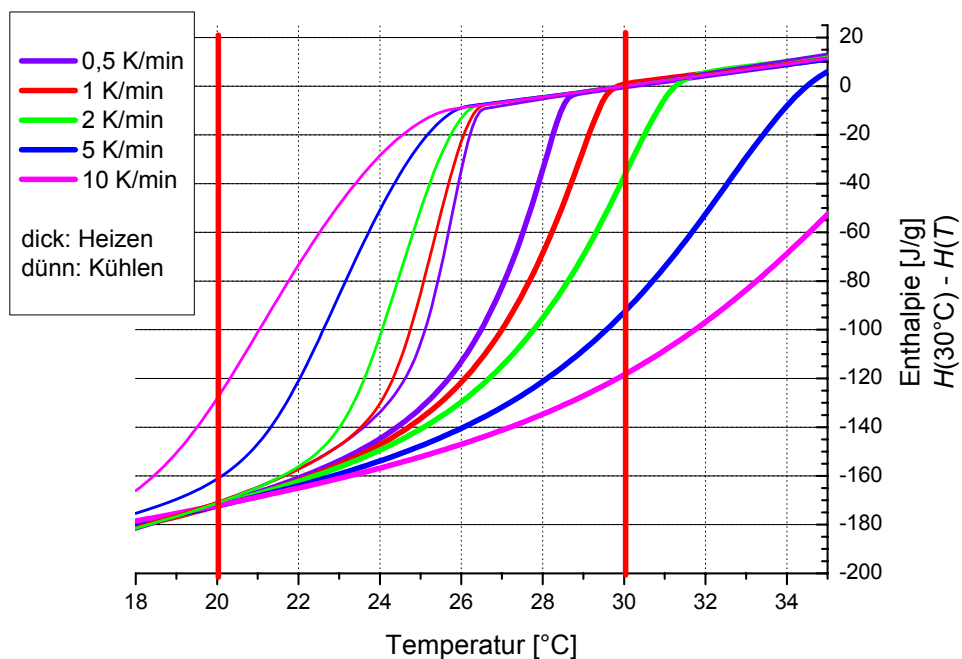


Abbildung 4-48: Vergleich der Enthalpieverläufe von RT 27, die aus den bei verschiedenen Heizraten gemessenen Wärmekapazitätskurven aus Abbildung 4-47 berechnet wurden. Die Enthalpiekurven wurden auf den Wert 0 bei 30 °C normiert. Die Kurven bei denen der Phasenübergang bei 30 °C noch nicht abgeschlossen war, wurden so normiert, damit die Kurven im flüssigen Bereich mit den anderen Kurven übereinstimmen.

Man sieht, dass bei allen Messungen in Abbildung 4-48 der Betrag der Übergangsenthalpie richtig bestimmt wird. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich aber je nach Heizrate beträchtlich. Mit abnehmender Heizrate werden die Unterschiede zwischen Heiz- und Kühlkurve geringer.

Eine Extrapolation auf eine Heizrate von 0 K/min kann nicht durchgeführt werden. Da Konvektion des flüssigen Anteils und Bewegungen von festen bzw. flüssigen Anteilen der Probe massive Änderungen im Temperaturgradienten in der Probe bewirken, wird die Verschiebung der Kurven durch solche Bewegungen stark beeinflusst. Diese Bewegungen hängen aber von vielen Parametern ab, die ihrerseits z. T. wieder von der Zeit und Temperatur und dadurch von der Heizrate abhängen. Diese Abhängigkeiten sind z. T. aufgrund nicht messbarer Parameter nicht berechenbar. Zum Beispiel ändert sich die Viskosität der Probe während und in der Nähe des Schmelzbereiches sehr stark, wodurch das Einsetzen der Konvektion, das zusätzlich zeitabhängig ist, beeinflusst wird. Somit kann keine mathematische Abhängigkeit der Verschiebung der Kurven von der Heizrate formuliert werden.

Bei dem hier vermessenen Paraffin sind diese nicht vorhersehbaren Abhängigkeiten nur sehr gering, weshalb es den Anschein hat, eine Extrapolation wäre möglich. Bei anderen PCMs kann dies aber große Probleme bereiten.

Da die Extrapolation auf Heizrate 0 mit nicht vorhersehbaren Problemen behaftet ist und nur für eine kleine Anzahl von PCMs überhaupt in Frage kommt, wurde diese Vorgehensweise nicht weiter untersucht, zumal dies nur mit sehr hohem Aufwand möglich wäre. Zudem kann über die Methode der Stufenmessung, die im Folgenden gezeigt wird, der Verlauf der Enthalpie ausreichend genau vermessen werden.

Da keine kleineren Heizraten als 0,5 K/min für das hier gezeigte Messverfahren zulässig sind, ist bei Scanning-Messungen während des Peaks immer mit einer Temperaturverschiebung des gemessenen Enthalpieverlaufs von mindestens 0,7 K zu rechnen.

4.5.2 Stufenmessungen

Indium

Um den Temperaturverlauf der Enthalpie bzw. der spezifischen Wärme während des Phasenübergangs genauer zu vermessen, wurden Stufenmessungen durchgeführt. Zuerst wurde wieder die Indiumprobe vermessen (Abbildung 4-49).

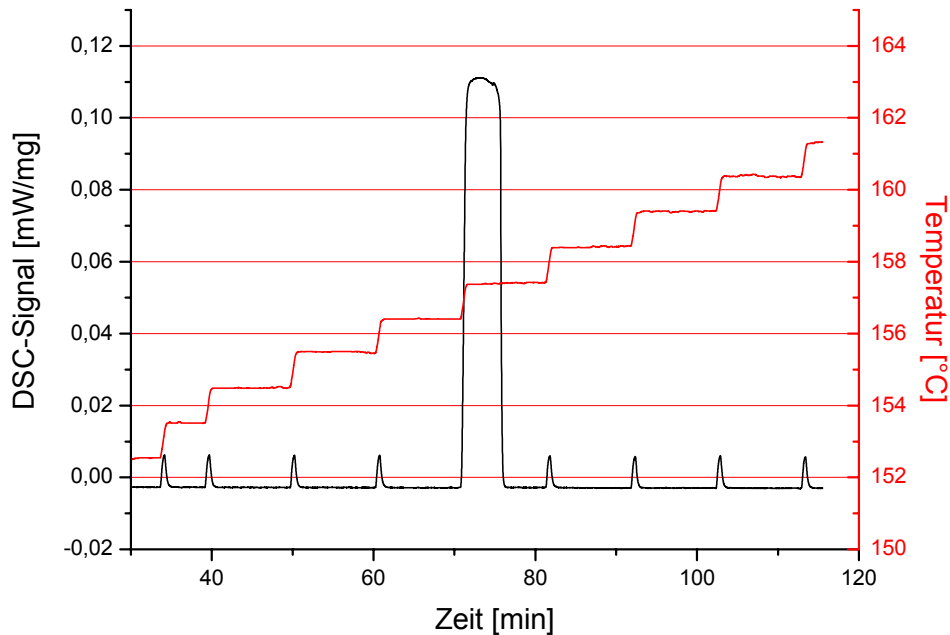


Abbildung 4-49: Stufen-Messung an Indium mit 1 K Schritten und einer Dauer des Isothermsegments von 10 min. Probenmasse: 91,5 mg.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die gesamte Probe innerhalb eines Temperaturschritts, nämlich zwischen 156,4 °C und 157,4 °C, schmilzt. Dass die Temperaturen der Isothermsegmente, obwohl sie ganzzahlig programmiert wurden, nicht ganzzahlig, sondern einen Offset von 0,4 K zeigen, liegt daran, dass auf die Temperatur des Ofenthermoelements geregelt wird und dieses nicht kalibriert ist.

Der Schmelzpeak ist auch in der realen Messung annähernd rechteckig, was in der hohe Wärmeleitfähigkeit und dem scharfen Übergang bei einer definierten Temperatur begründet ist (siehe Simulation S. 84).

Bei den anderen Schritten erhält man immer ähnliche, relativ kleine Peaks, die der spezifischen Wärme des Indiums entsprechen.

Wertet man die einzelnen Peaks aus und ordnet diese Enthalpiedifferenz dem jeweiligen Temperaturintervall zu, erhält man das in Abbildung 4-50 dargestellte Ergebnis.

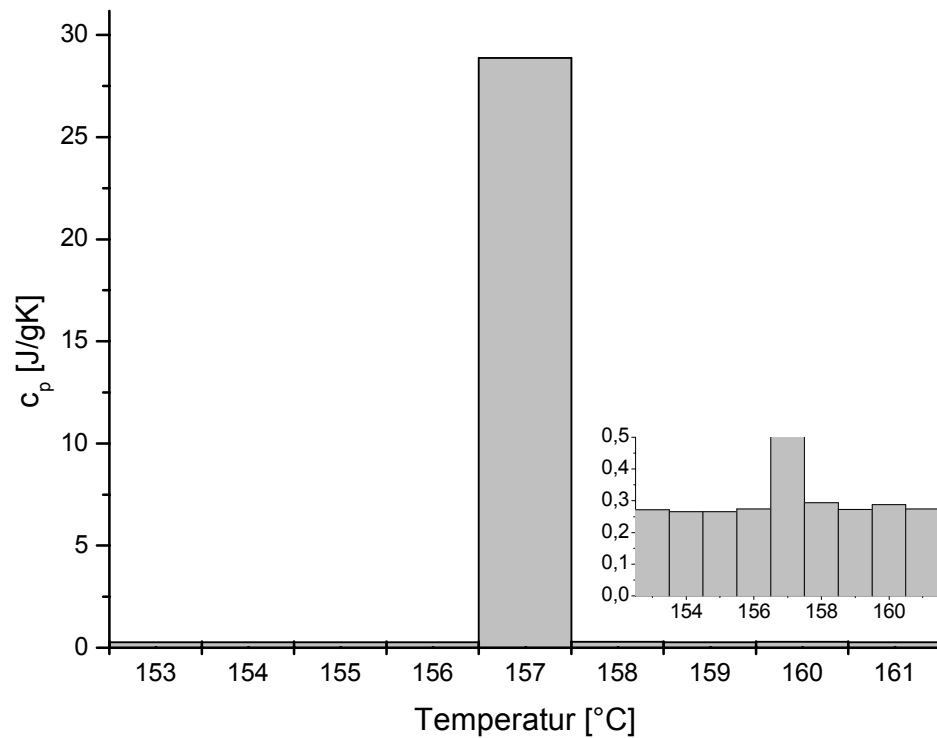


Abbildung 4-50: Aus der Stufenmessung an Indium aus Abbildung 4-49 erhaltenes Ergebnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Energie.

Der Temperaturverlauf ist auf ein Kelvin genau. Die Werte der spezifischen Wärme sind außerhalb des Peaks im Vergleich zur Literatur ([13], [14]) auf $\pm 10\%$, für den Schmelzbereich auf $\pm 2\%$ genau.

Um die Temperrauflösung zu verbessern, ist eine Stufen-Messung mit 0,1 K-Schritten mit einem mDSC 2920 von TA Instruments durchgeführt worden (Abbildung 4-51).

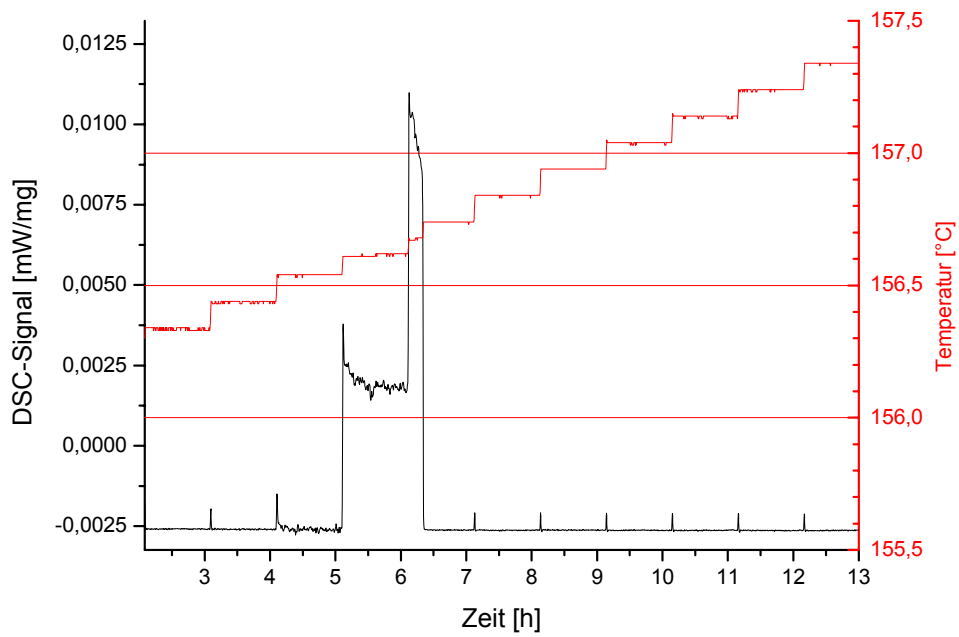


Abbildung 4-51: Stufen-Messung an Indium mit 0,1 K Schritten und einer Dauer des Isothermsegments von 1 h. Probenmasse: 91,88 mg.

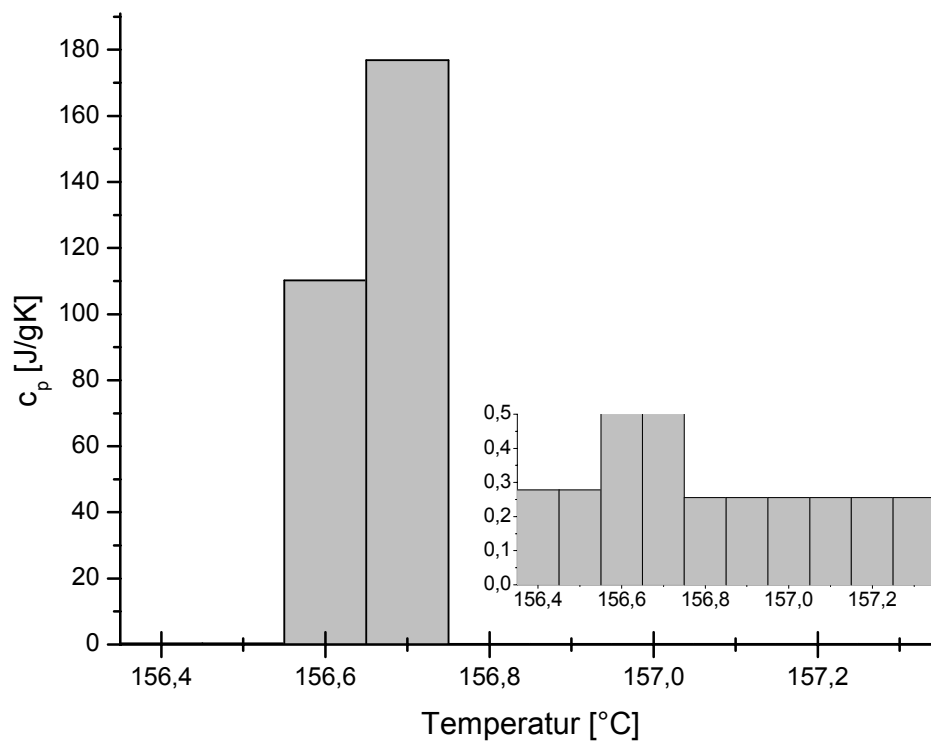


Abbildung 4-52: Aus der Stufenmessung an Indium aus Abbildung 4-51 erhaltenes Ergebnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmekapazität.

Man sieht, dass die Zeitdauer von 1 h des Isothermsegments am Schmelzpunkt noch nicht ausreicht, um die Probe innerhalb eines Schrittes komplett aufzuschmelzen.

Man kann noch weitere Schlussfolgerungen aus dieser Messung gewinnen. Da das Signal im Isothermsegment bei 156,54 °C schon sehr unruhig ist und sich das Signal am Anfang vom Segment bei 156,74 °C, im Vergleich zur Signalthöhe im Segment bei 156,64 °C, in etwa verdoppelt, ist der Schmelzbereich von Indium sehr scharf. Die Schmelztemperatur liegt bei etwa 156,55 °C (bei der hier verwendeten Kalibrierung).

Wertet man diese Messung aus, erhält man das in Abbildung 4-52 dargestellte Ergebnis.

Bei der Auswertung wurden die Schlussfolgerungen über die genaue Lage des Schmelzpunktes nicht berücksichtigt, da sie nur für Proben, die einen sehr scharfen Übergangsbereich und sehr hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, gültig sind.

Man sieht im Messergebnis, dass der Verlauf der spezifischen Wärme während des Peaks um 0,1 K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Dies kommt daher, dass die Probe den Gleichgewichtszustand während des Isothermsegments bei 156,64 °C noch nicht erreicht hat und somit das Signal nicht auf Null zurückgegangen ist.

Die typische Abweichung der Werte für die spezifische Wärme außerhalb des Schmelzbereichs zu Literaturdaten ([13], [14]) beträgt $\pm 10\%$, für die Übergangsenthalpie beträgt sie etwa $\pm 5\%$. Da die einzeln gemessenen Wärmemengen aufgrund der geringeren Stufenhöhen jetzt geringer sind als bei den 1 K-Stufen (Faktor 10), ist auch die Genauigkeit der Wärmebestimmung geringer.

Paraffin RT 27

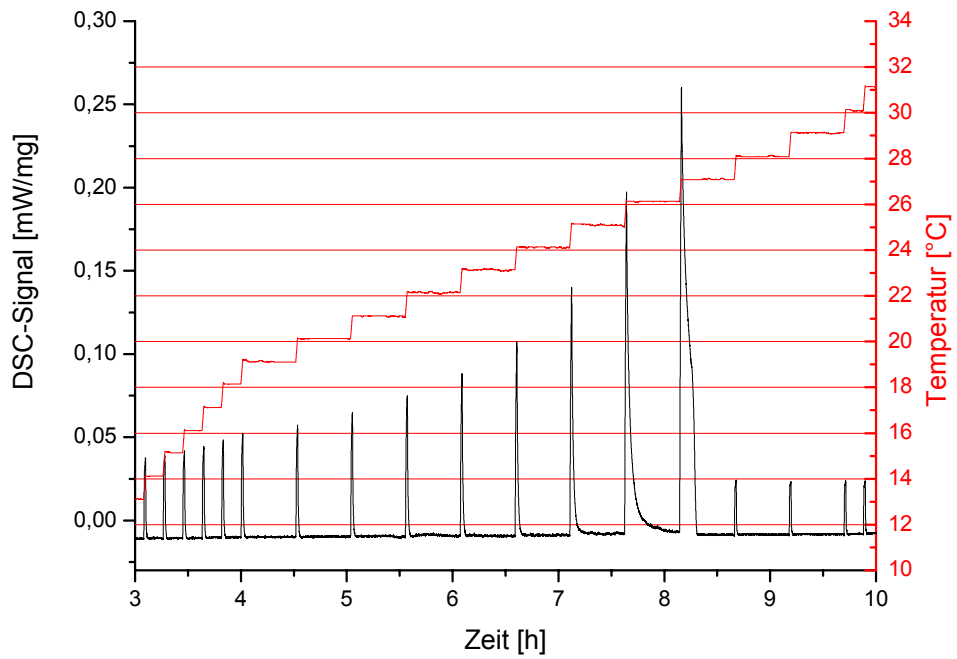


Abbildung 4-53: Stufen-Messung an Paraffin RT 27 mit 1 K Schritten und unterschiedlicher Dauer der Isothermsegmente. Probenmasse: 18,6 mg.

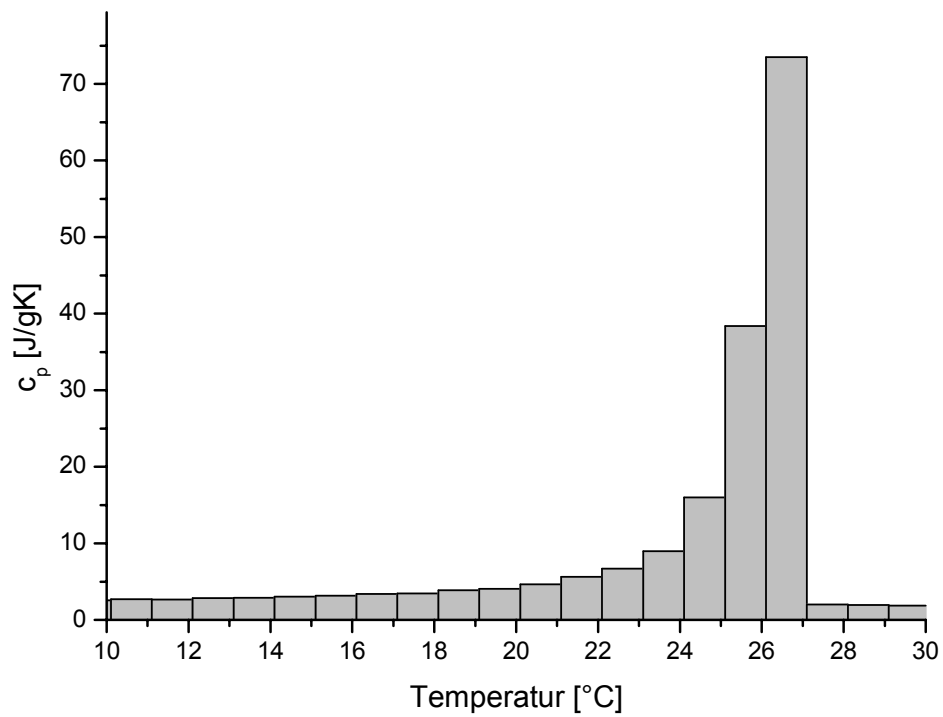


Abbildung 4-54: Aus der Stufenmessung an RT 27 aus Abbildung 4-53 erhaltenes Ergebnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme.

Diese Messungen wurden mit dem Paraffin RT 27 als typisches PCM wiederholt. Zuerst wurde wieder die Messung mit 1 K Stufen mit dem Netzsch DSC durchgeführt. In Abbildung 4-53 ist diese Messung dargestellt.

Außerhalb des Peaks wurden kürzere Zeiten für das Isothermsegment verwendet als während des Peaks. Das Ergebnis der Auswertung dieser Messung ist in Abbildung 4-54 gezeigt.

Man kann erkennen, dass der Peakverlauf mit langsamen Anstieg und scharfen Abbruch dem aus der Theorie zu erwartenden Verlauf entspricht (vgl. Kapitel 2.4.4).

Auch für die Stufenmethode wurden Kühlmessungen durchgeführt. Dabei wird die Probe, analog zur oben gezeigten Heizmessung, jeweils um eine gewisse Temperaturstufe abgekühlt. Das Ergebnis dieser Kühlmessung ist zusammen mit der Heizmessung in Abbildung 4-55 dargestellt.

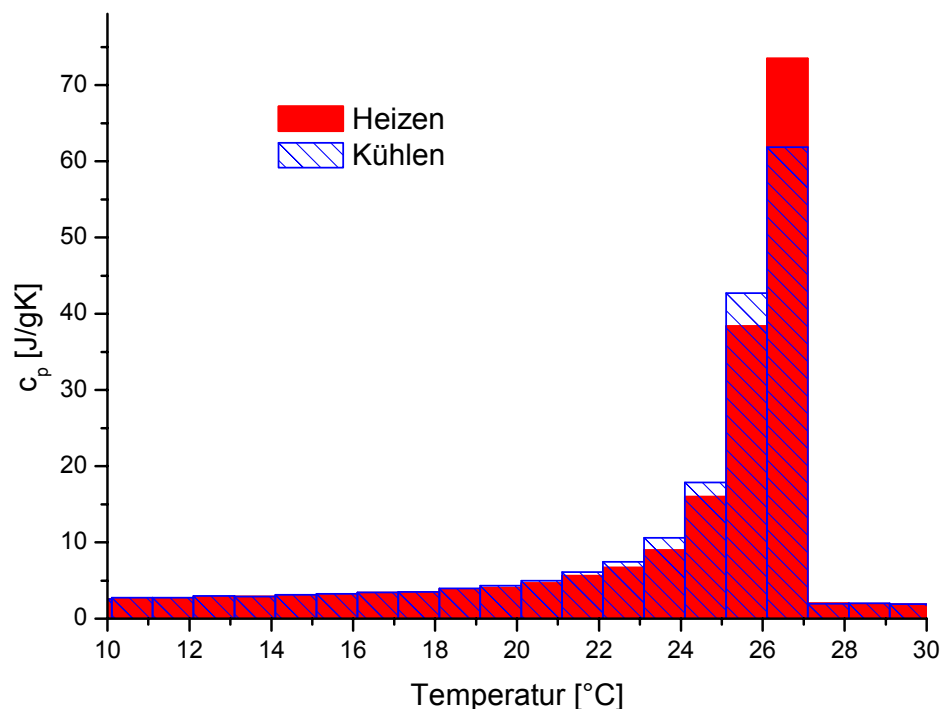


Abbildung 4-55: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität von RT 27 gemessen mit einer Heiz- und Kühlmessung nach der Stufenmethode.

Es ist eine geringe Verschiebung zu tieferen Temperaturen des Enthalpieverlaufs beim Kühlen im Vergleich zum Heizen zu erkennen. Zum Teil wird diese Verschiebung real sein (molekulare Keimbildung, vgl. Kapitel 2.4.6), zum Teil kommt sie von geringen Ungenauigkeit, mit der der Temperaturregler des DSCs die Temperaturstufen anfährt und deren Temperaturen über die Zeit konstant hält.

Um besser beurteilen zu können, wie stark diese Verschiebung ausfällt, wurden die Ergebnisse dieser Messungen nochmals als Enthalpiekurven aufgetragen (Abbildung 4-56).

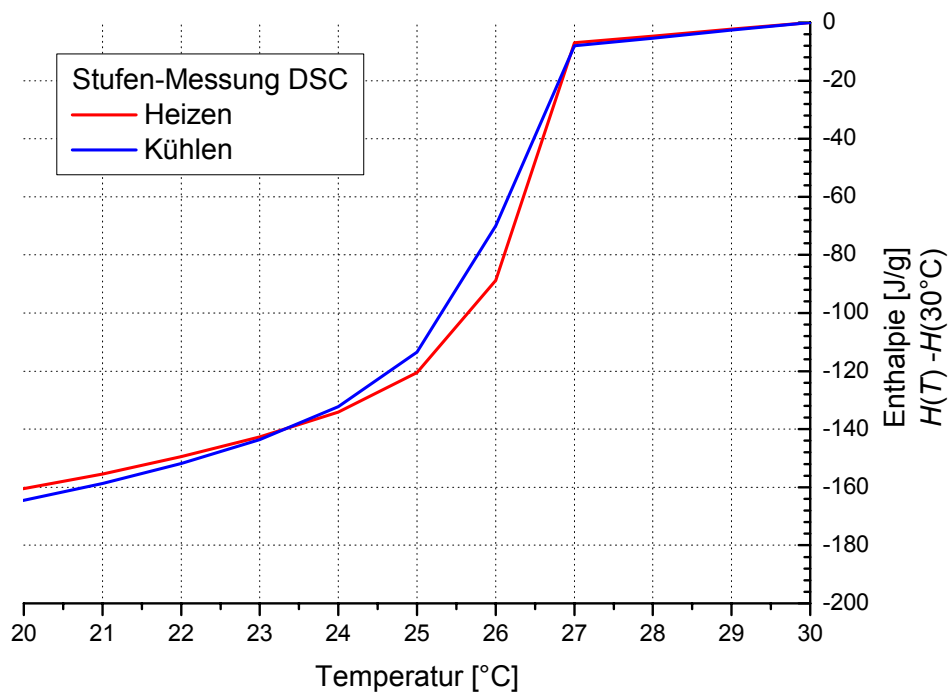


Abbildung 4-56: Verlauf der Enthalpie von RT 27 gemessen mit einer Heiz- und Kühlmessung nach der Stufenmethode.

Bei dieser Auftragung wurde die Enthalpie bei 30 °C auf 0 normiert. Zudem wird die Enthalpieänderung linear auf das Temperaturintervall der zugehörigen Stufe verteilt, was einer Glättung des Verlaufs entspricht.

Es ist zu erkennen, dass die Temperaturverschiebung, also der Abstand der Kurven parallel zur Temperaturachse, zwischen Heizen und Kühlen weniger als 0,5 K beträgt. Die gemessene Enthalpiedifferenz zwischen 20 °C und 30 °C ist bei beiden Messungen praktisch identisch, durch die geringen Unterschiede schneiden sich die Kurven jedoch bei etwa 23,2 °C. Solange man nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht misst, zeigt dieses Paraffin praktisch keinen Unterschied in der Enthalpiekurve zwischen Heizen und Kühlen. Somit sind die gemessenen Temperaturunterschiede bei den Scanning-Messungen praktisch nur durch das Messverfahren verursacht und keine Eigenschaft des Materials.

Um auch hier die Temperaturauflösung zu verbessern, wurden wieder Messungen mit 0,1 K-Schritten am TA-Instruments DSC durchgeführt (Abbildung 4-57).

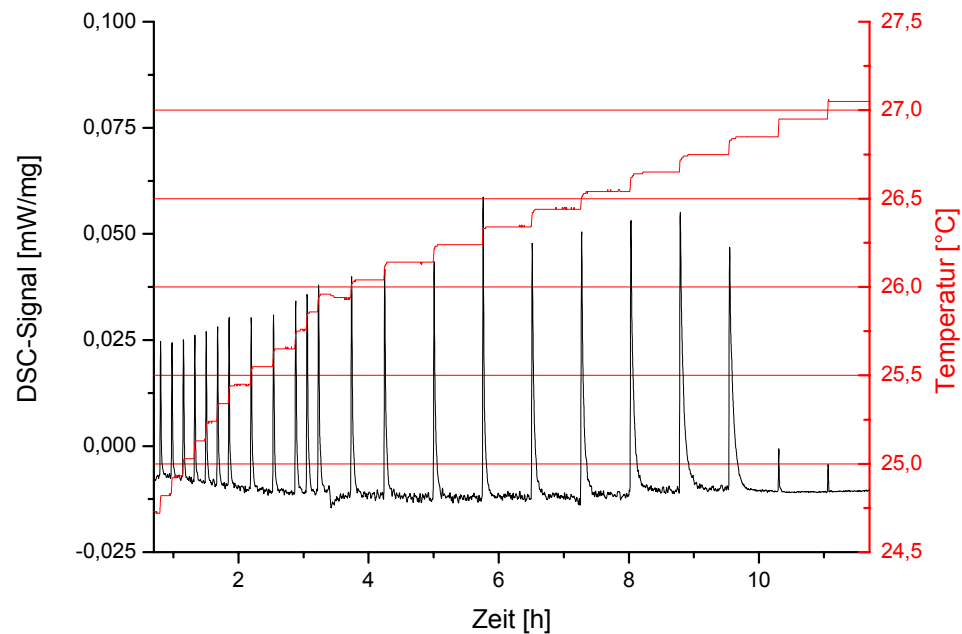


Abbildung 4-57: Stufen-Messung an Paraffin RT 27 mit 0,1 K Schritten und unterschiedlicher Dauer der Isothermsegmente. Probenmasse: 7,86 mg.

Leider lässt die Bedienungssoftware des TA Instruments-Gerätes die Programmierung von nur einer begrenzten Anzahl an Segmenten zu. Deshalb konnte nur ein begrenzter Temperaturbereich um das Maximum des Peaks vermessen werden. Über mehrere Messungen könnte man den Messbereich verbreitern. Bei zwei Isothermsegmenten bei knapp unter 26 °C wurde eine zu kurze Zeit programmiert, weshalb es dort zu kleinen Ungenauigkeiten in der Enthalpiezuordnung kommt (Plateau in Abbildung 4-58), die aber die Messung nicht signifikant verschlechtern.

Wenn man dies Messung auswertet erhält man folgenden Temperaturverlauf der spezifischen Wärme (Abbildung 4-58).

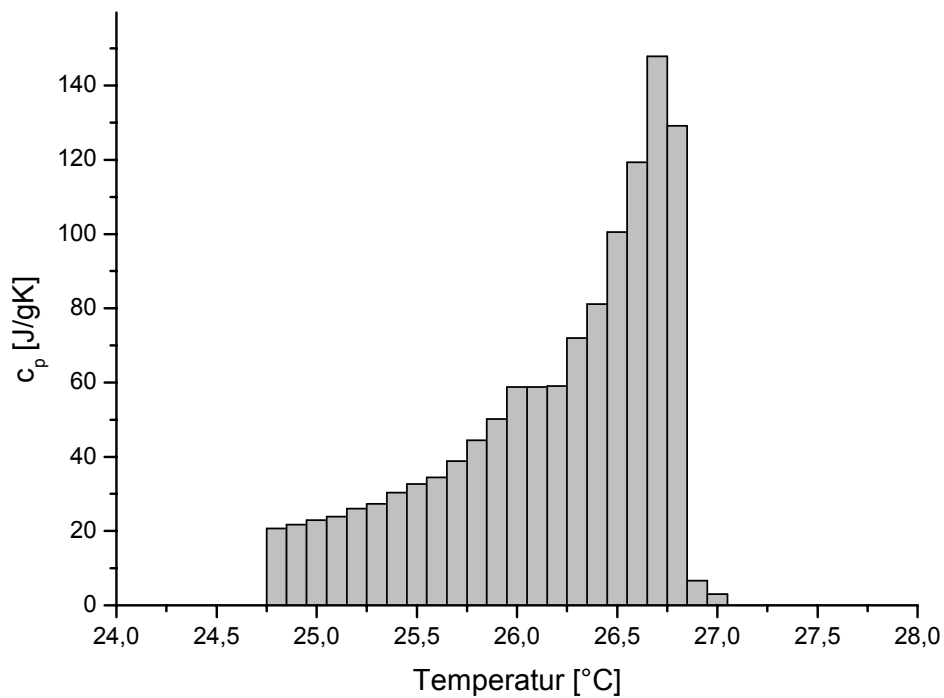


Abbildung 4-58: Aus der Stufenmessung an RT 27 aus Abbildung 4-57 erhaltenes Ergebnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Energie.

Auch hier ergibt sich der zu erwartende Verlauf mit langsamen Anstieg und scharfen Abbruch. In Abbildung 4-59 rechts wurden die beiden Messungen zum besseren Vergleich in einem Diagramm dargestellt.

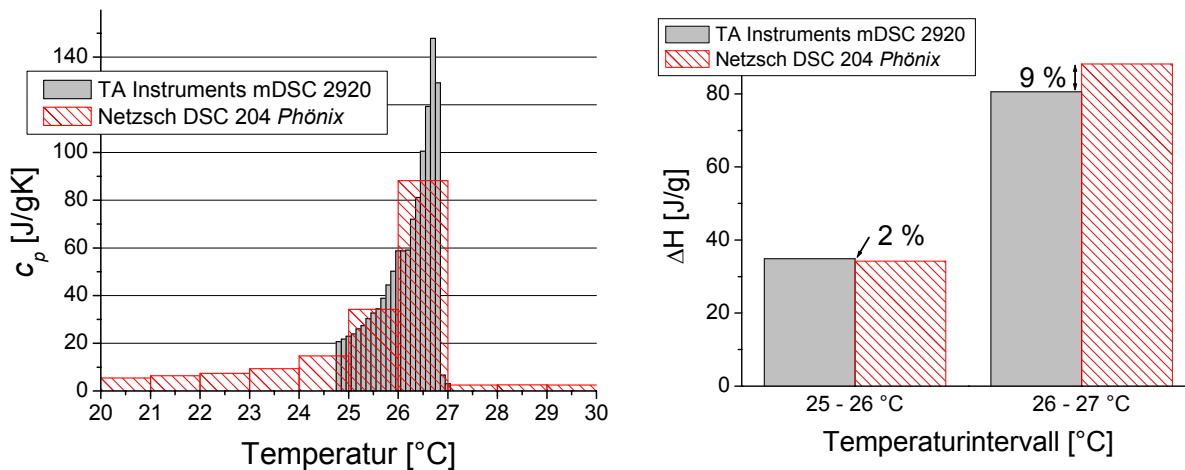


Abbildung 4-59: Vergleich der Ergebnisse der Stufen-Messungen mit 1 K-Schritten und 0,1 K-Schritten. Links: Vergleich des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme. Rechts: Vergleich der Enthalpiedifferenzen in 1 K-Intervallen.

Beide Messungen stimmen sowohl im Temperaturverlauf als auch in der Enthalpiebestimmung sehr gut überein.

Der Vergleich der Enthalpiedifferenzen der Scanning-Messungen (Abbildung 4-48) und der Stufenmessung mit dem Netzsch DSC ergibt im Temperaturintervall 20 °C – 30 °C 172 J/g bzw. 175 J/g. Somit stimmen die verschieden gemessenen Übergangsenthalpien auf besser als

$\pm 2\%$ überein. Auch bei den beiden vergleichbaren Temperaturintervallen von $25\text{ °C} - 26\text{ °C}$ und $26\text{ °C} - 27\text{ °C}$ stimmen die Enthalpiemessungen sehr gut überein (Abbildung 4-59 links).

Fazit

Wie sich gezeigt hat, ist bei Scanning-Messungen mit einem Wärmestrom-DSC immer mit einer Temperaturunsicherheit von etwa $\pm 0,7\text{ K}$ zu rechnen. Zudem ist aus dem Messsignal die Größe der Verschiebung in der Temperatur nicht abzulesen. Somit kann dieses Messverfahren die geforderten Temperaturgenauigkeit von besser als $\pm 0,5\text{ K}$ nicht einhalten.

Messungen mit der Stufen-Methode zeigen hier deutliche Vorteile. Mit dieser Methodik kann sehr nahe am thermodynamischen Gleichgewicht gemessen werden. Der Temperaturverlauf der Enthalpie kann bereits mit relativ großen Schrittweiten der Temperaturstufen gut vermessen werden. Mit kleiner werdender Schrittweite lässt sich die Temperaturgenauigkeit verbessern, allerdings steigt dabei auch die Messzeit stark an. Sollten Temperaturungenauigkeiten auftreten, die größer als die über die Stufenhöhe gewählte Genauigkeit sind, kann man dies direkt aus dem Messsignal erkennen.

Befürchtungen von verschiedenen DSC-Anwendern, dass das Messsignal bei dieser Messmethodik zu klein für eine ausreichend genaue Wärmemessung ist, konnten widerlegt werden. Dies liegt vor allem daran, dass durch die relativ schnelle Temperaturänderung von einer Temperaturstufe zur nächsten, das Signal vergrößert wird und somit eine ausreichend große Peakfläche zur Auswertung zur Verfügung steht.

5 Weiterentwicklung der T-History-Methode

Ziel der Weiterentwicklung der T-History-Methode war es, eine Messmethode zu entwickeln, die es ermöglicht, den Enthalpieverlauf über der Temperatur von relativ große PCM-Proben (10 – 15 ml) während des Schmelzen und Kristallisierens zu vermessen. Zugleich sollte der Messaufbau kostengünstig und einfach herzustellen sein. Ein weiteres Kriterium war die Beobachtbarkeit der Unterkühlung.

5.1 Methode und Aufbau

Erste Messanordnung

Es wurde eine Messanordnung für die T-History-Methode ausgelegt und aufgebaut, wobei auf die Kontrolle der Umgebungstemperatur große Sorgfalt gelegt wurde.

Zusätzlich wurden Probe und Referenz mit einer möglichst identischen Wärmedämmung ausgestattet. Die Wärmedämmung bewirkt einerseits kleinere Heiz- und Kühlraten der Probe/Referenz im Vergleich zu einer Messung ohne Wärmedämmung. Andererseits verringert sie Temperaturgradienten in der Probe/Referenz. Beides verbessert die Messung der Proben-temperatur und die Zuordnung der Enthalpieänderung zu einer bestimmten Proben-temperatur. Zudem wird ein nur sehr gering von der Temperatur abhängiger Wärmeübergang zur Umgebung erreicht. In Abbildung 5-1 ist die Apparatur mit zwei Fotos dargestellt, der schematische Aufbau ist in Abbildung 5-2 skizziert.

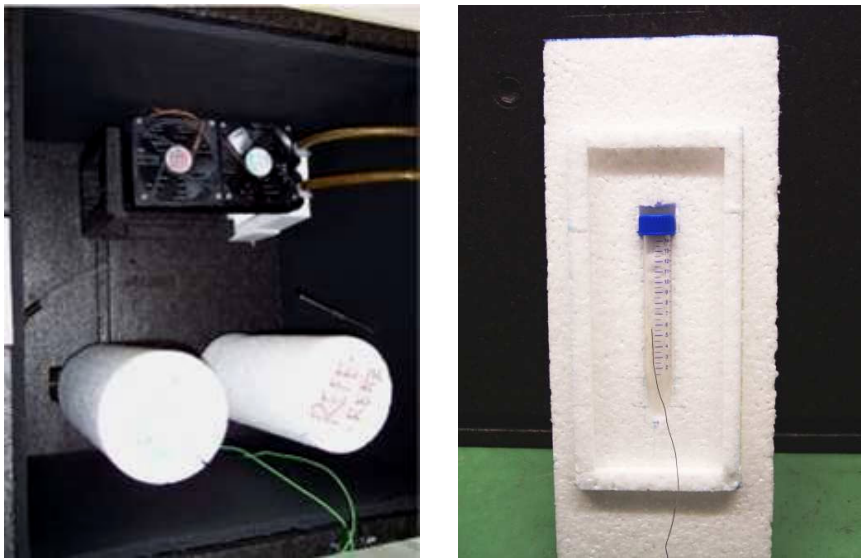


Abbildung 5-1: T-History-Versuchsaufbau: Blick in die Messbox (links) und geöffnete Probenisolation mit Probe und Thermoelement (rechts).

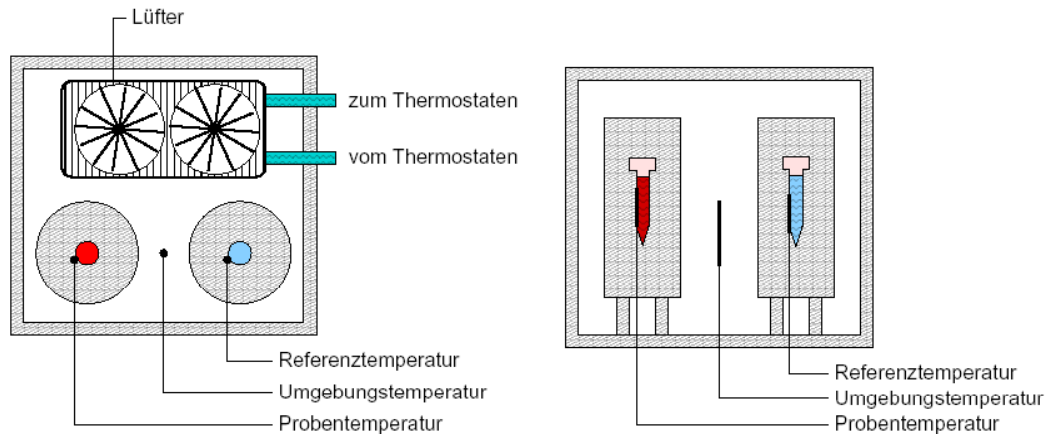


Abbildung 5-2: Schematischer Versuchsaufbau der T-History-Methode. Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der Apparatur.

Zum kontrollierten Abkühlen und Aufheizen wird ein Kälteumwälz-Thermostat verwendet. Über einen Wärmeübertrager, der sich in der gedämmten Kiste befindet, wird die Lufttemperatur in dieser Kiste kontrolliert. Der Umwälz-Thermostat lässt sich mit Hilfe eines Kugelhahns vom Wärmeübertrager an- und abkoppeln, so dass der Thermostat durch schnelle interne Regelung auf den Zielwert des Temperatursprungs vortemperiert werden kann und erst dann an die Kiste angekoppelt wird. Dadurch wird ein möglichst scharfer Temperaturwechsel in der Kiste erreicht. Durch Ventilatoren wird Luft durch den Wärmeübertrager geblasen, um diese schnell zu temperieren. Zusätzlich wird dadurch verhindert, dass sich im Versuchsraum Temperaturgradienten ausbilden können und die Übergangswiderstände zwischen Luft und den beiden Probenisolationen werden dadurch möglichst gleich und reproduzierbar gestaltet. Da die Ventilatoren während der eigentlichen Messung nur Luft mit konstanter Temperatur umwälzen und mit konstanter Versorgungsspannung betrieben werden, bleibt deren Leistung konstant. Dadurch bleiben auch die Luftgeschwindigkeit während der Messzeit und somit auch der Übergangswiderstand von Isolation zur Luft konstant. Dies ist auch von Messung zu Messung sehr reproduzierbar einzustellen, was eine ausreichende Reproduzierbarkeit von einer Messung zur nächsten gewährleistet.

Als Material für die Kiste wurde expandiertes Polypropylen (EPP) verwendet, da dies bis etwa 120 °C temperaturbeständig ist und eine geringe Wärmekapazität aufweist. Dadurch wird ebenfalls das Erreichen eines möglichst scharfen Temperaturwechsels in der Kiste erleichtert. Die Kiste ist praktisch luftdicht, damit sich bei niedrigen Temperaturen kein Kondenswasser aus der Raumluft in der Kiste abscheiden kann.

Es wurden kostengünstige Probenbehälter gewählt, damit man für jede Messung einen neuen Probenbehälter verwenden kann, um Verunreinigungen des PCMs zu vermeiden und die Handhabung zu vereinfachen. Deshalb werden Zentrifugierröhrchen aus Polypropylen mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Höhe von 120 mm und einem Fassungsvermögen von 14 ml verwendet, in denen sich die zu vermessende Probe bzw. eine Referenzsubstanz befinden. Reagenzgläser aus Glas sind aufgrund ihrer Sprödigkeit und der Volumenänderung der PCMs beim Phasenübergang ungeeignet. Die Zentrifugierröhrchen werden von zylindrischen Wärmedämmungen aus EPP umschlossen. Diese stellen den wichtigsten Teil der Messanordnung dar, nämlich den dominierenden Wärmewiderstand von der Probe zur Umgebung. Deren genaue Auslegung wird weiter unten beschrieben. Durch die Wahl eines Isolationsmaterials mit geringer Dichte wurde erreicht, dass die Wärmekapazität der Probenisolation gegenüber der der Proben sehr klein ist. Die Zylinder haben einen Durchmesser von 14 mm und eine Höhe von 33 mm. In den Zylindern befindet sich eine

Aussparung für die Röhrchen, damit diese möglichst genau zentrisch in den Zylindern positioniert sind und möglichst gleichmäßig an die Dämmung ankoppeln.

Die Temperatur in der Kiste wird direkt über einen externen Pt100-Fühler durch das Umwälzthermostat geregelt. Die Temperaturen der Umgebung (Innentemperatur der Kiste), Probe und Referenz werden mit Thermoelementen Typ K über eine speziell für Thermoelementmessung vorgesehene 16-Bit AD-Wandlerkarte, gemessen. Die hier verwendeten gemantelten Thermoelemente der Firma Thermocoax haben einen Durchmesser von 0,5 mm und garantieren damit eine ausreichend kurze Reaktionszeit und Wärmekapazität. Die Messdaten der drei Thermoelemente werden in konstanten Zeitintervallen von ca. 10 s aufgezeichnet. Die Messung der Temperatur über die relevanten Thermoelemente ist auf $\pm 0,1$ K gegenüber vom Hessischen Eichamt kalibrierter Referenz-Pt100 kalibriert. Die Thermoelemente werden außen an den Zentrifugieröhrchen etwa auf mittlerer Höhe, befestigt.

Der Messvorgang selbst besteht aus dem Einstellen einer Starttemperatur, dem Temperaturwechsel und dem sich anschließendem Angleichen der Temperaturen von Probe und Umgebung. In der Regel werden so je eine Heiz- und Kühlkurve aufgezeichnet, gegebenenfalls mehrere mit verschiedenen Start- und Endtemperaturen. In Abbildung 5-3 sind die Daten eines typischen Messdurchlaufs mit Heizen und Kühlen dargestellt.

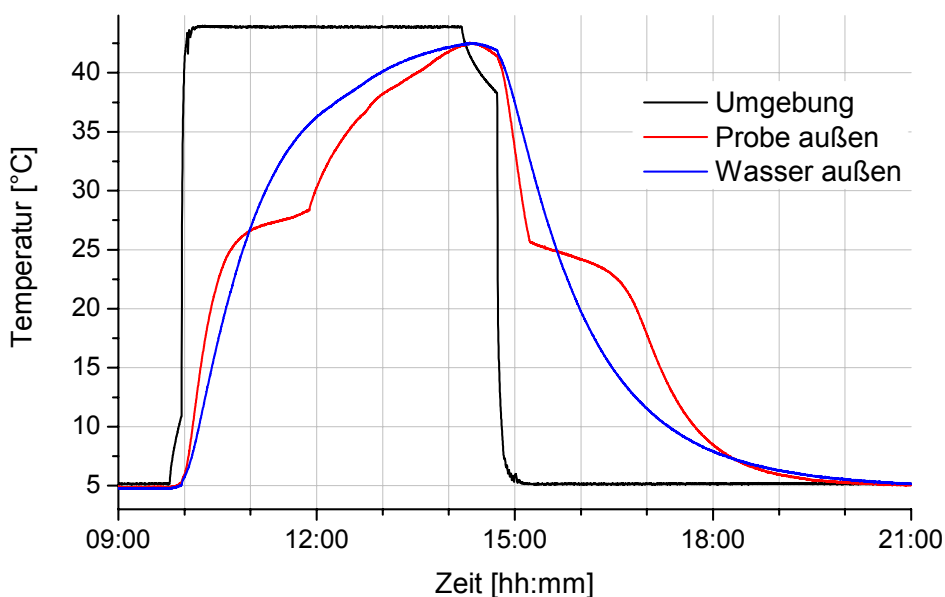


Abbildung 5-3: Eine typische Messkurve der T-History-Methode, hier von RT 27. Es ist eine Heizmessung mit anschließender Abkühlmessung dargestellt. Die Temperaturen von Probe (rot), Referenz (blau) und Umgebung (grün, Kisteninnentemperatur) werden als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

Hier wird auch der Zusammenhang zwischen der Wahl der Zieltemperatur und der Dynamik der Messung deutlich: Beim Aufheizen in der Umgebung von 53 °C liegt die Phasenübergangstemperatur von etwa 26 °C um etwa 27 K unter der Zieltemperatur und die Probe hat sich nach 2 h von 20 °C auf 45 °C erwärmt, was einer mittleren Heizrate von $0,21\text{ K/min}$ entspricht. Während des Phasenübergangs ist diese Heizrate noch deutlich geringer. Beim Abkühlen liegt die Phasenübergangstemperatur nur 16 K von der Zieltemperatur entfernt und für das entsprechende Intervall $43\text{ °C} - 18\text{ °C}$ benötigt die Probe hier $3:30\text{ h}$, was einer mittleren Kühlrate von $0,12\text{ K/min}$ entspricht. Das Referenzmaterial Wasser ist hier im rein sensiblen Bereich und braucht fürs Aufheizen und Abkühlen jeweils etwa $1:45\text{ h}$ ($0,24\text{ K/min}$).

Außerdem ist gut zu erkennen, dass durch den Messaufbau schnelle Temperatursprünge von der Ausgangstemperatur zur Messtemperatur und eine gute Kontrolle dieser Umgebungstemperatur realisiert werden können. Hier wurde beispielsweise beim Umschalten von Heizen auf Kühlen innerhalb von etwa 20 Minuten die neue Umgebungstemperatur stabilisiert, die dann auf 0,1 K genau gehalten wird.

Auslegung der Wärmedämmung für die Probenröhrchen

Da die Wärmedämmung der Probe durch ihren bestimmenden Einfluss auf den Wärmetransport von der Probe zur Umgebung, das wichtigste Bauteil der Messanordnung ist, kommt ihrer Auslegung große Bedeutung zu. Da die Temperatur der Probe bzw. Referenz außerhalb des Röhrchens gemessen wird, muss die Wärmedämmung so gut sein, dass der Temperaturgradient im PCM und der Röhrchenwand praktisch zu vernachlässigen ist. Da die meisten PCMs und das Polypropylen der Röhrchen eine relativ kleine Wärmeleitfähigkeit (Größenordnung 0,2 – 2 W/mK) besitzen, muss eine relativ gute Wärmedämmung verwendet werden. Hinzu kommt, dass durch die Zylinderform der Probe der Wärmewiderstand in der Probe mit kleiner werdendem Abstand zu Mitte stark ansteigt. In der Dämmung ist dieser Anstieg ebenfalls vorhanden, aber durch den inneren Radius der Dämmung geringer und begrenzt.

Weiterhin soll die Messanordnung eine sehr kleine Reaktionszeit auf Temperaturänderungen haben. Dazu ist es notwendig, eine möglichst geringe Wärmekapazität der Dämmung zu haben, da die Wärmekapazität der Dämmung ein verzögertes Ansprechen bei sich ändernden Temperaturen bewirkt, weil sie zuerst aufgeheizt bzw. abgekühlt werden muss. Da der genaue Temperaturverlauf in der Wärmedämmung während der Messung nicht bekannt ist, kann der Einfluss der Wärmekapazität der Dämmung auf die Messung nicht korrigiert werden. Deshalb muss die Wärmekapazität der Dämmung vernachlässigt werden können. Weil nur jeweils ein kleiner Teil der Dämmung seine Temperatur während der Messung ändert, ist dies bei den hier verwendeten Materialien der Fall.

Eine Vakuumdämmung wäre ideal, da sie einen sehr hohen Wärmewiderstand und praktisch keine Wärmekapazität hat. Um die Apparatur jedoch einfach und kostengünstig zu halten, wurde auf diese technisch schwierige Lösung verzichtet. Zum Einsatz kommt nun eine zylinderförmige Wärmedämmung aus expandiertem Polystyrol (EPS) oder expandiertem Polypropylen (EPP). Diese Materialien haben den Vorteil, dass sie formstabil, mit sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten (0,04 W/mK) und sehr geringer Dichte und damit Wärmekapazität hergestellt werden können. Zusätzlich weisen sie einen hohen Wasserdampfdiffusionswiderstand auf, der bei Messungen unter dem Taupunkt wichtig ist, da kondensierendes Wasser in der Isolierung das Ergebnis massiv verfälschen würde.

Dass zwei Materialien verwendet werden, liegt an der mangelnden Temperaturbeständigkeit von EPS. EPS ist billiger und kann mit niedrigeren Dichten verwendet werden, ist aber nur bis max. 65 °C stabil. EPP ist dagegen bis ca. 120 °C verwendbar.

Um die Stärke der Wärmedämmung auszulegen, wurde ein sehr einfaches Simulationstool wiederum auf der Basis von „Finiten Differenzen“ erstellt. Dieses Tool betrachtet nur den Wärmestrom in radialer Richtung und vernachlässigt den Wärmetransport über die Stirnflächen des Zylinders. Da damit allerdings nur grob die Stärke der Wärmedämmung und die Trends bei besserer oder schlechterer Dämmung untersucht werden sollten, ist diese sehr grobe Näherung zulässig.

Auch der Einfluss der Wärmekapazität der Dämmung konnte damit untersucht werden. Dabei hat sich bestätigt, dass die Wärmekapazität der Dämmung bei den verwendeten Dämmstoffen und die Dämmstärken gegenüber anderen Unsicherheiten der Messung vernachlässigt werden kann.

Als Ergebnis der Auslegung haben sich die bereits oben erwähnten Dimensionen für die Dämmung ergeben:

- Durchmesser: 14 cm
- Höhe: 33 cm

Ein größerer Durchmesser der Dämmung hat aufgrund der Zylindergeometrie kaum mehr eine Verbesserung der Dämmwirkung zur Folge. Somit erhöht eine dickere Dämmung nur die Wärmekapazität der Dämmung, was nachteilig für die Messung ist. Bei der Verwendung dieser Wärmedämmung sind für typische PCMs während des Phasenübergangs Temperaturdifferenzen von 1 K – 2 K in radialer Richtung zu erwarten.

Die relativ große Höhe der Dämmung wurde gewählt, damit die Randeffekte zum Ende der Röhren hin möglichst klein gehalten werden. Diese sind aber immer noch signifikant, wie man weiter unten sehen wird.

5.2 Auswerteverfahren und Weiterentwicklung des Aufbaus

5.2.1 Grundlegende Theorie der Auswertung einer Messung

Wenn ein Körper über einen praktisch wärmekapazitätslosen Wärmewiderstand abkühlt oder Wärme aufnimmt, kann über die Kenntnis der Temperaturdifferenz über den Wärmewiderstand hinweg und die Größe des Widerstandes der Wärmestrom bestimmt werden, den der Körper aufnimmt bzw. abgibt.

$$q_{Probe} = \frac{\Delta T_{Probe}}{R_{th,Probe}} \quad \text{mit} \quad R_{th,Probe} = \frac{1}{(kA)_{Probe}} \quad (5-1)$$

q_{Probe} : Wärmestrom in die Probe, ΔT_{Probe} : Temperaturdifferenz über den Wärmewiderstand, $R_{th,Probe}$: Wärmewiderstand der Wärmedämmung, k : Wärmedurchgangskoeffizient, A : Durchtrittsfläche.

Für konstanten Druck ergibt sich somit mit der Temperaturänderung der Probe $\frac{dT_{Probe}}{dt}$:

$$q = \frac{\Delta T_{Probe}}{R_{th,Probe}} = (kA)_{Probe} \cdot \Delta T_{Probe} = C_{p,Probe} \cdot \frac{dT_{Probe}}{dt} \quad (5-2)$$

Da der Wärmedurchgangswiderstand $R_{th,Probe}$ nicht direkt gemessen werden kann, wird dies über die Messung der Referenzprobe indirekt getan. Da dabei die Wärmekapazität $C_{p,Ref}$ bekannt ist, kann über Gleichung (5-2) der Wärmewiderstand $R_{th,Referenz}$ der Wärmedämmung bestimmt werden:

$$R_{th,Referenz} = \frac{1}{(kA)_{Referenz}} = \frac{\Delta T_{Referenz}}{C_{p,Referenz} \cdot \frac{dT_{Referenz}}{dt}} \quad (5-3)$$

Um zu berücksichtigen, dass die beiden Wärmedämmungen nicht exakt gleich sind, wird über eine Kalibrierung, bei der sowohl auf der Referenz als auch der Probenseite identische Proben vermessen werden, das Verhältnis der Wärmedurchgangswiderstände der beiden Wärmedämmungen bestimmt:

$$\kappa = \frac{R_{th,Referenz}}{R_{th,Probe}} = \frac{(kA)_{Probe}}{(kA)_{Referenz}} \quad (5-4)$$

Bei unseren Messaufbauten liegt κ über dem gesamten Temperaturbereich bei etwa $1 \pm 2 \%$.

Setzt man nun Gleichung (5-3) und (5-4) in Gleichung (5-2) ein und löst nach $C_{p,Probe}$ auf, ergibt sich:

$$C_{p,Probe} = \frac{C_{p,Referenz} \cdot \kappa \cdot \Delta T_{Probe} \cdot \frac{dT_{Referenz}}{dt}}{\Delta T_{Referenz} \cdot \frac{dT_{Probe}}{dt}} \quad (5-5)$$

Wertet man diese Gleichung nun bei gleichen Temperaturen der Probe und Referenz aus, so werden etwaige Temperaturabhängigkeiten des Wärmewiderstands der Wärmedämmung und Übergangswiderstände zur Umgebung berücksichtigt. Somit erhält man, da die Umgebungstemperatur T_U während der Messung konstant ist:

$$C_{p,Probe}(T) = \frac{C_{p,Referenz}(T) \cdot \kappa(T) \cdot (T - T_U) \cdot \frac{dT_{Referenz}}{dt}}{(T - T_U) \cdot \frac{dT_{Probe}}{dt}} = \frac{C_{p,Referenz}(T) \cdot \kappa(T) \cdot \frac{dT_{Referenz}}{dt}}{\frac{dT_{Probe}}{dt}} \quad (5-6)$$

Allerdings gilt diese Gleichung nur unter der Voraussetzung, dass sowohl die Probe als auch die Referenz über den ganzen Probenbehälter hinweg isotherm ist.

5.2.2 Auswertung von Heiz- bzw. Kühlmessungen ohne Unterkühlung

Betrachtet man ein Material, das keine Unterkühlung zeigt, so sind Aufheiz- und Abkühlmessung gleichermaßen auszuwerten. Die Methode soll hier exemplarisch an der Abkühlkurve demonstriert werden.

Aus (5-6) folgt für spezifische Wärmekapazität der Probe:

$$c_{p,Probe}(T) = \frac{1}{m_{Probe}} \cdot \left(\frac{(m_{Ref} \cdot c_{p,Ref}(T) + m_{Behälter}^{Ref} \cdot c_{p,Behälter}^{Ref}) \cdot \kappa(T) \cdot \frac{dT_{Ref}}{dt}}{\frac{dT_{Probe}}{dt}} - m_{Behälter}^{Probe} \cdot c_{p,Behälter}^{Probe} \right) \quad (5-7)$$

Die Messwerte liegen als Matrix in der Form $(T_i; t_i)$ vor und werden durch geeignete Glättung und anschließenden Fitten in die Form einer Funktion $T(t)$ gebracht. Durch Differenzieren dieser Funktion lässt sich die Temperaturänderung $\frac{dT}{dt}$ von Probe und Referenz bestimmen.

Die hier vorgenommene Inversion der Messkurve von einer zeitabhängigen in eine temperaturabhängige Funktion setzt voraus, dass eine sehr stabile Umgebungstemperatur vorhanden ist. Dies ist deshalb zu beachten, da der Wärmestrom von der Temperaturdifferenz von Probe zur Umgebung abhängt und zusätzlich von Übergangswiderständen und Wärmeleitfähigkeiten, die ihrerseits von der Temperatur abhängen, bestimmt wird. Durch das Konstanthalten der Umgebungstemperatur und der temperaturabhängigen Bestimmung des Wärmeverlustes wird beiden Abhängigkeiten Rechnung getragen.

Die Kalibrierung berücksichtigt statische Abweichungen wie z. B. kleine Unterschiede bei der Probenisolierung oder eventuelle Temperaturgradienten in der Messkiste und damit unterschiedliche Differenztemperatur der Probe bzw. Referenz zur Umgebung.

Der direkte Vergleich von Referenz und Probe während einer Messung berücksichtigt zumindest zum Teil den Einfluss der Wärmekapazität der Wärmedämmung, da die Temperaturgradienten in der Dämmung bei gleicher Umgebungs- und Proben- bzw. Referenztemperatur ähnlich sind.

Aus der so gewonnenen c_p -Kurve kann der Temperaturverlauf der Enthalpie durch Integration errechnet werden:

$$\Delta H(T) = \int_{T_0}^T c_p(\tau) d\tau \quad (5-8)$$

5.2.3 Auswertung von Kühlmessungen mit Unterkühlung

Zeigt eine Probe Unterkühlung, so kann die oben beschriebene Methode nicht angewandt werden, da die Steigung der Funktion $T(t)$ nicht eindeutig einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden kann. Zudem befindet sich die Probe während der Unterkühlung nicht im thermischen Gleichgewicht, weshalb eine Auswertung nicht zu Gleichgewichtswerten führt. Allerdings können aus solch einer Messung wertvolle Informationen über das Verhalten des Materials während des Abkühlens gewonnen werden. Aufgrund der relativ großen Probenmenge können durch direktes Ablesen des Wertes der Unterkühlung aus mehreren Messungen ein Richtwert für die in der Anwendung auftretende Unterkühlung gewonnen werden. Ferner kann aus der Messung die spezifische Wärmekapazität der unterkühlten Phase bestimmt werden, die bei einer Berücksichtigung der Unterkühlung in einer Simulation von Bedeutung ist. Auch kann durch deren Kenntnis der Anteil des sich bei der Erwärmung beim Kristallisationsstart verfestigenden PCMs berechnet werden.

Die Messdaten werden im Falle einer Unterkühlung stückweise ausgewertet.

Außerhalb des Schmelzbereiches lassen sich die spezifischen Wärmekapazitäten weiterhin nach obiger Weise auswerten. Die im Phasenübergang frei werdende Enthalpie kann über einen anderen Ansatz berechnet werden. In Abbildung 5-4 ist diese Methode illustriert.

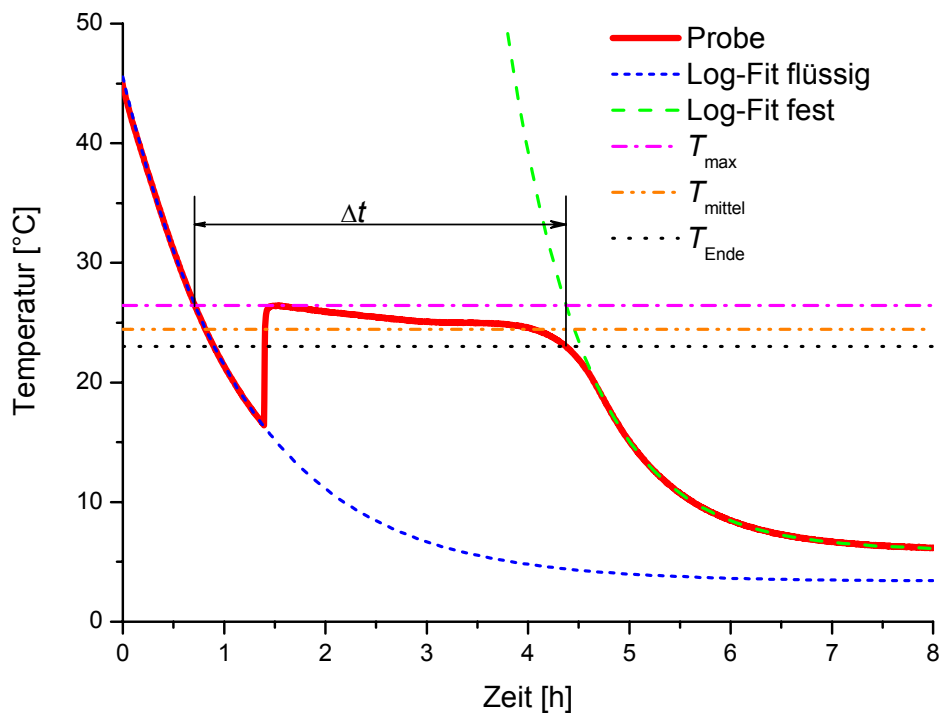


Abbildung 5-4: Beispielhafte Kühlmessung nach der T-History-Methode mit Unterkühlung der Probe. Es sind für die Auswertung wichtige Fittfunktionen und Temperaturen eingetragen.

Die einzelnen Schritte der Auswertung sind:

1. In den Bereichen, in denen nur eine Phase vorliegt, wird die Messkurve durch je eine Exponentialfunktion angenähert, denn es gilt hier näherungsweise das Newtonsche Abkühlungsgesetz bzw. dessen Lösung:

$$T(t) = [T_{Start} - T_0] \cdot e^{-at} + T_0 \quad (5-9)$$

Dies ist nötig, um die Kurven in den Bereich des Phasenübergangs hinein extrapolieren zu können.

2. Die Phasenübergangstemperatur wird mit der Maximaltemperatur des Plateaus T_{max} gleichgesetzt. Das ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Probe nicht zu sehr unter die Phasenübergangstemperatur abgekühlt ist. Ist dies der Fall, reicht die Phasenübergangsenthalpie möglicherweise nicht mehr aus, um die Probe wieder auf die Übergangstemperatur zu erwärmen. Zu erkennen ist eine solche Messung an dem fehlenden Plateau in der Abkühlkurve. In der Auswertung führt dies dazu, dass die Umwandlungstemperatur zu niedrig bestimmt werden würde. Eine solche Messung kann auch mit dieser Methode nicht zuverlässig ausgewertet werden.
3. Im Intervall Δt zwischen den Schnittpunkten der Geraden bei T_{max} und den beiden Exponentialfunktionen wird das arithmetische Mittel der Temperatur T_{mittel} bestimmt, was durch die konstante Umgebungstemperatur und die gleich bleibende Scannrate der Datenpunkte in der Auswertung einer Mittelung des Wärmestroms in diesem Bereich entspricht.
4. Die Übergangsenthalpie kann dann berechnet werden mit

$$\Delta H = q(T_{mittel}) \cdot \Delta t \quad (5-10)$$

wobei der Wärmestrom q nach Gleichung (5-2) aus der Referenzmessung bestimmt wird.

Um nun daraus eine genäherte Enthalpiefunktion zu erhalten, wurde in dieser Arbeit folgendes Verfahren entwickelt. Die Übergangsenthalpie wird dem Temperaturintervall zwischen T_{max} und der Temperatur T_{Ende} der Probe am Ende des Intervalls Δt zugeordnet. Die spezifische Wärme des festen PCMs wird bis zur Temperatur T_{Ende} extrapoliert. Daraus ergibt sich ein Verlauf der Enthalpie wie er in Abbildung 5-5 dargestellt ist.

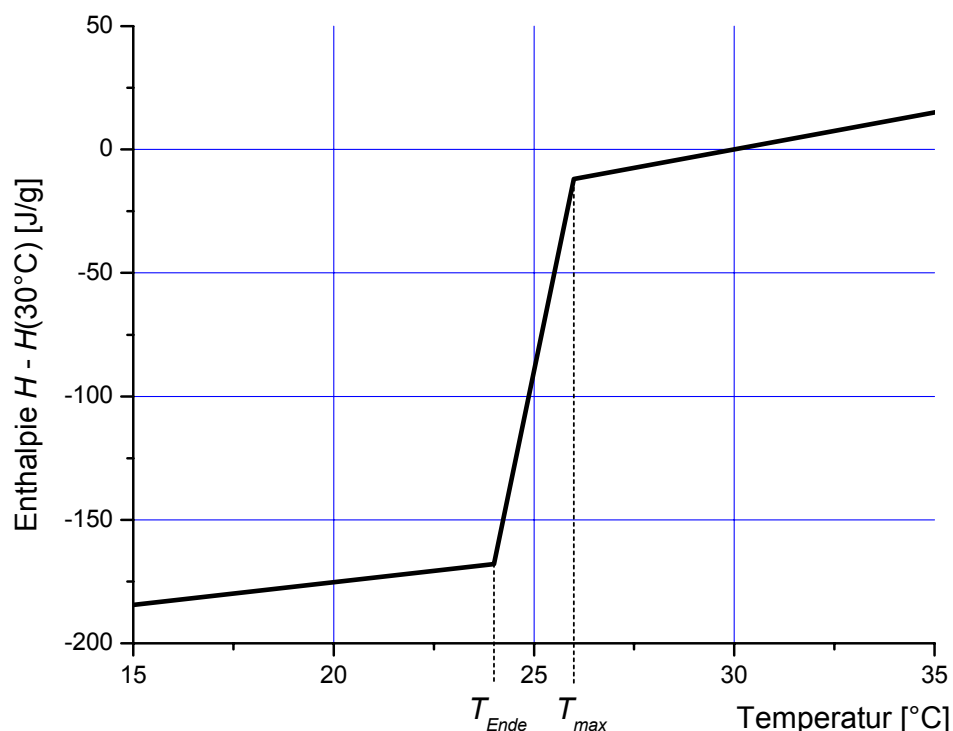


Abbildung 5-5: Schematischer Enthalpieverlauf, wie er aus der Auswertung einer Messung mit Unterkühlung gewonnen wird.

Aus diesem eckigen Kurvenverlauf ist deutlich zu erkennen, dass es sich dabei nicht um einen real vermessenen handelt, sondern um einen genäherten Verlauf handelt.

5.2.4 Überprüfung des Messaufbaus

Wenn nun Temperaturgradienten in der Probe bzw. Referenz auftreten, ist Gleichung (5-6) nicht mehr richtig. Weisen Probe und Referenz die gleiche Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche während der Messung auf, wird der Wärmestrom trotzdem richtig berechnet, solange die ganze Referenzprobe, die eine fast konstante spezifische Wärme aufweisen sollte, komplett die Temperaturänderung $\frac{dT_{\text{Referenz}}}{dt}$ durchführt. Unterscheiden sich die Temperaturverteilung auf der Oberfläche von Probe und Referenz, so gibt es keine definierte Temperatur der Probe/Referenz mehr, sondern bestenfalls eine mittlere Temperatur dieser und wenn die Temperatur der Oberfläche des Probenbehälters keine konstante Temperatur aufweist, ergibt sich eine orts- (ist wegen der nicht voll symmetrischen Probenform auch im isothermen Fall so) und zugleich oberflächentemperaturabhängigen Wärmestrom. Somit werden der Wärmestrom und damit die Enthalpieänderung falsch berechnet. Dies ist z. B. der Fall, wenn im Inhalt einer der beiden Behälter Konvektion auftritt und dieser somit fast isotherm ist, in dem andern aber aufgrund geringer Wärmeleitfähigkeit die Probe/Referenz an den Röhrchenenden schneller abkühlt als in der Mitte. Aus diesem Grund können bei der hier verwendeten Anordnung erhebliche Differenzen in der Enthalpie zwischen einer Heiz- und Kühlmessung zustande kommen (Abbildung 5-6).

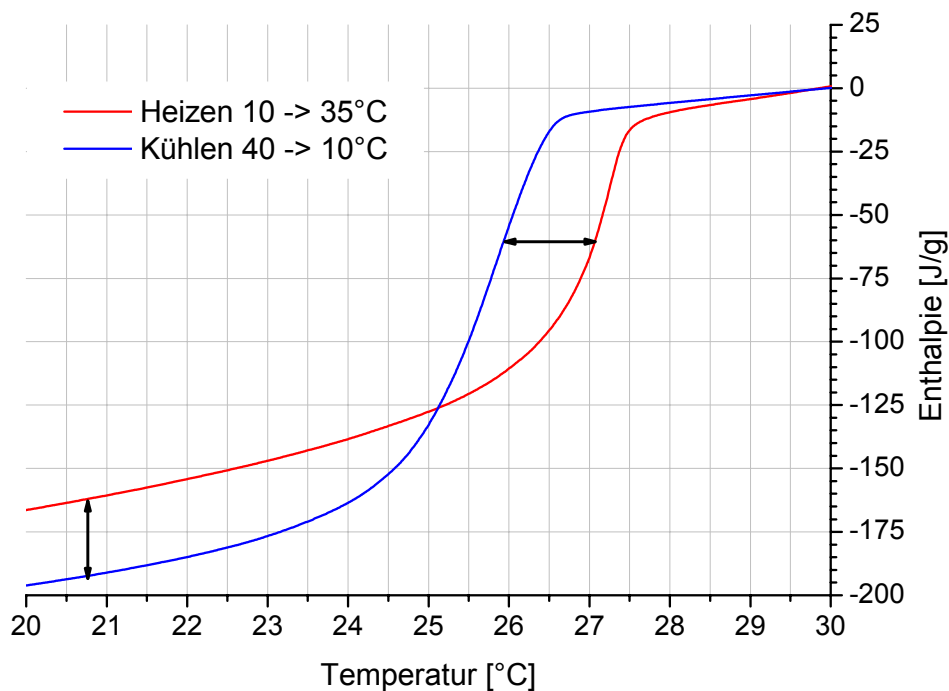


Abbildung 5-6: Ergebnis einer T-History-Messung an einer reinen RT 27-Probe und Wasser als Referenzmaterial. Bei beiden Materialien wurde die Konvektion nicht unterdrückt. Man kann sowohl einen Unterschied in der Enthalpiemessung (senkrechter Pfeil) als auch eine Temperaturverschiebung (waagrechter Pfeil) zwischen Heizen und Kühlen erkennen.

Nicht nur aufgrund der durch sie bedingten unterschiedlichen Oberflächentemperaturen bereiten Temperaturgradienten in der Probe Schwierigkeiten. Bei der Messung in Abbildung 5-6 wurde die Temperatur der Probe auf halber Höhe und außen auf dem Röhrchen gemessen. Durch die Temperaturgradienten sowohl in radialer als auch axialer Richtung im Röhrchen kommt es zu einer falschen Temperaturzuordnung der gemessenen Enthalpieänderung. Dies ist durch die Verschiebung der Kurven entlang der Temperaturachse zu erkennen.

Die unterschiedlichen Temperaturgradienten in der Probe und Referenz bewirken unterschiedlichen Oberflächentemperaturen, weshalb es zu Fehlern in der Enthalpiebestimmung kommt und damit zu Differenzen zwischen Heizen und Kühlen.

Um zu überprüfen, inwieweit diese Effekte von der Probengeometrie abhängen, wurde eine Messung mit einer planaren, hochkant stehenden Probe mit den Dimensionen 8 cm x 8 cm x 0,6 cm durchgeführt. Diese Probengeometrie lässt bedeutend kleinere Temperaturgradienten senkrecht zur Plattenebene erwarten. Diese Temperaturgradienten sollten zwar absolut relativ gering sein und deshalb bei der Temperaturzuordnung kaum eine Rolle spielen, durch die größeren Randbereiche und die starke Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperaturdifferenz über die Wärmedämmung hinweg aber bei der Wärmestrombestimmung deutlichere Fehler hervorrufen. Dies ist aber nur der Fall, wenn Unterschiede in diesen planaren Temperaturgradienten zwischen Referenz- und Probenseite auftreten.

Die Temperatur wurde in der Mitte der Platte auf der Oberfläche des Probenbehälters gemessen. Dabei ergab sich das in Abbildung 5-7 dargestellte Ergebnis.

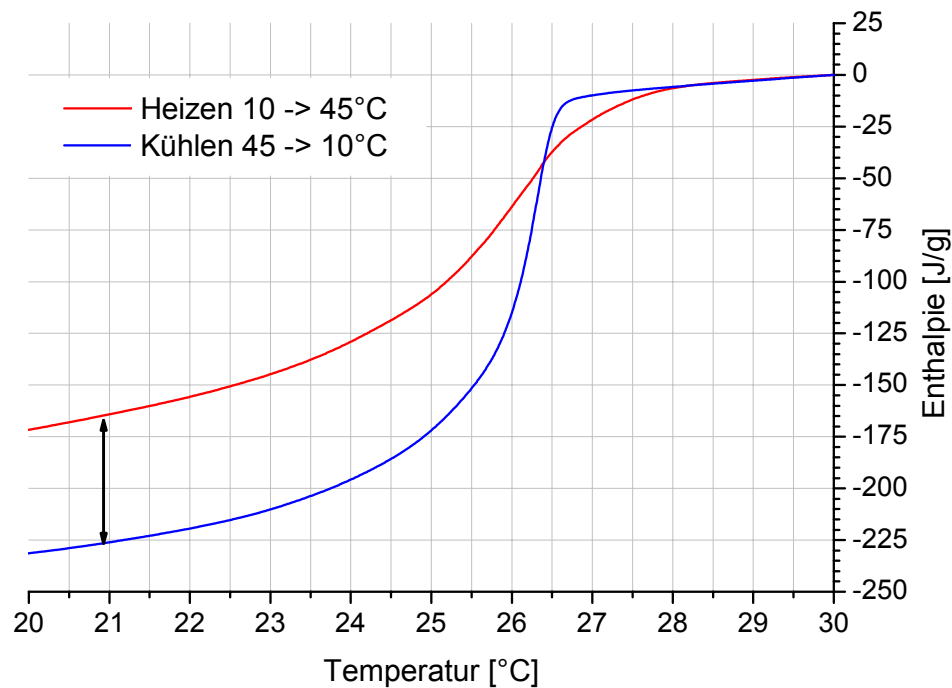


Abbildung 5-7: Ergebnis einer T-History-Messung an einer deutlich dünneren, planaren Probe RT 27. Die Behälter standen aufrecht und wiederum wurde die Konvektion nicht unterdrückt.

Bei dieser Messung standen die Probenbehälter aufrecht und die Konvektion wurde nicht unterdrückt. Durch die bei dieser Probengeometrie deutlich größeren und schneller abkühlenden Randbereichsanteile sind die Fehler in der Enthalpieberechnung größer als bei den Röhren. Die Fehler bei der Temperaturzuordnung werden durch den geringeren Temperaturgradienten im Probenvolumen geringer. Dies deckt sich mit den Erwartungen.

Um die Enthalpieberechnung zu verbessern, wurde wiederum eine Messung mit den Röhren durchgeführt. Dabei wurden die Viskosität der Probe und Referenz durch Zugabe eines Verdickungsmittels erhöht, um Konvektion zu verhindern. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-8 dargestellt.

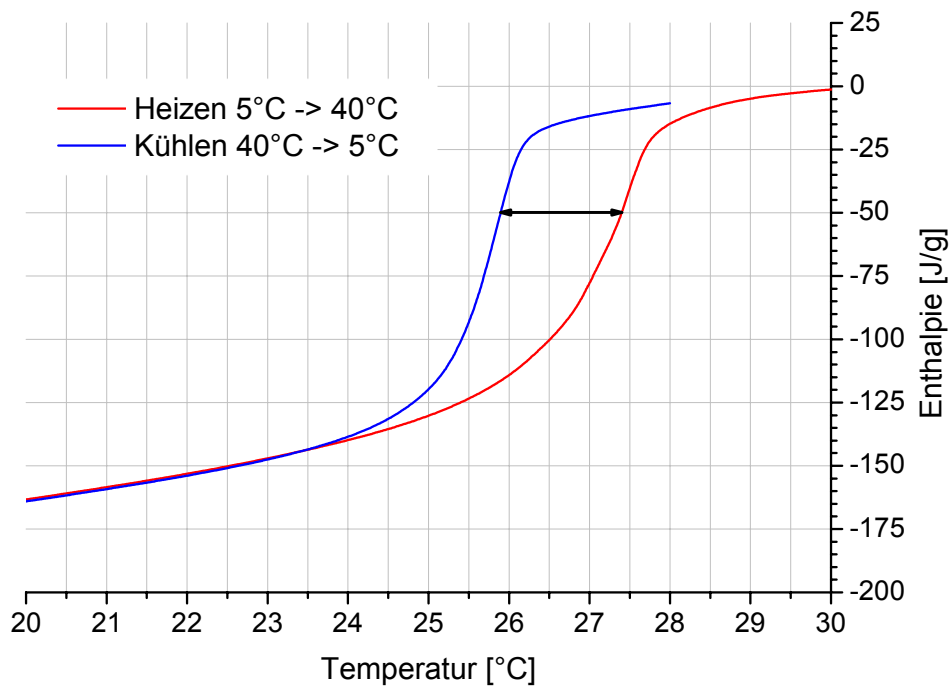


Abbildung 5-8: Ergebnis einer T-History-Messung an einer reinen RT 27-Probe und Wasser als Referenzmaterial. Bei beiden Materialien wurde die Konvektion durch Zugabe eines Verdickungsmittels unterdrückt.

Da Probe- und Referenzmaterial Wärmeleitfähigkeiten in derselben Größenordnung aufweisen, sind bei unterdrückter Konvektion die Temperaturverteilungen auf der Oberfläche der beiden Probenbehälter während der Messung annähernd gleich. Deshalb wird die Enthalpiedifferenz hier richtig berechnet. Allerdings sind die Temperaturgradienten in radialer Richtung innerhalb der Probe durch die fehlende Konvektion größer als mit Konvektion, weshalb die Temperaturzuordnung verschlechtert wird.

Als Zusammenfassung dieser Ergebnisse ergibt sich, dass man möglichst dünne planare Probenbehälter verwenden sollte, um die Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu verringern. Zudem sollte Konvektion innerhalb der Behälter verhindert oder deren Auswirkung verringert werden. Dazu wäre es vorteilhaft, wenn die Probenbehälter liegen, da dann die Höhe, über die Konvektion stattfinden kann, signifikant reduziert wird und die durch sie hervorgerufene Verringerung der Temperaturgradienten deshalb kaum mehr eine Rolle spielt. Eine Erhöhung der Viskosität der Probe ist bei vielen PCMs problematisch und kann durch eine Veränderung der Probe falsche Ergebnisse hervorrufen.

Zudem wäre es gut, die verbleibenden Temperaturgradienten an der Oberfläche der Proben zu verringern, die durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Probe und Referenz zustande kommen. Dazu ist ein Probenbehälter mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit und ausreichender Dicke notwendig. Da allerdings viele PCMs gegenüber Metallen wie Aluminium oder Kupfer korrosiv wirken, ist ein Behälter mit hoher Wärmeleitfähigkeit nur sehr kostenintensiv herzustellen (z. B. vergoldeter Kupferbehälter).

5.2.5 Weiterentwickelter Probenbehälter und Isolation

Aus den oben diskutierten Problemen und Untersuchungen lässt sich eine neue Probengeometrie ableiten. Um die Auswirkungen der Konvektion ohne Verdickung und damit Veränderung der Probe zu minimieren, sollte die Probe eine möglichst geringe Höhe aufweisen, über die Konvektion überhaupt erst auftreten kann. Zudem sollte die Probe eine planare Geometrie haben, damit der Temperaturgradient in der Probe möglichst klein gehalten wird und aus Symmetriegründen rund sein. Als Einmal-Probenbehälter bieten sich Petrischalen an. Zum Verschließen muss jedoch ein Deckel exakt aufgeklebt werden. Die Petrischalen werden sowohl aus Glas oder Kunststoff (PS, Polystyrol) angeboten.

Um zusätzlich die Temperaturgradienten in radialer Richtung in den Petrischalen zu verbessern, wird eine dünne Kupferplatte (0,5 – 1 mm) unter der Petrischale angebracht. Dabei wird auf guten thermischen Kontakt zum Boden der Schale geachtet. Die Probe ist nach oben hin durch zwei durch den Deckel der Petrischale getrennte Luftschichten von der Wärmedämmung abgekoppelt. Die Unterseite der Probe hat dagegen einen guten thermischen Kontakt zur Kupferplatte und diese ist wiederum aufgrund ihres Gewichtes und dem der Petrischale samt Probe gut an die Wärmedämmung angekoppelt. Somit fließt der größte Teil der Wärme über die Kupferplatte zur Wärmedämmung und somit zur Umgebung. Deshalb und durch die Messung der Temperatur der Kupferplatte und der Verwendung dieser Temperatur zur Berechnung des Wärmestroms wird dessen Bestimmung verbessert. Zudem entspricht die Temperatur der Kupferplatte aufgrund der guten thermischen Ankopplung und ihrer hohen thermischen Leitfähigkeit einer gemittelten Oberflächentemperatur der Probe.

Die Auslegung der Wärmedämmungen ergibt ähnliche Dicken wie bei den Zentrifugieröhrchen.

Somit lässt dieser Aufbau eine bessere Wärmestrommessung und eine verbesserte Probentemperaturzuordnung erwarten.

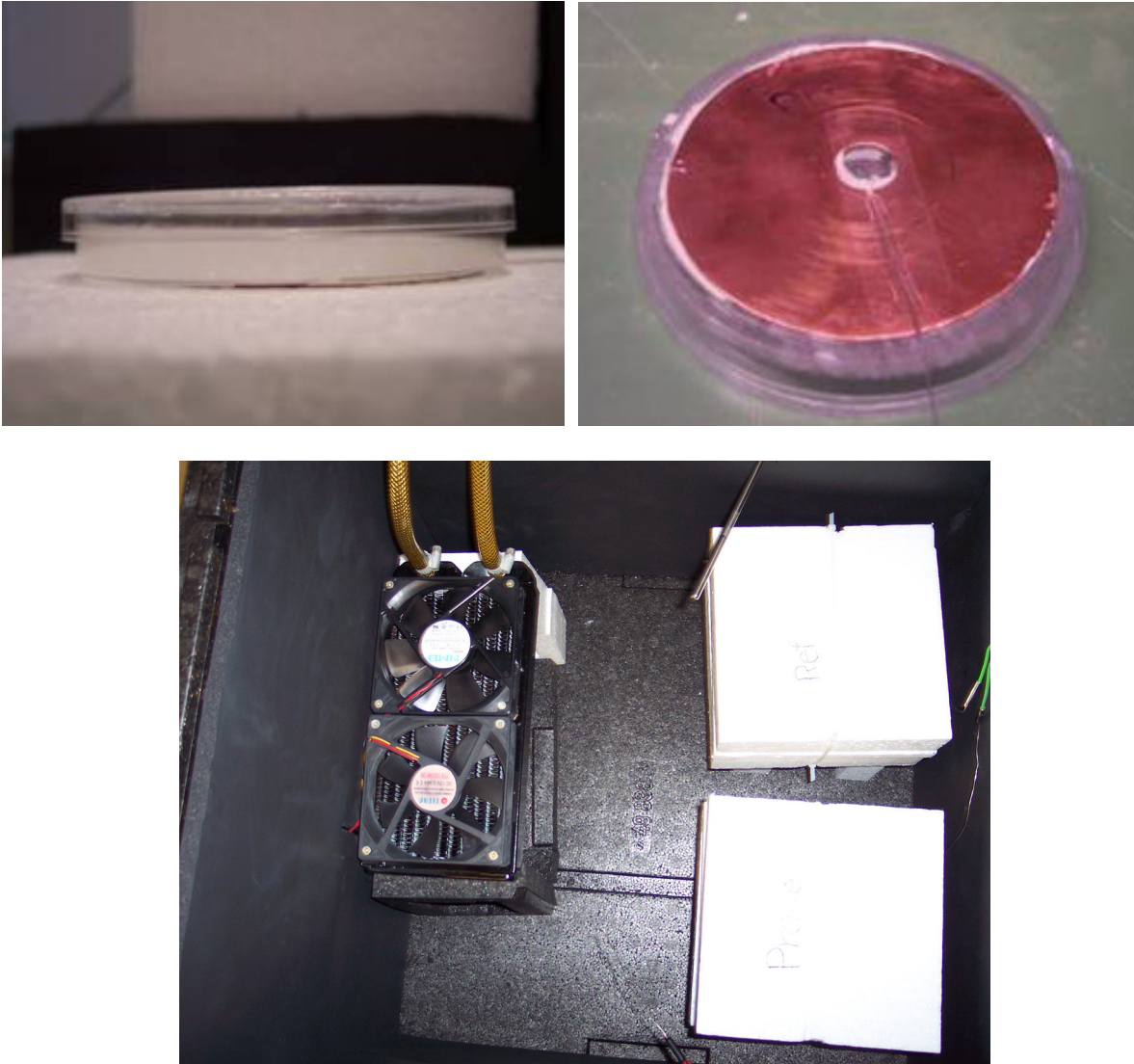


Abbildung 5-9: Bilder des neuen Messaufbaus. Oben links: Probenbehälter mit Probe (Höhe des Behälters 1,5 cm, \varnothing : ca. 9 cm); oben rechts: mit Wärmeleitpaste an den Probenbehälter kontaktierte Kupferscheibe; Unten: Anordnung der wärmegeämmten Proben- und Referenzbehälter in der temperierten Box. Die Ventilatoren haben einen Durchmesser von 120 mm.

Für typische PCMs wurden folgende Ungenauigkeiten für den neuen Aufbau abgeschätzt:

- Heizmessungen bzw. Kühlmessungen ohne Unterkühlung:
 - Phasenübergangsenthalpie: 10 %
 - Wärmekapazität im sensiblen Bereich: 30 %

- Kühlmessungen mit Unterkühlung:
 - Phasenübergangsenthalpie: 15 %
 - Wärmekapazität im sensiblen Bereich: 30 %

5.3 Messungen und Ergebnisse

Wasser

Da die Temperaturstabilität der verwendeten Materialien keine Messung an Indium (Schmelzpunkt etwa $156,6^{\circ}\text{C}$) zulassen, wurde ein anderes Material mit sehr genau bekannten Stoffeigenschaften und einer Schmelztemperatur im Einsatztemperaturbereich der Apparatur gesucht. Gallium (Schmelzpunkt etwa $29,9^{\circ}\text{C}$) würde sich anbieten, aufgrund des benötigten hohen Reinheitsgrades und der großen Probenmenge ist dieses Material allerdings sehr kostspielig. Zudem ist die Handhabung von Gallium (starke Adhäsion im flüssigen Zustand) schwierig. Als Alternative wurde Wasser verwendet, da hier die Stoffdaten sehr gut bekannt sind und es ausreichend rein sehr günstig zu bekommen ist. Da Eis keine definierte, kristalline Oberfläche besitzt (Erklärung für den geringen Reibungskoeffizienten des Eises, [15]), ist nicht mit sekundärer Keimbildung zu rechnen. Zudem ist die Handhabung einfach. Allerdings ist eine Vermessung von Wasser problematisch, da in der Umgebungsluft stets eine gewisse Menge Wasser vorhanden ist und dies bei Abkühlung unter den Taupunkt durch Kondensation große Energiemengen freisetzt, die die Wärmestrommessung beeinflussen kann. Deshalb mussten hier entsprechende Maßnahmen ergriffen werden, um diesen Effekt einzuschränken.

Da bei der Vermessung des Phasenübergangs von Wasser, Wasser als inertes Referenzmaterial nicht in Frage kommt, wurde Aluminiumoxidpulver (Al_2O_3) als Referenz verwendet. Für Aluminiumoxid ist die spezifische Wärmekapazität über der Temperatur sehr gut bekannt. Diese Werte wurden zusätzlich durch DSC-Messungen verifiziert.

Die Messung wurde zwischen $+10^{\circ}\text{C}$ und -10°C durchgeführt (Abbildung 5-10).

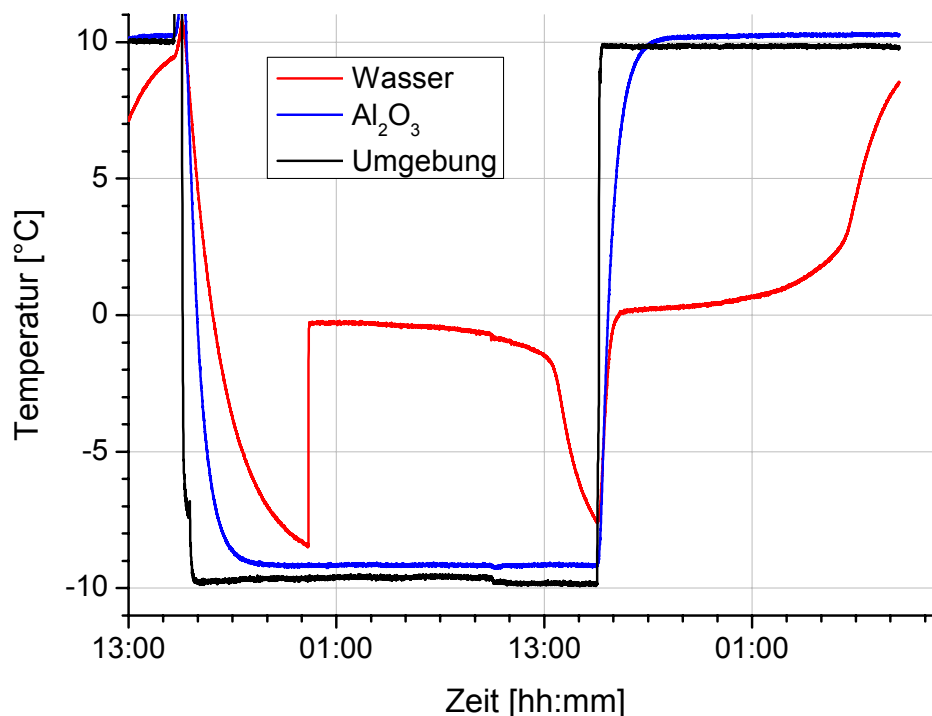


Abbildung 5-10: T-History-Messung an Wasser mit Aluminiumoxid als Referenzmaterial. Deutlich sichtbar ist die Unterkühlung des Wassers auf $-8,5^{\circ}\text{C}$.

Die beiden Thermoelemente für die Messung der Proben und Referenztemperatur sind gegenüber einem vom hessischen Eichamt kalibrierten Referenzthermometer (Pt100) auf eine Genauigkeit von $\pm 0,1\text{ K}$ kalibriert.

Das Thermoelement, das die Umgebungstemperatur misst, ist nicht auf die absolute Temperatur kalibriert, da es nur dazu dient, festzustellen, ob die Umgebungstemperatur in der Box während der Messung ausreichend konstant war, und ab welchem Zeitpunkt die gewünschte, konstante Umgebungstemperatur erreicht wurde, ab der mit der Auswertung der Messdaten begonnen werden kann. Für die Auswertung spielen nur die Referenz- und die Proben temperatur eine Rolle, die Umgebungstemperatur wird dabei nicht verwendet.

Bei dieser Messung wurde eine Unterkühlung dieser makroskopischen Wasserprobe (ca. 25 mg) auf $-8,5\text{ °C}$ beobachtet.

Das Ergebnis der Auswertung dieser Messung ist in Abbildung 5-11 dargestellt.

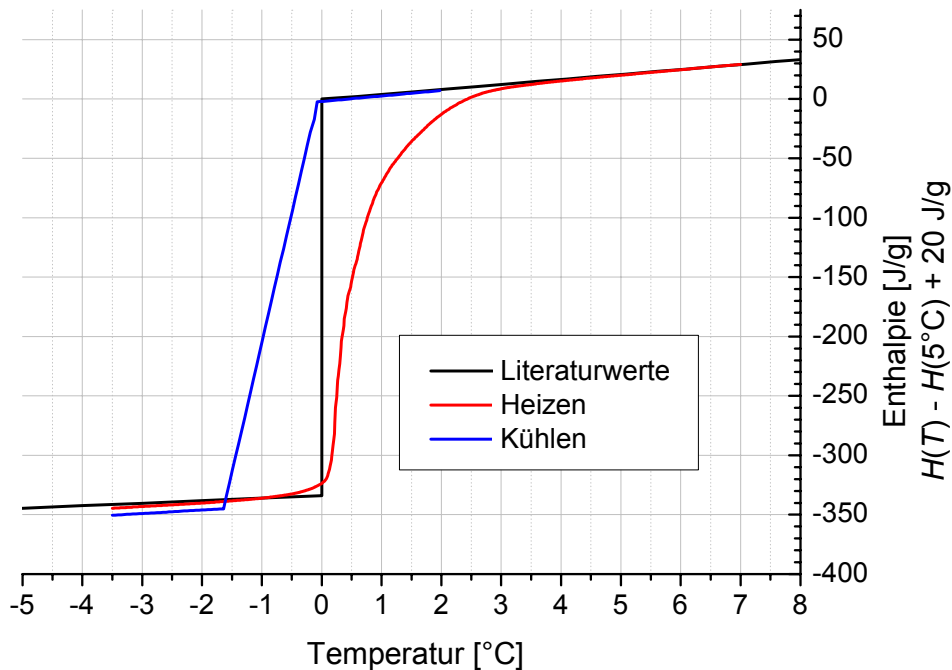


Abbildung 5-11: Vergleich der Ergebnisse der Messung an Wasser aus Abbildung 5-10 mit Literaturwerten [69].

Die Enthalpiedifferenz im Temperaturintervall von $-3,5\text{ °C}$ und $+5\text{ °C}$ wird im Vergleich zu den Literaturdaten beim Heizen auf ca. 1 %, beim Kühlen auf ca. 2 % übereinstimmend bestimmt.

Da Wasser eine sehr scharfe Übergangstemperatur von 0 °C besitzt, können folgende Aussagen über die Temperaturverschiebungen während der Messung getroffen werden.

- Der Beginn des Schmelzens bzw. des Kristallisierens wird auf $0,2\text{ K}$ genau bestimmt.
- Ca. 76 % der Übergangsenthalpie beim Schmelzen wird dem Temperaturintervall von 0 bis 1 °C zugeordnet.
- Das Schmelzen findet im Temperaturbereich zwischen 0 °C und $+3\text{ °C}$ statt.
- Der Temperaturbereich der Kristallisation wird auf das Temperaturintervall von $-0,1\text{ °C}$ und $-1,6\text{ °C}$ eingeschränkt.

Aufgrund des sehr scharfen Schmelzpunktes, einer sehr hohen Übergangsenthalpie und einer mit anderen üblichen PCMs vergleichbaren Wärmeleitfähigkeit von Wasser, ist das Verhältnis $\frac{\Delta H}{\lambda}$ am Schmelzpunkt extrem hoch. Deshalb sind die zu erwartenden Temperaturverschiebungen größer als bei PCMs, die einen verbreiterten Phasenübergang und vergleichbare Übergangsenthalpie zeigen (vgl. Kapitel 2.4.8). Somit sind die hier gemessenen Temperaturverschiebungen als Maximalwerte anzusehen.

Paraffin RT 27

Die Heizmessung wurde zwischen 15 °C und 35 °C (Abbildung 5-12), die Kühlmessung zwischen 35 °C und 10 °C (Abbildung 5-13) durchgeführt.

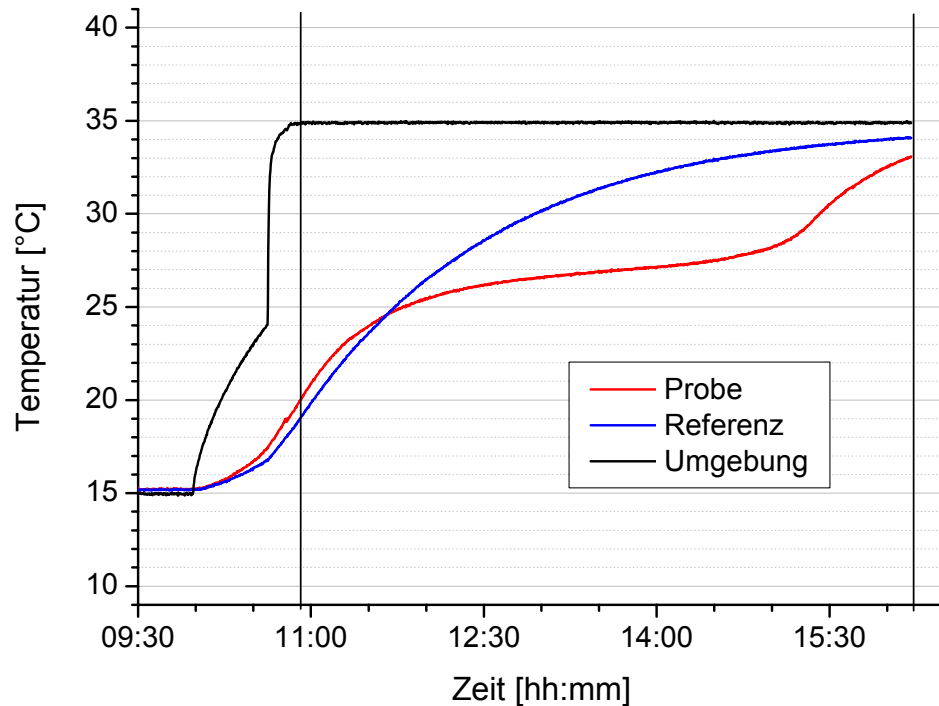


Abbildung 5-12: Heizmessung an RT 27 nach der T-History-Methode. Zwischen den vertikalen Strichen liegt der auswertbare Bereich der Messung.

Bei dieser Heizmessung wurde der Temperatursprung in der Umgebung der Probe von 15 °C auf 35 °C nicht optimal ausgeführt, d. h. das Thermostatbad wurde zu lange auf die neue Temperatur vorgeheizt, bevor es wieder an die Messapparatur angekoppelt wurde. Dies beeinträchtigt die Messung allerdings nur insoweit, dass der auswertbare Temperaturbereich geringer wird. Hier z. B. liegt der auswertbare Temperaturbereich zwischen 20 °C und 33 °C. Bei optimalem Temperatursprung würde er etwa bei ca. 17 °C beginnen.

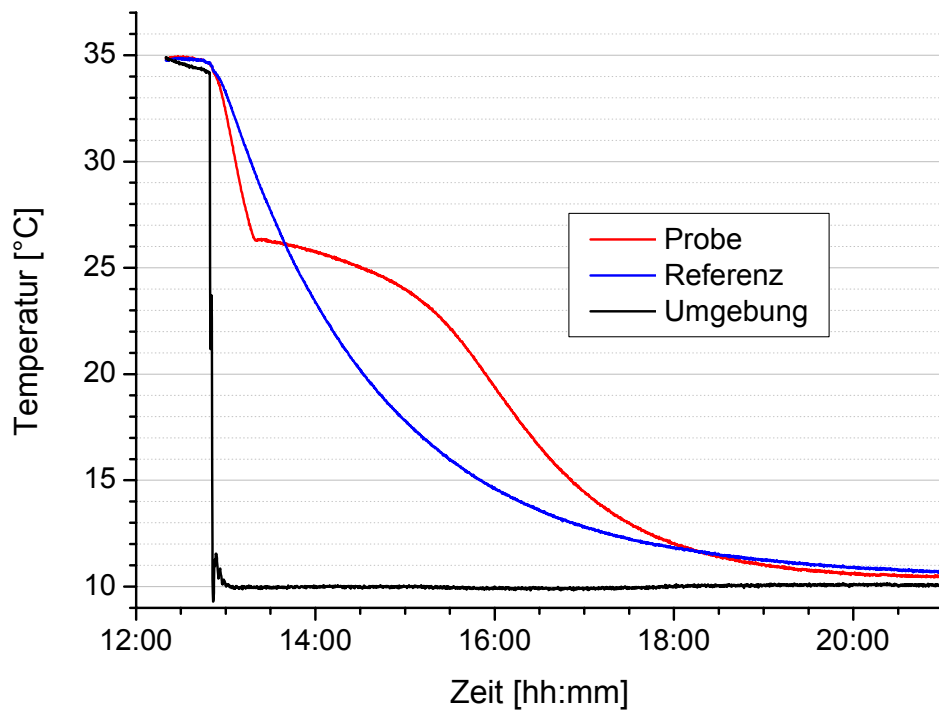


Abbildung 5-13: Kühlmessung an RT 27 nach der T-History-Methode.

Bei der Kühlmessung an diesem Paraffin ist keine Unterkühlung zu erkennen. Die Auswertung dieser beiden Messungen ist in Abbildung 5-14 dargestellt.

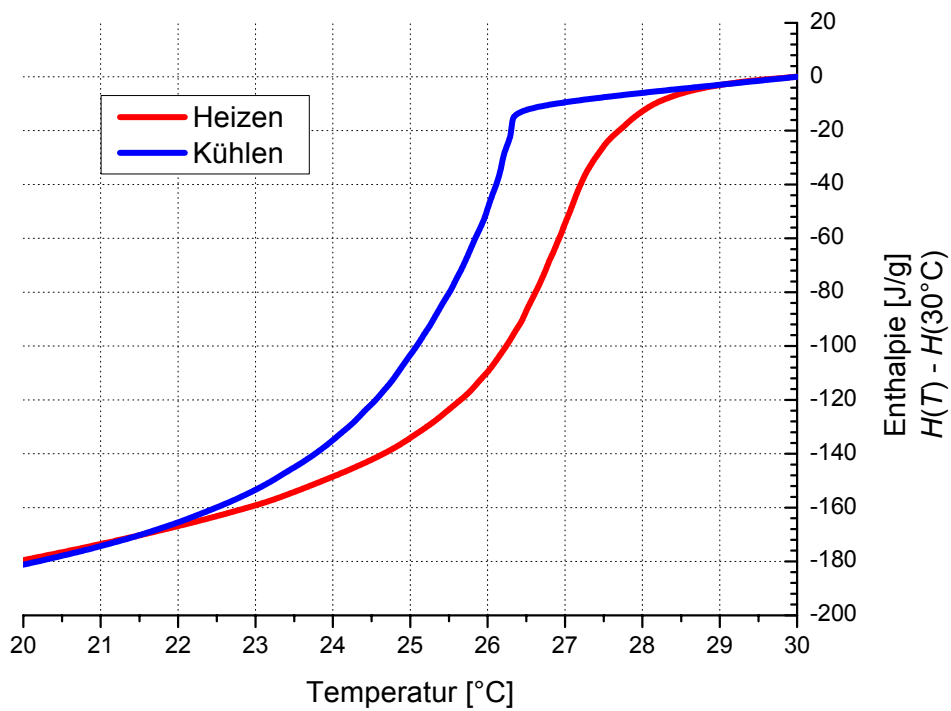


Abbildung 5-14: Mit der T-History-Methode an RT 27 gemessene Enthalpieverläufe.

Die beiden Enthalpiekurven sind um etwa 1 K gegeneinander verschoben. Somit treten Temperaturgradient von etwa 0,5 K während der einzelnen Messungen auf. Am Ende des Schmelzens treten in Folge ungleichmäßiger Probenverteilung im Behälter und Trägheiten der Apparatur etwas zu große Gradienten auf, die zu einer Verschmierung des Endes des Schmelzens führen.

Die Enthalpiedifferenz zwischen 20 °C und 30 °C stimmt im Heiz- und Kühlfall im Rahmen der Messgenauigkeit überein und beträgt 180 J/g. Die Überschneidung der Kurven bei etwa 21,5 °C kommt durch die geringfügig höher gemessene Enthalpiedifferenz beim Kühlen zustande.

Salzhydrat TH29

Als typisches Salzhydrat wurde das PCM TH29 von der Firma Dörken GmbH & Co. KG vermessen. Dieses Salzhydrat auf $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Basis enthält mindestens einen Keimbildner und zeigt leichte Separationserscheinungen aufgrund des semikongruenten Schmelzverhaltens von Kalziumchlorid Hexahydrat. Deshalb ist es schwierig, eine repräsentative Probe für eine DSC zu nehmen. Zusätzlich zeigt es Unterkühlung, die im DSC erheblicher Ausmaße annimmt, wodurch die Kristallisation und damit die Übergangsenthalpie beeinflusst werden kann. Deshalb ist es nicht möglich, dieses Material in einem normalen DSC (Probengröße typisch 10 bis 20 μl) zu vermessen.

Eine Messung nach der T-History-Methode ist in Abbildung 5-15 dargestellt.

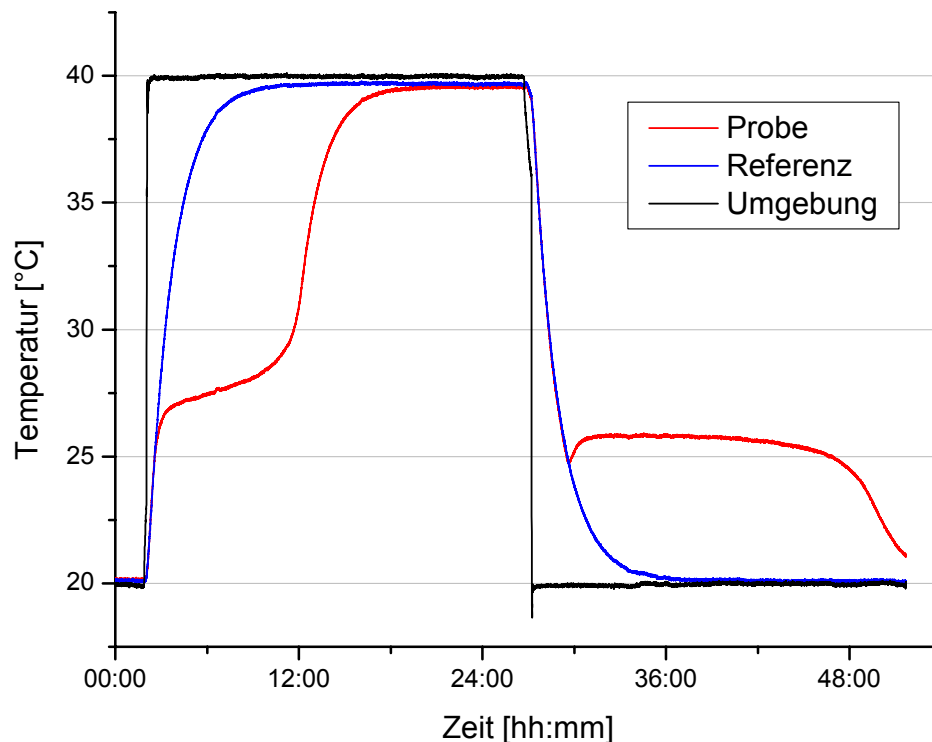


Abbildung 5-15: T-History-Messung am Salzhydrat TH29 der Firma Dörken GmbH & Co. KG.

Die Umgebungstemperatur lag bei dieser Messung bei 20 °C bzw. 40 °C. Es ist zu erkennen, dass das Material bei 27 °C – 28 °C schmilzt und der Hauptanteil bei ca. 25,7 °C kristallisiert. Auch eine Unterkühlung des Materials auf 24,7 °C ist zu sehen. Die Auswertung ergibt die Enthalpieverläufe, die in Abbildung 5-16 dargestellt sind.

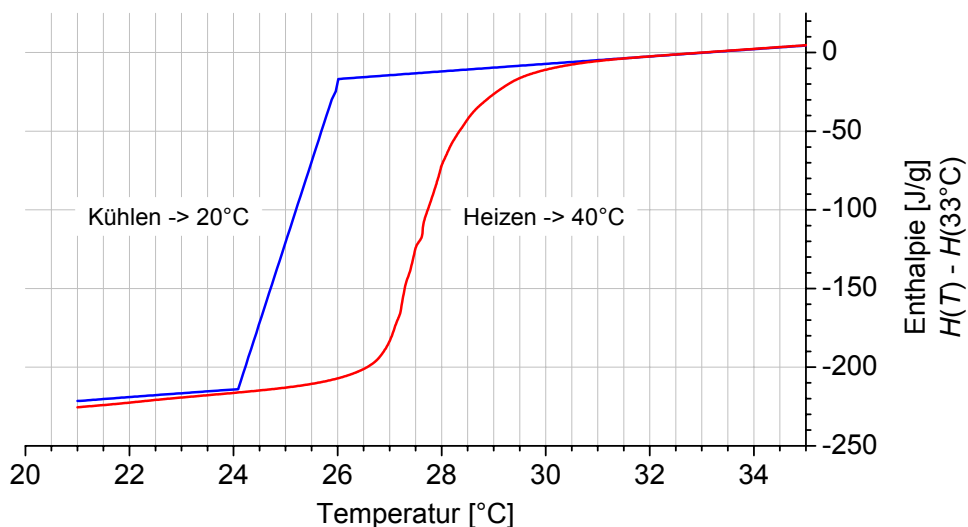


Abbildung 5-16: Gemessener Enthalpieverlauf beim Heizen (rot) und schematischer Enthalpieverlauf beim Kühlen (blau) von TH29.

Aus dieser Messung ist deutlich zu sehen, dass die Heiz- und Kühlkurven um ca. 2,5 K in der Temperatur gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung kann, wie man aus dem Vergleich mit den Messungen und den Eigenschaften von Paraffin sieht, nur zu einem kleinen Teil von Temperaturgradienten während der Messung im PCM verursacht werden. Ein großer Teil dieser Verschiebung ist real, d. h. das Material schmilzt bei einer signifikant höheren Temperatur als es kristallisiert. Der Hauptteil der Übergangsenthalpie wird beim Heizen zwischen 27 °C und 28,5 °C aufgenommen; beim Kristallisieren wird er erst bei ca. 25,5 °C - 25,8 °C (wie aus der Messung in Abbildung 5-15 zu sehen ist) frei.

Dieser Effekt, dass das Material bei signifikant tieferer Temperatur kristallisiert als es schmilzt, lässt sich durch die in Kapitel 2.4.6 dargestellte sekundäre Keimbildung während der Kristallisation erklären. Aufgrund der beobachteten starken Unterkühlungsneigung des reinen Kalziumchlorid Hexahydrates ist, solange bei der Kristallisation ein glatter Kristall entsteht und damit die Voraussetzung für die sekundäre Keimbildung erfüllt sind, mit einem starken Einfluss auf die Kristallisationstemperatur zu rechnen. Diese Erwartung wird durch das hier gezeigte Ergebnis bestätigt.

6 Vergleich der Ergebnisse der untersuchten Messmethoden

Wasser

Um die Messmethoden untereinander vergleichen zu können, wurde im DSC ebenfalls Wasser vermessen. Dazu wurden Scanning-Messungen mit Heizraten von + 0,5 K/min und + 2 K/min durchgeführt. Kühlmessungen können wegen der sehr hohen Unterkühlung (vgl. auch Abbildung 5-10) der sehr kleinen Wasserprobe (ca. 10 mg) in den DSC-Tiegeln nicht durchgeführt werden. Da durch die Umwälzthermostat-Kühlung unseres DSCs nur etwa - 25 °C erreicht werden, ist es bereits bei den Heizmessungen schwierig, das Wasser vor der Messung in den Tiegeln zum Kristallisieren zu bewegen. Für die Heizmessungen wurden die mit Wasser gefüllten, hermetisch verschlossenen DSC-Tiegel extern bei etwa - 30 °C über mehrere Stunden gelagert und mehrmals geschüttelt, um sicherzustellen, dass das Wasser kristallisiert ist.

Weiterhin wurde eine Stufenmessung mit 1 K-Stufen durchgeführt. Auch bei der Stufenmethode ist eine Messung aufgrund der hohen Unterkühlung im Kühlbetrieb nicht möglich. Scanning- und Stufen-Messungen wurden zusammen in Abbildung 6-1 dargestellt.

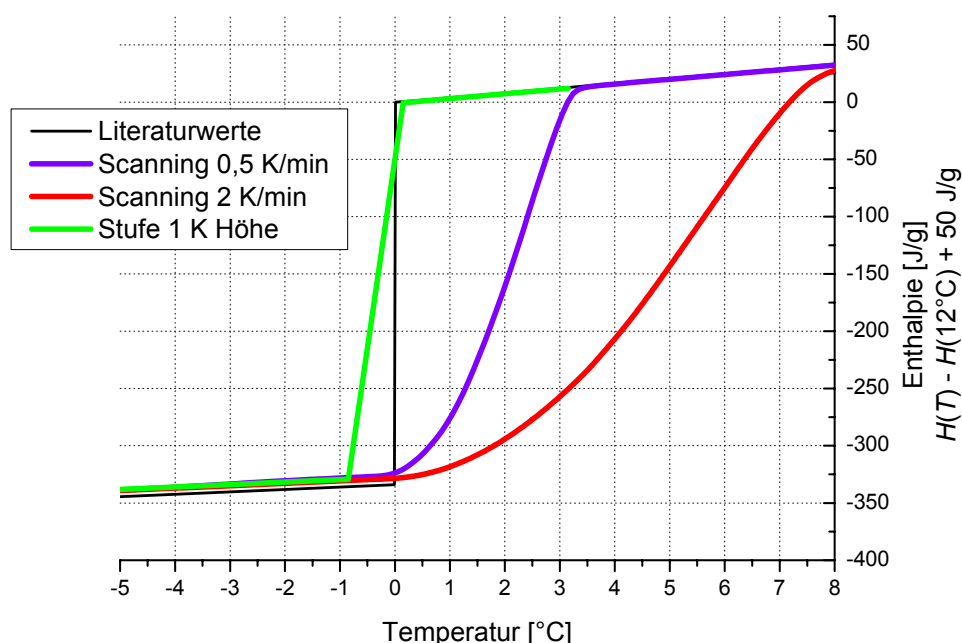


Abbildung 6-1: Vergleich der Ergebnisse der DSC-Messungen an Wasser mit der Stufenmethode und der Scanning-Messungen mit 0,5 K/min bzw. 2 K/min. Zum Vergleich sind zudem Literaturwerte dargestellt [69].

Es wird bei allen drei Messungen eine praktisch identische Übergangsenthalpie gemessen. Diese stimmt mit den Literaturwerten auf etwa 2 % überein.

Da Wasser bei 0°C einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt und das verwendete Wasser hoch rein ist, können Temperaturfehler bei der Temperaturzuordnung der Enthalpieänderungen gut untersucht werden. Bei den Scanning-Messungen zeigen sich erhebliche Temperaturverschiebungen zu höheren Temperaturen. Bei einer Heizrate von 2 K/min zeigt sich eine maximale Verschiebung von 8 K. Bei 0,5 K/min beträgt sie noch 3 K. Bei der Stufenmessung beträgt die Temperaturgenauigkeit, wie aus der Stufenhöhe zu erwarten, etwa $\pm 1 \text{ K}$. Hier wird die Temperatur des Phasenübergangs auf das Intervall $-0,8^\circ\text{C}$ bis $+0,2^\circ\text{C}$ eingegrenzt. Bei diesem Vergleich zeigt sich deutlich der Vorteil der Stufenmethode gegenüber den Scanning-Messungen.

Da allerdings bei vielen PCM-Materialien keine repräsentativen Proben in der nötigen Größe genommen werden können, ist diese Methode nur für Ausnahmefälle, wie z. B. Paraffine und nicht unterkühlende Reinstoffe geeignet. Für alle anderen Materialien ist das Standard-DSC nicht geeignet.

Das Ergebnis der Stufenmethode mit dem DSC ist noch einmal in Abbildung 6-2 zusammen mit den Ergebnissen der T-History-Methode und Literaturwerten aufgetragen.

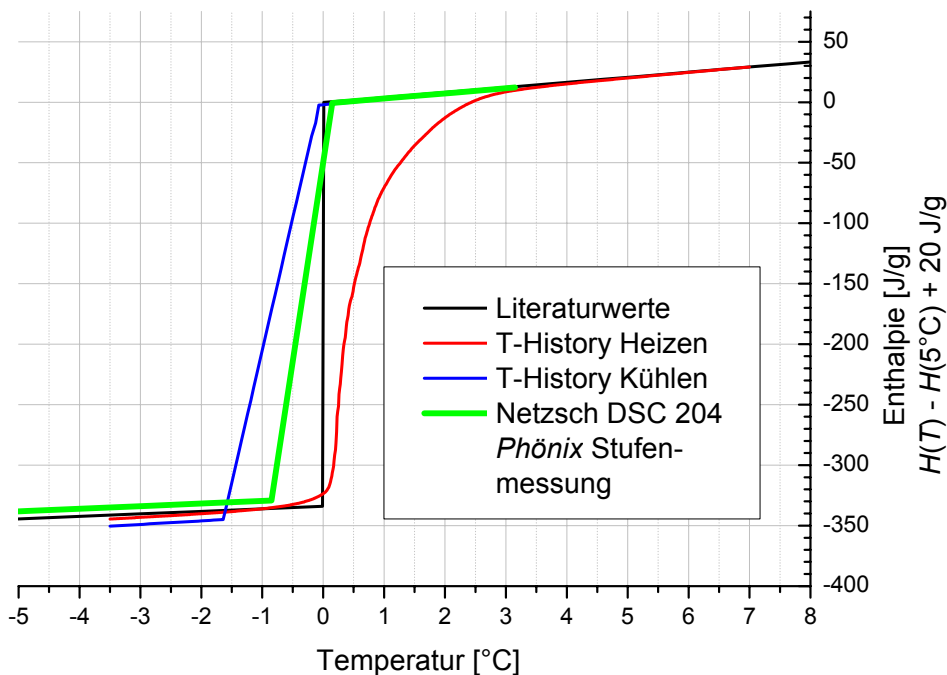


Abbildung 6-2: Vergleich der Ergebnisse der Messungen an Wasser mit der Stufenmethode im DSC und der T-History-Methode. Zum Vergleich sind zudem Literaturwerte dargestellt [69].

Die Enthalpiedifferenz über den Phasenübergang hinweg wird bei der T-History-Methode mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ im Vergleich zu den Literaturwerten wiedergegeben. Die Temperaturgenauigkeit der T-History-Methode ist in dieser Messung an Wasser etwa $\pm 1,5$ K. Da es sich bei Wasser allerdings um ein Material mit einem sehr scharfen Phasenübergang, hoher Übergangsenthalpie und geringer Wärmeleitfähigkeit handelt, ist dieser Wert als maximale Temperaturgenauigkeit anzusehen (vgl. Kapitel 2.4.8). Bei typischen PCMs sollte die Temperaturgenauigkeit geringer sein. Dies bestätigt sich bei den Messungen am Salzhydrat TH29 und am Paraffin RT 27, die typische PCMs darstellen. Die mit dieser Methode erreichte Temperaturgenauigkeit ist besser als bei den Scanning-Messungen im DSC. Zusätzlich können hier Messungen im Kühlbetrieb durchgeführt werden.

Paraffin RT 27

Da sowohl das DSC-Verfahren als auch die T-History-Methode für Paraffine geeignet ist, können die verschiedenen Messungen miteinander verglichen werden. In Abbildung 6-3 sind wiederum die Ergebnisse der Scanning-Messungen und der Stufen-Messungen dargestellt.

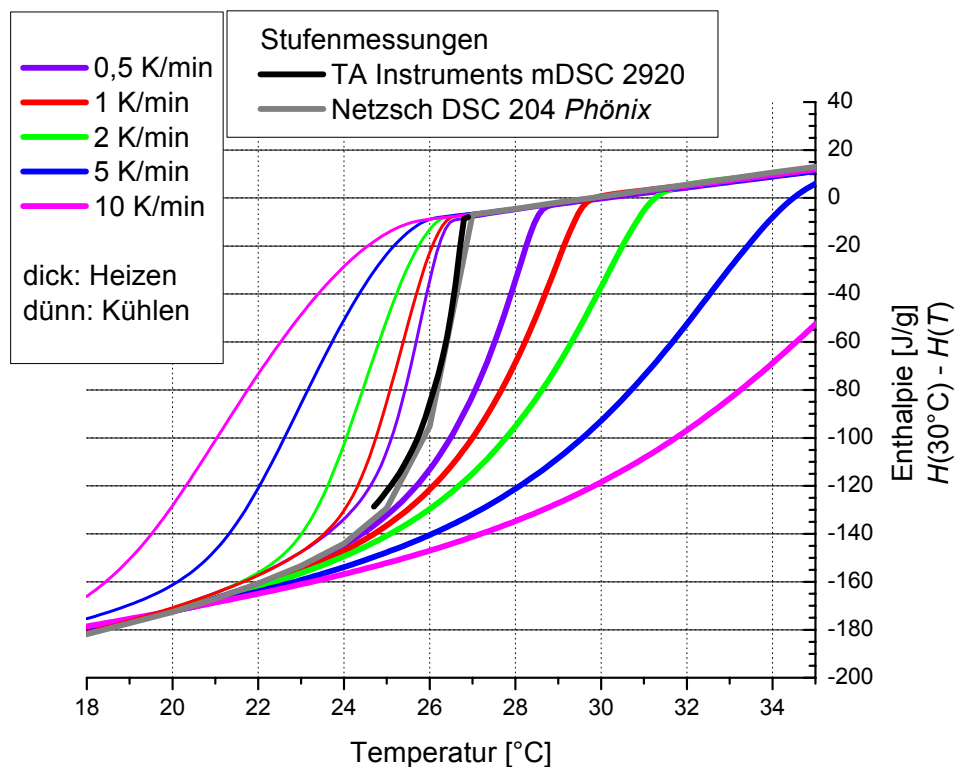


Abbildung 6-3: Vergleich von Scanning-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten und Stufenmessungen mit unterschiedlichen Stufenhöhen gemessenen Enthalpieverläufe des Paraffins RT 27.

Bei den Scanning-Messungen, die im Netzsch DSC 204 *Phoenix* durchgeführt wurden, wurde eine Wärmestromkalibrierung verwendet. Bei der Stufenmethode, die sowohl im Netzsch DSC als im TA Instruments mDSC 2920 durchgeführt wurden, ist eine Wärmekalibrierung zur Anwendung gekommen. Beide Methoden ergeben im Rahmen der Messunsicherheit identische Werte für die Übergangsenthalpie.

Bei der Temperaturgenauigkeit sieht man deutliche Abweichungen der aus dem Ergebnis der Scanning-Messungen berechneten Enthalpiekurven und den Kurven aus den Stufenmessungen. Bereits bei den Scanning-Messungen mit einer Heizrate von 0,5 K/min, ergeben sich im Heizfall Abweichungen von bis zu 1,5 K, im Kühlfall von etwa 0,8 K. Die Abweichungen im Kühlfall sind aufgrund der Peakform der Wärmekapazität etwas geringer als im Heizfall. Diese Abweichungen sind beträchtlich und für einige Anwendungen nicht tolerierbar. Bei kleineren Heizraten ergeben sich zu hohe Unsicherheiten in der Enthalpiebestimmung.

Aus diesem Vergleich kann man noch einmal erkennen, dass die Temperatur des Beginns der Kristallisation nicht mit der in den Stufenmessungen sehr genau bestimmten Temperatur des Endes des Schmelzens übereinstimmt.

In Abbildung 6-4 sind die Ergebnisse der Messungen an RT 27 nach der Stufenmethode im DSC mit denen der T-History-Methode dargestellt.

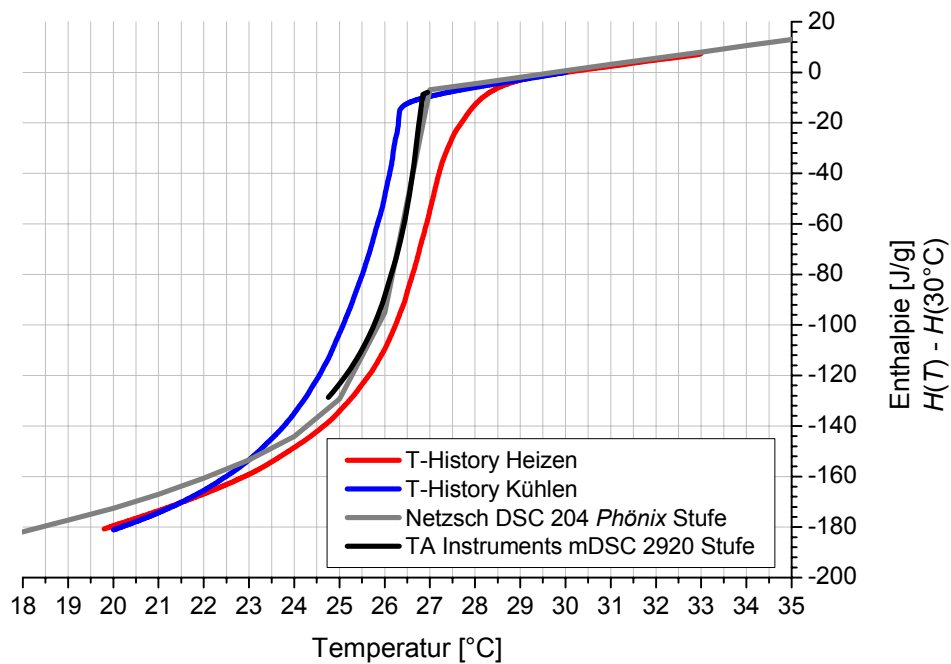


Abbildung 6-4: Vergleich der Ergebnisse der Messungen an Paraffin RT 27 mit der Stufenmethode im DSC und der T-History-Methode.

Die Werte für die Enthalpiedifferenz zwischen 20 °C und 30 °C betragen bei der Stufenmethode 173 J/g bei der T-History-Methode 180 J/g. Somit liegt der Unterschied zwischen den beiden Methoden bei ca. 4 %.

Die Temperaturabweichung der Enthalpiekurven aus der T-History-Methode von den Enthalpiekurven aus den Stufenmessungen beträgt sowohl im Heizfall als auch im Kühlfall etwa 0,5 K. Diese bereits guten Werte können durch die Verwendung kleinere Temperatursprünge und einem noch einmal überarbeiteten Aufbau verbessert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Methoden untersucht, um den Temperaturverlauf der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien ausreichend genau zu vermessen. Als Anforderung für die Genauigkeit der Messungen wurde von der kürzlich gegründeten Gütegemeinschaft PCM für die Unsicherheit der Temperatur $\pm 0,5$ K und für die Differenzenthalpiebestimmung über den Phasenübergang hinweg ± 10 % als Maximalwerte festgelegt. Am Ausgangspunkt der Arbeit waren während des Phasenübergangs Unsicherheiten in der Temperatur von mehreren Kelvin typisch. Die gesamte Übergangsenthalpie über den Phasenübergang hinweg wurde zwar meist richtig gemessen, durch die fehlende Temperaturzuordnung und die nicht vorhandenen Vorgaben über die Angabe der Werte konnten damit nur sehr grobe Abschätzungen für die Funktionsweise einer Anwendung durchgeführt werden.

Um kalorimetrische Methoden auf ihre Eignung zur Vermessung des Temperaturverlaufs der Enthalpie von PCMs zu bewerten, wurden die physikalischen Grundlagen hierzu zusammengefasst. Es wurde dargelegt, dass fast alle PCMs aus physikalischen Gründen einen Schmelzbereich über mehrere Grad Celsius hinweg aufweisen und es wurde gezeigt, dass die Kurve der spezifischen Wärmekapazität c_p im Bereich des Phasenübergangs eine typische Form aufweist. Diese Form besteht in einem Peak dessen linke Seite (tiefere Temperatur) in einen langsam steiler werdenden Anstieg besteht und dessen rechte Seite scharf abbricht.

Es wurde weiterhin dargelegt, dass die exakte Form dieses Peaks für übliche Geschwindigkeiten der Erwärmung und Abkühlung eines PCMs nicht berechnet werden kann, da dabei das thermodynamische Gleichgewicht nicht eingehalten wird. Somit kommt nur eine Vermessung dieses Verlaufs in Frage, d.h. eine Weiterentwicklung der Messmethoden, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, war zwingend erforderlich.

Über die Betrachtung der Eindringgeschwindigkeit der Phasenfront beim Abkühlen eines PCMs wurde festgestellt, dass diese Geschwindigkeit vom Verhältnis der Enthalpieänderung zur Wärmeleitfähigkeit $\frac{\Delta H(T)}{\lambda(T)}$ bestimmt wird. Je größer dieses Verhältnis ist, desto

langsamer dringt die Phasenfront in das PCM ein und desto größer ist der auftretende Temperaturgradient über die Probe hinweg. Da PCMs prinzipiell eine hohe Übergangsenthalpie und meist eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, ist dieses Verhältnis für diese Materialien extrem groß. Somit dauert es bei der Vermessung einer PCM-Probe während des Schmelzbereiches im Vergleich zu andere Materialien extrem lange, bis das Temperaturgleichgewicht erreicht ist bzw. es treten sehr große Temperaturunterschiede in der Probe auf. Somit werden bei der exakten Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs von PCM-Materialien hohe Anforderungen an die Messgeräte gestellt. Weiterhin wird der Temperaturverlauf der Enthalpie während eines Phasenübergangs in anderen Anwendungs- und Forschungsbereichen nur selten als wichtig erachtet, weshalb die Ungenauigkeit der Messgeräte diesbezüglich ignoriert bzw. in Kauf genommen wird.

Viele Latentwärmespeichermaterialien weisen zudem Eigenschaften (Inhomogenitäten, Separationserscheinungen, Unterkühlungsneigung, etc.) auf, die es nicht erlauben, eine kleine, repräsentative Probe zu nehmen. Deshalb sind Messverfahren, die eine sehr kleine Probenmenge verwenden, nur für wenige PCMs geeignet.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die verschiedenen kalorimetrischen Messverfahren näher untersucht und in Bezug auf ihre Eignung für die Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs während des Phasenwechsels von PCMs bewertet. Dabei hat sich herausgestellt, dass bei üblicher Messmethodik kein kommerziell verfügbares Messgerät für die hier untersuchte Aufgabe geeignet ist.

Da die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) weit verbreitet ist und momentan die üblicherweise verwendete Methode zur Charakterisierung von PCMs darstellt, wurde dieses Messverfahren näher untersucht.

Über ein Simulationsprogramm, das die Wärmeströme in einem auf dem Wärmestrom-Prinzip arbeitenden DSC in Scheibenbauweise berechnet, wurde zuerst die üblicherweise verwendete Messmethodik untersucht. Dabei werden die Proben im so genannten Scanning-Betrieb mit einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate aufgeheizt bzw. abgekühlt und der Wärmestrom in bzw. aus der Probe gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass sich aufgrund der extremen Eigenschaften der PCMs bei diesen kontinuierlichen Temperaturänderungen sehr große Temperaturgradienten von mehreren Kelvin auch in den verwendeten kleinen Proben ergeben. Dies führt dazu, dass die Bestimmung der Probentemperatur, die außerhalb der Probe bzw. an deren Oberfläche vorgenommen wird, fehlerhaft ist. Die Folge ist, dass der gemessene Wärmestrom und damit die Enthalpieänderung der Probe einer falschen Temperatur zugeordnet werden.

Diese fehlerhafte Temperaturzuordnung kann durch eine Verringerung der Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten verbessert werden. Allerdings führt dies auch zu einer geringeren Signalstärke für den Wärmestrom in bzw. aus der Probe. Somit kann die Heiz- und Kühlgeschwindigkeit nicht beliebig verringert werden, da damit die Genauigkeit der Bestimmung des Wärmestroms und damit der Enthalpieänderung abnimmt.

Bei den momentan üblichen Geräten ist die Grenze für eine ausreichende Genauigkeit der Wärmemessung bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von ca. 0,2 K/min erreicht. Aus den Simulationsrechnungen wurde vorhergesagt, dass sich bei dieser Messgeschwindigkeit bestenfalls eine Genauigkeit von ca. ± 1 K erreichen lässt.

Da diese Genauigkeit nicht den Anforderungen an die Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs entspricht, wurde eine weitere Methode, die „Isotherme-Stufen-Methode“ untersucht. Dieses Verfahren besteht darin, dass die Temperatur nicht kontinuierlich, sondern in Stufen erhöht bzw. erniedrigt wird. Zwischen den Temperaturstufen liegt ein ausreichend langes Zeitintervall, in dem sich das Temperaturgleichgewicht in der Probe einstellen kann. Da die Temperatur der Probe am Ende der Isothermsegmente aufgrund der fehlenden Temperaturgradienten mit deutlich höherer Genauigkeit als bei Scanning-Messungen bestimmt werden kann, kann die gemessene Enthalpieänderung der Probe einem genauer bestimmbaren Temperaturintervall zugeordnet werden. Die Temperaturgenauigkeit wird durch die Höhe der Temperaturschritte und die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt. Sollten bei dieser Messmethode trotzdem Fehler in der Temperaturzuordnung der Enthalpie, z. B. durch zu kurze Isothermzeiten, auftreten, sind diese aus dem Messsignal zu erkennen.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Wahl von sehr kleinen Temperaturschritten (0,1 K) eine sehr genaue Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs und damit des Verlaufs der spezifischen Wärmekapazität möglich ist. Weiterhin war zu erkennen, dass bereits Stufenhöhen von etwa 1 K in der Enthalpieauftragung, aufgrund der dabei durchgeführten Glättung, eine für die Anwendung meist ausreichende Genauigkeit in der Enthalpiekurve liefert.

Die aus der Simulation des DSCs gewonnenen Erkenntnisse konnten sowohl für die Scanning-Methode, als auch für die „Isothermen-Stufen-Methode“ über Messungen an der Kalibriersubstanz Indium und einem typischen PCM, dem Paraffin RT 27 der Firma Rubitherm GmbH verifiziert werden.

Für die Scanning-Messungen hat sich ergeben, dass bei der Vermessung mit dem verwendeten DSC 204 *Phoenix* der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, bei der kleinst möglichen Heizrate von 0,5 K/min, neben der Ungenauigkeit der Temperaturkalibrierung, ein Temperaturungenauigkeit von $> \pm 0,7$ K auftritt. Die Genauigkeit der Bestimmung der gesamten Übergangsenthalpie beträgt typischerweise ± 10 %.

Es wurden Messungen nach der „Isotherme-Stufen-Methode“ mit zwei unterschiedlichen Geräten und verschiedenen Bedienpersonal durchgeführt. Beide Messungen ergaben in der Temperatur praktisch übereinstimmende Ergebnisse.

Die Genauigkeit der Bestimmung der gesamten Übergangsenthalpie betrug bei der Messung von Indium für beide Geräte ± 5 %. Die Ergebnisse der Enthalpiebestimmung für bestimmte Temperaturintervalle stimmten bei den Paraffin-Messungen mit einer Genauigkeit von etwa ± 10 % überein.

Zusammenfassend hat sich für das DSC-Verfahren gezeigt, dass die übliche Scanning-Methode für die Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs nicht geeignet ist. Dagegen können mit der „Isotherme-Stufen-Methode“ die geforderten Genauigkeiten problemlos erreicht werden.

Leider unterliegt der Einsatz des DSC-Verfahrens jedoch einer wesentlichen Einschränkung an das Probenmaterial. Es ist aufgrund der kleinen Probenmengen nur für die Vermessung weniger, homogener PCMs geeignet, bei denen es möglich ist repräsentative Proben in dieser Größe zu nehmen. Zudem werden Effekte wie z. B. Unterkühlung oder Separationserscheinungen bei den verwendeten geringen Probenmengen nicht repräsentativ für das Material wiedergegeben.

Größere Proben können mit der „T-History-Methode“ vermessen werden. Bei dieser Methode wird eine Probe und eine Referenzsubstanz in der gleichen Umgebung einer plötzlichen Temperaturänderung ausgesetzt und der Temperatur-Zeit-Verlauf der Probe und Referenz aufgezeichnet. Aus dem Vergleich der beiden Messkurven von Referenz und Probe kann der Enthalpie-Temperatur-Verlauf der Probe berechnet werden.

Bei diesem Verfahren wird die Empfindlichkeit der Wärmebestimmung mit sinkender Heizrate verbessert, im Gegensatz zum oben diskutierten DSC-Verfahren. Durch die sich anpassende Heizrate bei unterschiedlichen Wärmekapazitätswerten kann zusätzlich die Messzeit begrenzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die verwendeten Heizraten, einschließlich deren Änderungen, gut an Anwendungen angepasst werden können. Da bei einigen PCMs vor allem die Kristallisation von der Dynamik und somit von der (Heiz- bzw.) Kühlrate abhängt, kann das Material dadurch anwendungsnäher vermessen werden.

Zudem können mit der „T-History-Methode“ Aussagen über die Unterkühlung, wie sie in der Anwendung zu erwarten ist, getroffen werden.

Da die „T-History-Methode“ vor Beginn dieser Arbeit nur als grobe Methode zum Scannen vieler verschiedener PCMs gedacht war und deshalb nur Richtwerte für verschiedene wichtige Parameter lieferte, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein deutlich verbesserter Aufbau entworfen und aufgebaut und eine neue Auswertungsmethode entwickelt und programmiert.

Messungen an Eis/Wasser haben gezeigt, dass die Bestimmung der gesamten Übergangsenthalpie auf eine Genauigkeit besser als ± 5 % möglich ist. Die Vermessung des Paraffins RT 27 hat eine Temperaturabweichung der Enthalpiekurve in Heiz- bzw. Kühlrichtung von etwa 0,5 K ergeben.

Damit werden mit dem hier neu entwickelten Aufbau und neuem Auswerteverfahren für die „T-History-Methode“ die geforderten Genauigkeiten fast erreicht.

Über den Vergleich der verschiedenen Messmethoden nach den in dieser Arbeit durchgeführten Verbesserungen konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Verfahren, im Rahmen ihrer oben beschriebenen Genauigkeiten, übereinstimmende Ergebnisse liefern. Dadurch werden die oben gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Eignung der Verfahren zum Vermessen des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs von PCMs während des Phasenübergangs gestützt.

Ausblick

Es wurde gezeigt, dass die „T-History-Methode“ großes Potential als Messverfahren zur Bestimmung der exakten Temperaturabhängigkeit der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs hat. Über die Verbesserung der Probengeometrie/-behälter und der Wärmeleitstrecke zur Umgebung können noch deutliche Fortschritte erzielt werden.

Somit sollte eine Weiterentwicklung dieser Methode durchgeführt werden.

Mit dieser Arbeit wurde die Grundlage geschaffen, den Enthalpie-Temperatur-Verlauf von PCMs während des Phasenübergangs genau genug zu vermessen, damit eine rechnerische thermische Auslegung von Anwendungen, besonders im Bereich der passiven Klimatisierung von Gebäuden, mit ausreichender Genauigkeit in Zukunft möglich ist.

Die Möglichkeit der genauen Vermessung der Eigenschaften von PCMs lässt es jetzt zu, verbindliche Richtlinien zu erstellen, wie diese anzugeben sind. Diese Angaben können nun in ausreichender Genauigkeit ohne Angabe der Messmethode und -bedingungen erfolgen.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist es jetzt möglich, den Enthalpie-Temperatur-Verlauf von PCMs während des Phasenübergangs mit einer bisher nicht erreichten Genauigkeit zu vermessen. Dadurch kann nun eine Vielzahl von Effekten, die während des wiederholten Phasenübergangs in PCMs auftreten (z. B. Separationserscheinungen) näher untersucht werden.

Auch für die Materialforschung bieten die gezeigten und weiterentwickelten Messmethoden eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Z. B. können Phasendiagramme genauer bestimmt werden oder in der Polymertechnik Kristallisationsvorgänge, die für die Eigenschaften von Kunststoffen sehr wichtig sind, näher untersucht werden.

Anhang A Simulation von Wärmeströmen bei temperaturabhängiger Wärmekapazität

A.1 Verfahren der „Finiten Differenzen“¹

A.1.1 Explizites Verfahren

Wenn man ein zeitabhängiges Wärmeleitproblem in eine mathematische Schreibweise fasst, kommt man zu einer parabolischen Differentialgleichung (DGL). Sie ist vom Ort und der Zeit abhängig. Die einfachste parabolisch DGL ist

$$T_t = T_{xx} \quad (\text{A-1})$$

für eine Funktion $T(x,t)$ der Ortsvariablen x und der Zeit t . Die Lösung der DGL $T(x,t)$ muss in einem auf $(0,1)$ normierbaren Bereich für x und für von einem Startwert, praktischerweise der Zeit $t=0$, fortlaufenden Zeit t gefunden werden. Zur Differentialgleichung (A-1) kommen noch zwei Klassen von Nebenbedingungen. Es ist eine Anfangsbedingung nötig, die die Werte zur Zeit $t=0$ vorgibt:

$$T(x,0) = f(x), \quad 0 < x < 1 \quad (\text{A-2})$$

Weiterhin müssen Randbedingungen für $x=0$ und $x=1$ für alle $t > 0$ vorgegeben werden. Dies kann auf zwei Arten erfolgen. Entweder wird der Wert von T als Funktion von t vorgegeben (Dirichlet-Bedingung), was einer bestimmten Temperatur des Randes entspricht, oder aber eine Linearkombination der partiellen Ableitung von T nach x und der Funktion T muss einen im Allgemeinen zeitabhängigen Wert annehmen (Cauchy-Bedingung), was einem bestimmten Temperaturgradienten bzw. Wärmestrom am Rand bei einer bestimmten Temperatur entspricht. Zum Beispiel können die Randbedingungen folgendermaßen heißen:

$$T(0,t) = \alpha(t), \quad t > 0 \quad (\text{A-3})$$

$$\text{oder } T_x(1,t) + \beta(t)T(1,t) = \gamma(t), \quad t > 0 \quad (\text{A-4})$$

$\alpha(t)$, $\beta(t)$, $\gamma(t)$: Funktionen der Zeit.

Für die weiteren Ableitungen werden Randwerte wie in (A-3), also feste Randtemperatur, verwendet.

Man diskretisiert nun diese Anfangsrandwertaufgabe dadurch, dass man über das Gebiet, in dem die Lösung gesucht wird, ein Netz mit den Knotenabständen h und k in x - und t -Richtung legt. Man sucht dann Näherungen für die Lösung $T(x,t)$ in den einzelnen Knoten. Dazu wird die DGL durch eine Differenzenapproximation ersetzt und die Randbedingungen gleichzeitig mit verwendet. Mit dieser Näherung kann man die Lösung $T(x,t)$ schrittweise von $t=0$ startend für fortschreitende Zeit t berechnen.

Wenn man z. B. die Wärmeleitung in einem wärmeisolierten homogenen Stab der Länge $L=1$ und konstantem Querschnitt untersucht, kann man die grundlegenden Gleichungen für die Lösung dieses Problems ableiten (Abbildung A-1). Die Diskretisierung dieses Problems ist in Abbildung A-2 dargestellt.

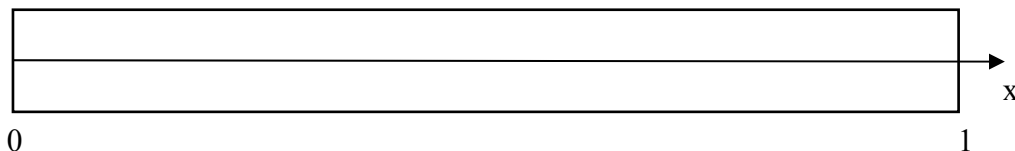


Abbildung A-1: Wärmeleitung in einem homogenen Stab.

¹ Generelle Quellen zum Verfahren der „Finiten Differenzen“: [30], [72], [85]

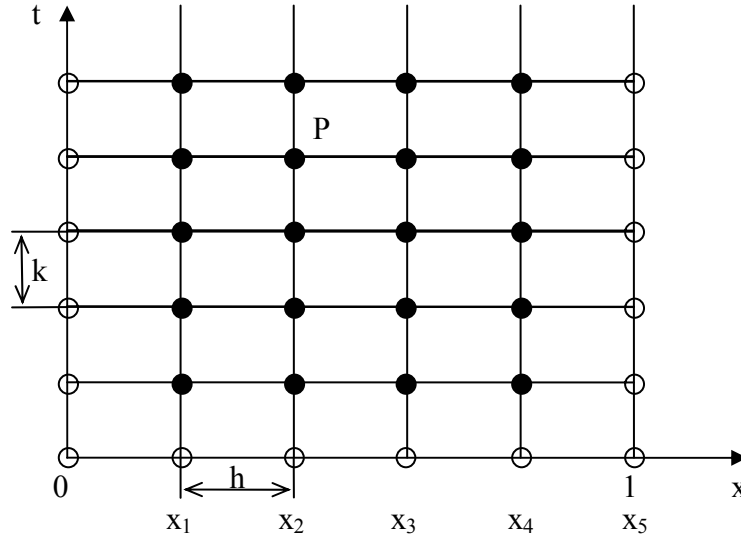


Abbildung A-2: Netz im Halbstreifen für $n = 5$. Ausgefüllte Kreise sind unbekannte Werte, leere Kreise sind Anfangs- bzw. Randwerte.

Die Knotenabstände des Netzes sind $h = L/n = 1/n$ und k . Die Knoten haben somit die Koordinaten $x_i = ih$ mit $i = 0, 1, \dots, n$ und $t_j = jk$ mit $j = 0, 1, 2, \dots$. Die genäherten Werte für die gesuchte Funktion $T(x, t)$ an den Orten x_i und t_j werden im Folgenden als $T_{i,j}$ bezeichnet. Um die DGL in einem Punkt $P(x_i, t_j)$ zu nähern, kann man die partielle Ableitung nach t durch den so genannten Vorwärtsdifferenzenquotienten ersetzen:

$$T_t(P) \approx \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{k} \quad (\text{A-5})$$

Die zweite partielle Ableitung nach x ersetzt man durch den zweiten Differenzenquotienten:

$$T_{xx}(P) \approx \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{h^2} \quad (\text{A-6})$$

Durch Gleichsetzen der beiden Differenzenquotienten kommt man zur Differenzengleichung

$$T_{i,j+1} - T_{i,j} = \frac{k}{h^2} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (\text{A-7})$$

oder mit $r := k/h^2$

$$T_{i,j+1} = rT_{i-1,j} + (1-2r)T_{i,j} + rT_{i+1,j} \quad (\text{A-8})$$

für $i = 1, 2, \dots, n-1$ und $j = 0, 1, 2, \dots$

Zur Zeit $t = 0$, bzw. $j = 0$, kennt man die Funktionswerte $T_{i,0}$ für $i = 0, 1, 2, \dots, n$ durch die Anfangsbedingung. Über die Gleichung (A-8) lässt sich die Näherungen $T_{i,j+1}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) für festes j aus den Werten $T_{i,j}$ explizit berechnen. Dadurch kann die Näherungslösung in Zeitrichtung fortschreitend sukzessive berechnet werden.

Wenn man dieses Verfahren für den eindimensionalen Fall auf absolute Stabilität untersucht, kommt man zu folgender Bedingung [85]:

$$r \leq \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad k \leq \frac{1}{2} h^2 \quad (\text{A-9})$$

Diese Einschränkung für den Zeitschritt k führt dazu, dass bei langen Simulationszeiten und guter Ortsauflösung vergleichsweise viele Zeitschritte gerechnet werden müssen.

Um nun dieses Verfahren anschaulicher darzustellen, werden im Folgenden die Gleichungen für die Wärmeleitung im Stab abgeleitet.

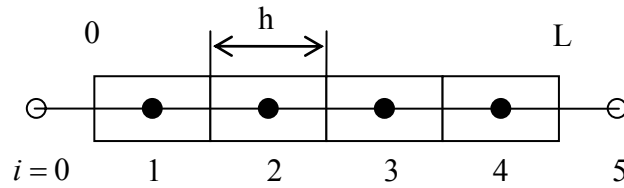


Abbildung A-3: Diskretisierung zu Berechnung der Wärmeleitung in einem homogenen Stab.

In Abbildung A-3 wird eine übersichtlichere Diskretisierung als zur Herleitung des Verfahrens eingeführt. Bei dieser Diskretisierung werden jedem Knoten die thermischen Eigenschaften des Teils des Stabes, in dessen Mitte er liegt, zugewiesen. Da der Vorwärtsdifferenzenquotient (A-5) die Temperaturänderung des Knotens i zwischen den Zeiten j und $j+1$ beschreibt, ist es sinnvoll die Wärmemenge zu betrachten, die dem Knoten zu- oder abgeführt werden muss, um diese Temperaturänderung zu erhalten:

$$Q_j = m \cdot c_p \cdot \Delta T \approx m \cdot c_p \cdot (T_{i,j+1} - T_{i,j}) = A \cdot h \cdot \rho \cdot c_p \cdot (T_{i,j+1} - T_{i,j}) \quad (\text{A-10})$$

m : Masse des Teilstabes, c_p : spezifische Wärmekapazität, ΔT : Temperaturunterschied zwischen den Zeiten j und $j+1$, A : Querschnittsfläche des Stabes, ρ : Dichte des Stabes.

Der Differenzenquotient (A-6) beschreibt hingegen den Temperaturgradienten am Knoten i . Dieser setzt sich zusammen aus einem Gradienten links und rechts vom Knoten bzw. beschreibt den Temperaturunterschied zum jeweiligen Nachbarknoten, der jeweils in einer Entfernung h liegt. Über diesen Temperaturunterschied lässt sich die Wärme berechnen, die in der Zeit k von bzw. zu den Nachbarknoten fließt:

$$Q_j = \frac{\lambda \cdot A \cdot k}{h} \left[(T_{i+1,j} - T_{i,j}) + (T_{i-1,j} - T_{i,j}) \right] \quad (\text{A-11})$$

λ : Wärmeleitfähigkeit des Stabes.

Aus den beiden Gleichungen lässt sich nun die Temperaturänderung des Knotens vom Zeitschritt j zum Zeitschritt $j+1$ berechnen:

$$(T_{i,j+1} - T_{i,j}) = \frac{k}{h^2} \cdot \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \left[(T_{i+1,j} - T_{i,j}) + (T_{i-1,j} - T_{i,j}) \right] \quad (\text{A-12})$$

Diese Gleichung ist praktisch analog zu Gleichung (A-7) und somit ergibt sich für das Stabilitätskriterium:

$$k \leq \frac{1}{2} h^2 \cdot \frac{\rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (\text{A-13})$$

Wenn man sich nun die Bedeutung dieses Stabilitätskriteriums genauer anschaut (einsetzen von (A-13) in (A-12)), sieht man, dass durch dieses Kriterium die Temperaturänderung des Knotens auf die Hälfte der Summe der Temperaturunterschiede zu den Nachbarknoten begrenzt ist.

Dieses Ergebnis ist für den beschriebenen eindimensionalen Fall gültig. Wenn man dieses nun auf mehrere Dimensionen überträgt, ändert sich der Faktor $\frac{1}{2}$ in Gleichung (A-13) im zweidimensionalen Fall auf $\frac{1}{4}$ und im Dreidimensionalen auf $\frac{1}{8}$. Diese Beschränkung ist nötig, damit der Wärmestrom, der für den Beginn des Zeitschritts berechnet wird, über den gesamten Zeitschritt k , in dem er sich eigentlich durch den Temperaturnausgleich ändert, ausreichend gut approximiert wird. Für die Stabenden gelten die entsprechenden Randbedingungen. Dafür muss die Gleichung (A-12) entsprechend geändert werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Wärmeleitung hier, wie aus Abbildung A-3 ersichtlich, zum

Stabende hin nur noch über eine Strecke von $\frac{1}{2}$ erfolgt und entsprechende Übergangswiderstände berücksichtigt werden müssen. Ebenfalls muss das Stabilitätskriterium so angepasst werden, dass k auch für diesen Bereich ausreichend klein gewählt wird.

A.1.2 Implizites Verfahren

Um die beim expliziten Verfahren nötige, oben beschriebene Beschränkung im Zeitschritt zu umgehen, wird die Näherung des Wärmestroms verbessert. Dies führt zu einem impliziten Verfahren. Dazu verwendet man anstatt der Gleichung (A-6) das arithmetische Mittel der beiden zweiten Differenzenquotienten an zwei zeitlich aufeinander folgenden Punkten $P(x_i, t_j)$ und $P(x_i, t_{j+1})$ (Abbildung A-4).

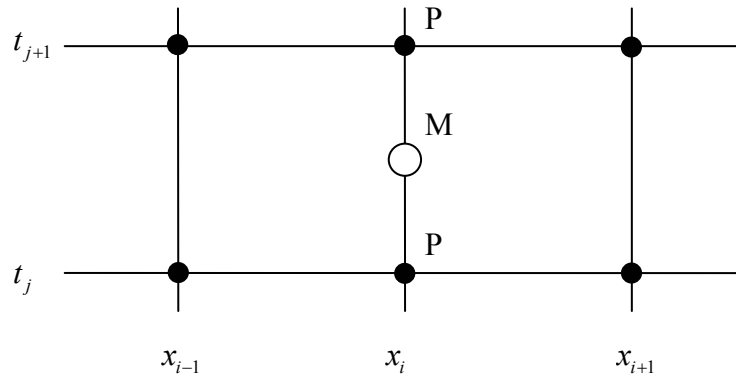


Abbildung A-4: Netzausschnitt zur Veranschaulichung des impliziten Verfahrens.

Man erhält dadurch einen gemittelten Wärmestrom zwischen zwei Zeitschritten, also den Wärmestrom am Mittelpunkt M . Daraus ergibt sich durch Gleichsetzen der beiden Näherungen

$$T_{xx} \approx \frac{1}{2h^2} \{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i-1,j+1}\}, \quad \text{mit } \frac{\lambda}{\rho c_p} = 1 \quad (\text{A-14})$$

$$T_t \approx \frac{1}{k} \{T_{i,j+1} - T_{i,j}\}$$

die Differenzgleichung für den Punkt P :

$$-rT_{i-1,j+1} + (2+2r)T_{i,j+1} - rT_{i+1,j+1} = rT_{i-1,j} + (2-2r)T_{i,j} + rT_{i+1,j}; \quad r = \frac{k}{h^2} \quad (\text{A-15})$$

Diese Gleichung kann man nun für alle $n-2$ inneren Punkte P aufstellen. Zusätzlich dazu erhält man durch entsprechendes Umformulieren der Gleichung (A-15) zwei Gleichungen, um die Randbedingungen zu erfüllen. Es ergibt sich somit ein Gleichungssystem von n Gleichungen für die unbekanntenen Temperaturen der n Knotenpunkte zur Zeit $j+1$.

Für die Randbedingungen

$$T(0,t) = 0, \quad T(1,t) = 0 \quad (\text{A-16})$$

$$0 < t < \infty$$

ergibt sich:

$$(2\mathbf{I} + r\mathbf{J})\mathbf{T}_{j+1} = (2\mathbf{I} - r\mathbf{J})\mathbf{T}_j, \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{A-17})$$

Darin bedeuten:

$$\mathbf{T}_j := \begin{pmatrix} T_{1,j} \\ T_{2,j} \\ T_{3,j} \\ \vdots \\ T_{n-1,j} \\ T_{n,j} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{J} := \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & -1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A-18})$$

Die Koeffizientenmatrix dieses Gleichungssystems ist tridiagonal, wofür es sehr effiziente Lösungsverfahren gibt.

Diese Methode ist nach Crank-Nicolson benannt.

Wenn man hier wiederum eine Stabilitätsanalyse durchführt [85], kann man zeigen, dass dieses Verfahren absolut stabil ist. Es unterliegt also nicht mehr einer Beschränkung bezüglich $r = \frac{k}{h^2}$. Trotzdem darf auch hier k nicht beliebig groß gewählt werden, da sonst die Fehler durch die zeitliche Diskretisierung zu groß werden. Bei dimensionsloser Betrachtung erweist sich die Wahl $k = h$ als sinnvoll. Dadurch erfolgt das Voranschreiten in der Zeit in bedeutend größeren Zeitschritten, als dies bei der expliziten Methode der Fall ist.

Da die Matrix des Gleichungssystems tridiagonal ist, hält sich der Rechenaufwand für die Lösung des Systems, die ja in jedem Zeitschritt erfolgen muss, in Grenzen. Deshalb und weil weniger Zeitschritte berechnet werden müssen, ist dieses Verfahren bei einfacher Geometrie (kleine Matrix) und temperaturunabhängiger spezifischer Wärme des Materials gegenüber dem expliziten Verfahren schneller in der Berechnung.

Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der beiden Verfahren:

Explizites Verfahren:

- + übersichtlichere Programmierung
- durch Stabilitätskriterium eingeschränkte Zeitschrittweite

Implizites Verfahren:

- + keine Einschränkung in der Zeitschrittweite
- kompliziertere Programmierung

A.2 Simulation bei temperaturabhängigem Verlauf der Wärmekapazität

Um nun mit diesen Verfahren den Wärmetransport in einem PCM zu berechnen, muss man den durchlaufenen Phasenübergang und damit die dabei frei werdende oder aufgenommene Wärme berücksichtigen. Dazu kann man eine temperaturabhängige Kurve der spezifischen Wärmekapazität $c_p(T)$ verwenden. Eine solche Kurve ist in Abbildung A-5 beispielhaft dargestellt. Deren Verlauf wird in Kapitel 2.4.4 genauer besprochen.

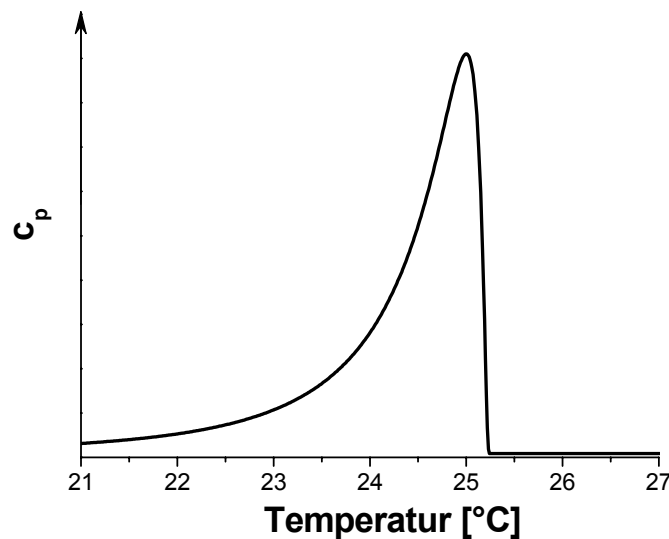


Abbildung A-5: Beispielhafter Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität während eines Phasenübergangs.

Implizites Verfahren

Setzt man nun diese temperaturabhängige Wärmekapazität $c_p(T)$ in die Formeln für das implizite Verfahren ein, so ergibt sich eine zusätzliche Abhängigkeit von der zu berechneten Endtemperatur T_{j+1} . Dies ist deshalb der Fall, weil der von der Temperaturverteilung abhängige Wärmestrom über den Zeitschritt gemittelt wird, wobei die Temperaturverteilung am Anfang des Zeitschritts den Ausgangszustand und die am Ende den Endzustand, also das gesuchte Ergebnis für diesen Zeitschritt, darstellt (Abbildung A-4).

Da das Gleichungssystem aufgrund dieser zusätzlichen Abhängigkeit nicht mehr einfach gelöst werden kann, muss eine zusätzliche Iteration durchgeführt werden. Dabei wird in das Ergebnis des ersten Iterationsschrittes, bei dem der c_p -Wert bei der Ausgangstemperatur T_j verwendet wird, der durch die Temperaturänderung neue, zwischen Ausgangs- T_j und Endtemperatur T_{j+1} gemittelte c_p -Wert eingesetzt und erneut die Lösung für das Gleichungssystem gesucht.

Da in den c_p -Kurven starke Änderungen des c_p -Wertes auftreten (vor allem auf der rechten Seite des Peaks), kann diese Iteration sehr lange dauern, wobei es zugleich schwierig ist, sicherzustellen, dass die Iteration zum richtigen Ergebnis läuft (z. B. linke/rechte Seite des Peaks). Eine ähnliche Iteration ist auch dann nötig, wenn man anstatt der Wärmekapazitätskurve die Enthalpiekurve einsetzt. Da die Iterationsprobleme gerade während starker Änderungen im c_p -Verlauf, also während des Peaks, auftreten und genau dort

die meiste Wärme gespeichert ist, kann dies zu relativ großen Ungenauigkeiten in der Simulation, besonders in der Energiebilanz, führen. Um diese Probleme zu verringern, ist man gezwungen, relativ kleine Zeitschritte zu wählen, damit auch die Temperaturänderungen während der Zeitschritte relativ klein bleiben, wodurch auch die Probleme bei der Iteration begrenzt werden. Durch die nun auch hier nötigen kleinen Zeitschritte geht ein großer Teil des Vorteils des impliziten Verfahrens wieder verloren.

Ein weiterer Grund, der gegen ein implizites Verfahren spricht, ist die Komplexität der Geometrie, die bei der Simulation von PCM-Speichern berücksichtigt werden muss. Wegen der hohen Speicherdichte der PCM-Materialien ist man gezwungen, die Geometrie der Speicher und damit die PCM-Verteilung sehr genau nachzubilden. Auch die möglichst genaue Abbildung der Temperaturgradienten im PCM-Material ist für die Wärmeübertragung und damit für die Leistungsfähigkeit der Speicher sehr wichtig. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der meisten PCM-Materialien ist es nötig, relativ viel Wärmeübertragerfläche in einen Speicher einzubauen. Diese müssen, um die Leistung während des Ladens bzw. Entladens richtig wiederzugeben, detailliert berücksichtigt werden. Während eines Stillstandes ist zudem die relative schlechte Koppelung zwischen den einzelnen Wärmeübertragern über das PCM hinweg wichtig, weshalb auch diese berechnet werden muss.

Bei Berücksichtigung all dieser geometrischen Faktoren erhält man eine große und zusätzlich nicht mehr schwach besetzte Matrix (d. h. wenige Elemente = 0). Für solch große, nicht schwach besetzte Matrizen dauern Berechnungen relativ lange und die Programmierung solcher Matrizen ist sehr fehleranfällig.

Explizites Verfahren

Auch beim expliziten Verfahren kommt es zu Problemen bei der Einführung einer temperaturabhängigen Wärmekapazität. Da man von einem Zeitschritt zum nächsten extrapoliert und dabei nur die Startwerte für die Berechnung benutzt, werden die Änderungen zwischen den Zeit- bzw. Temperaturschritten nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, dass bei einer temperaturabhängigen Speicherfähigkeit des Materials ein Teil des Peaks übersprungen werden kann und damit die in diesem Teil enthaltene Energie nicht berücksichtigt wird (Abbildung A-6).

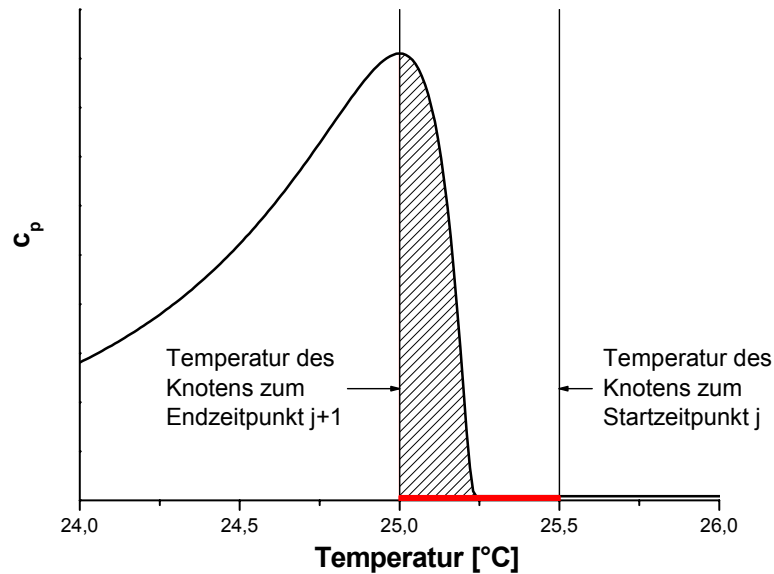


Abbildung A-6: Unberücksichtigter Energieinhalt (schraffiert) eines Knotens bei der Verwendung des expliziten Verfahrens beim Abkühlen eines Knotens. Zur besseren Darstellung ist hier ein extrem großer Zeitschritt dargestellt; aber auch bei üblichen Zeitschritten tritt dieser Fehler signifikant auf.

Die Wärme, die über die Wärmeleitung dem Knoten in der Simulation (Startwert $c_p(25,5\text{ }^{\circ}\text{C})$) entzogen wird, ist in Abbildung A-6 rot dargestellt. Durch die Verwendung des Startwertes der Wärmekapazität wird die dargestellte Endtemperatur berechnet und so die hier schraffiert dargestellte gespeicherte Wärme nicht berücksichtigt.

Um solche Effekte zu verhindern, kann man beim expliziten Verfahren, anders als beim impliziten, den Wert für den Vorwärtsdifferenzenquotienten (A-10) bzw. die Temperaturänderung des Knotens (A-12) anders berechnen. Hierzu integriert man die spezifische Wärme $c_p(T)$, was zur spezifischen Enthalpie $\Delta h(T)$ führt, die auf einen beliebigen Punkt normiert sein kann. Da diese Funktion $\Delta h(T)$ streng monoton steigend ist ($c_p(T) > 0$), lässt sie sich umkehren in eine Funktion $T_h(\Delta h)$ (Abbildung A-7).

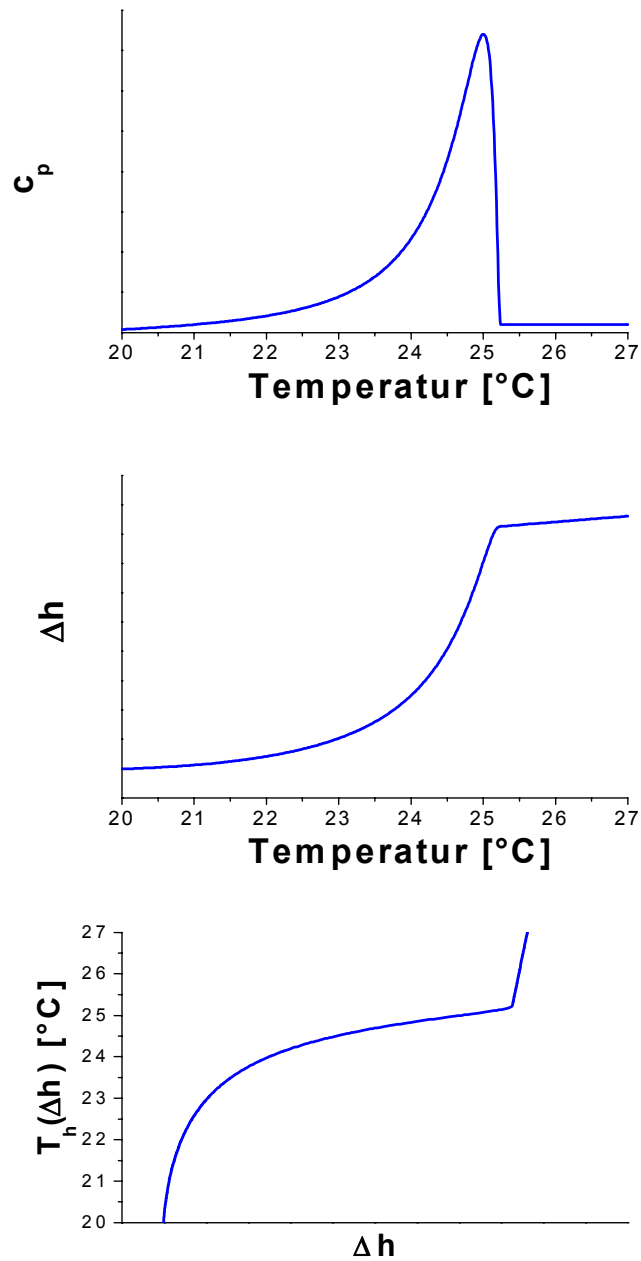


Abbildung A-7: Die Wärmekapazität (oben) wird zur Enthalpiefunktion (Mitte) integriert und anschließend umgekehrt (unten).

Über diese beiden Funktionen $\Delta h(T)$ und $T_h(\Delta h)$ lässt sich dann die neue Temperatur des Knotens berechnen:

$$Q_j = A \cdot h \cdot \rho \cdot (\Delta h(T_{i,j+1}) - \Delta h(T_{i,j})) \quad (\text{A-19})$$

Mit (A-11) folgt

$$A \cdot h \cdot \rho \cdot (\Delta h(T_{i,j+1}) - \Delta h(T_{i,j})) = \frac{\lambda \cdot A \cdot k}{h} [(T_{i+1,j} - T_{i,j}) + (T_{i-1,j} - T_{i,j})] \quad (\text{A-20})$$

$$\Delta h(T_{i,j+1}) = \frac{\lambda \cdot k}{h^2 \cdot \rho} [(T_{i+1,j} - T_{i,j}) + (T_{i-1,j} - T_{i,j})] + \Delta h(T_{i,j}) \quad (\text{A-21})$$

$$T_{i,j+1} = T_h(\Delta h(T_{i,j+1})) = T_h \left(\frac{\lambda \cdot k}{h^2 \cdot \rho} [(T_{i+1,j} - T_{i,j}) + (T_{i-1,j} - T_{i,j})] + \Delta h(T_{i,j}) \right) \quad (\text{A-22})$$

Auf diese Weise wird der Energieinhalt des Knotens integral gerechnet, wodurch die gesamte Wärme, die der Knoten enthält, berücksichtigt wird.

Auch andere temperaturabhängige Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T)$, Dichte $\rho(T)$, etc. können berücksichtigt werden. Da diese sich meist nur sehr langsam mit der Temperatur ändern, können sie direkt in die Rechenvorschriften für das explizite Verfahren eingesetzt werden.

Um die Stabilität des expliziten Verfahrens zu gewährleisten, muss man das Stabilitätskriterium entsprechend anpassen. Dazu verwendet man am einfachsten die Maximal- bzw. Minimalwerte der im Stabilitätskriterium enthaltenen Variablen, die im gesamten Simulationsgebiet vorkommen. Für eine eindimensionale Simulation erhält man nach (A-13) folgendes Stabilitätskriterium:

$$k \leq \frac{1}{2} h^2 \cdot \frac{\rho_{\min} \cdot c_{p,\min}}{\lambda_{\max}} \quad (\text{A-23})$$

Aufgrund des ähnlichen Rechenaufwands zwischen impliziten und expliziten Verfahren und durch den oben dargestellten Vorteil der integralen Berechnung des Temperaturunterschieds zwischen den Zeitschritten beim expliziten Verfahren, ist es günstiger, das explizite Verfahren zu verwenden. Auch die übersichtlichere Programmierung bei der Implementierung der Geometrie eines Speichers begünstigt diese Entscheidung.

Anhang B Nomenklatur

Lateinisch Buchstaben:

A	Amplitude
A	Fläche
a	Konstante
c	spezifische Wärmekapazität,
C_{Mol}	molare Wärmekapazität,
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_v	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
\bar{c}_p	mittlere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
c_s	Schallgeschwindigkeit
d	Abstand der Gitteratome
F	Freie Energie
F	Freiheitsgrade
$f(x)$	Ortsabhängige Funktionen
G	Freie Enthalpie
ΔG_v	Volumenanteil der Änderung der Freien Enthalpie
\hbar	Planksche Konstante
ΔH	Enthalpieunterschied
H	Enthalpie
$\Delta h(T)$	spezifische Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur
h	Ortschritt
\mathbf{I}	Einheitsmatrix
i, j	Zählvariablen
\mathbf{J}	Matrix aus Crank-Nicolson-Verfahren
K	Kalibrierfaktor
k	Zeitschritt
k_{Welle}	Wellenzahl
$k_{Boltzmann}$	Boltzmannkonstante
$1/kA$	Wärmedurchgangswiderstand
L	Länge
m	Masse
M	Masse eines Körpers
M	Mittelpunkt zwischen zwei zeitlich aufeinander folgenden Gitterpunkten
n	Anzahl der örtlichen Simulationspunkte
N_A	Avogadro-Zahl
P	Gitterpunkt für Simulation
p	Druck
ΔQ	übertragene Wärmemenge
dQ	differenzielle Wärmeänderung
q	Wärmestrom
R_{Gas}	allgemeine Gaskonstante
r	Radius

$r := k/h^2$	Vereinfachung für die Herleitung der Simulationsverfahren
S	Entropie
s	Entfernung
\mathbf{T}	Temperaturmatrix
T	Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz
ΔT_{Peak}	Peakbreite bzw. Breite des Temperaturintervalls
dT	differentielle Temperaturänderung
T_{Ende}	Peakendtemperatur
$T_{Entladen}$	Entlade- bzw. Oberflächentemperatur
$T_h(\Delta h)$	Umkehrfunktion von $\Delta h(T)$
T_{On}	Peak-Onset-Temperatur
T_{Off}	Peak-Offset-Temperatur
T_{Peak}	Peaktemperatur
$T_{Schmelz}$	Schmelztemperatur
T_{Start}	Peakstarttemperatur
T_{Onset}	Onset-Temperatur
t	Zeit
U	Innere Energie
V	Volumen
x	Ort
X_{xx}	zweite Ableitung nach dem Ort
X_t	erst Ableitung nach der Zeit

Griechische Buchstaben:

$\alpha(t), \beta(t), \gamma(t)$	Zeitabhängige Funktionen
$\beta = dT / dt$	Heizrate
ε	Phasenverschiebung
Θ_D	Debye-Temperatur
κ	Kalibrierfaktor T-History
λ	Wärmeleitfähigkeit
v	Geschwindigkeit,
ρ	Dichte
σ	Abstand vom Zentrum zu den Wendepunkten der Gaußschen Glockenkurve (Standardabweichung)
$\sigma_{Oberfläche}$	Oberflächenenergie
τ_{lag}	Zeitkonstante für Temperatenausgleich im DSC
ω	Kreisfrequenz

Anhang C Literaturverzeichnis

- [1] **Andon, R. J. L., Connett, J. E.:** *Calibrants for thermal analysis. Measurements of their enthalpies of fusion by adiabatic calorimetry*, Thermochemica Acta 42 (1980) 241-247.
- [2] **Androscha, R., Wunderlich, B.:** *Reversibility of melting and crystallization of indium as a function of the heat conduction path*, Thermochemica Acta 369 (2001) 67-78.
- [3] **Androscha, R., Wunderlich, B.:** *Reversing melting and crystallization of indium as a function of temperature modulation*, Thermochemica Acta 364 (2000) 181-191.
- [4] **ASR 6:** *Arbeitsstätten-Richtlinie Raumtemperaturen*; ASR 6 (Bek. des BMA vom 8. Mai 2001 - IIIb 2-34507-17, BArbBl Nr. 6-7/2001 S.94).
- [5] **Baehr, H. D.:** *Thermodynamik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 8. Auflage, 1992, ISBN 3-540-54671-3.
- [6] **BASF AG:** *Latentwärmespeicher : Intelligentes Temperaturmanagement ohne Klimaanlage.*, Flyer der BASF AG, Regionale Geschäftseinheit, Klebstoffe und Bauindustrie, Marketing Bauchemie, Ludwigshafen 2003.
- [7] **BASF AG:** *Micronal[®] DS 5001*, Technische Information, Bauchemie TI/ED 253 d, BASF AG Veredlungspolymere EDK/B, September 2002.
- [8] **Belton, G., Ajami, F.:** *Thermochemistry of Salt Hydrates*. University of Pennsylvania, National Center for Energy Management and Power, 1973. Report No. NSF/RANN/SE/GI27976/TR/73/4.
- [9] **Blaine, R. L., Marcus, S. M.:** *Derivation of Temperature-modulated DSC thermal conductivity equations*, J. Thermal Analysis, Vol. 54 (1998) 467-476.
- [10] **Boiting, B.:** *Raumklimatisierung mittels aktiver Speichersysteme auf der Basis von PCM*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [11] **Boller, A. et al.:** *A detailed comparison of first order transitions by DSC and TMC*, J. Thermal Analysis, Vol. 54 (1998) 545-563.
- [12] **Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A.:** *Taschenbuch der Mathematik*, B. G. Teubner-Verlag Stuttgart Leipzig, 25. Auflage, 1991, ISBN 3-8154-2000-8.
- [13] **Cammenga, H. K. et al.:** Fachbeitrag *Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter II. Kalibriersubstanzen*, PTB-Mitteilungen, 102, 1/92, Empfehlung des Arbeitskreises „Kalibrierung dynamischer Kalorimeter“ der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA).
- [14] **Cammenga, H. K. et al.:** *The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances*, Thermochemica Acta 219 (1993) 333-342.

-
- [15] **Chaplin, Martin.:** *Water Structure and Behavior, Hexagonal Ice*, <http://www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/ice1h.html>
- [16] **ChemDAT[®] Deutschland:** *Die Merck Chemie Datenbanken*, <http://de.chemdat.info/>.
- [17] **Chen, W. et al.:** *Study of crystallization kinetics by temperature-modulated DSC*, *Polymer* 41 (2000) 4119–4125.
- [18] **Climator:** Website der Firma Climator AB, <http://www.climator.com/>.
- [19] **Cristopia:** Website der Firma Cristopia Energy Systems, <http://www.cristopia.com>.
- [20] **Danley, R. L.:** *Comparison of simulated and actual DSC measurements for first-order transitions*, *Thermochimica Acta* 409 (2004) 111-119.
- [21] **Deutsche Norm DIN 51 004:** Ausgabe: Juni 1994, *Thermische Analyse (TA); Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*, Beuth Verlag GmbH Berlin.
- [22] **Deutsche Norm DIN 51 005 Entwurf:** Ausgabe: Dezember 1999, *Thermische Analyse (TA); Begriffe*, Beuth Verlag GmbH Berlin.
- [23] **Deutsche Norm DIN 51 007:** Ausgabe: Juni 1994, *Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH Berlin.
- [24] **Deutsche Norm DIN 53 765:** Ausgabe: März 1994, *Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren, Thermische Analyse, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)*, Beuth Verlag GmbH Berlin.
- [25] **Deutsche Norm DIN EN ISO 11 357:** Ausgabe: November 1997, *Kunststoffe Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) Teil 1: Allgemeine Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH Berlin.
- [26] **Di Lorenzo, M. L., Wunderlich, B.:** *Melting of polymers by non-isothermal, temperature-modulated calorimetry: analysis of various irreversible latent heat contributions to the reversing heat capacity*, *Thermochimica Acta* 405 (2003) 255–268.
- [27] **Di Marco, V.B., Bombi, G. G.:** *Review: Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks*, *J. of Chromatography A*, 931 (2001) 1-30.
- [28] **Dong, H. B., Hunt, J. D.:** *A numerical model of a two-pan heat flux DSC*, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64 (2001) 167-176.
- [29] **Dörken:** Website der Firma Dörken GmbH & Co. KG, <http://www.doerken.de>.
- [30] **Farlow, S. J.:** *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*, Dover Publications, INC. New York, 1993, ISBN 0-486-67620-X (pbk.).
- [31] **Flammersheim, H. J., Eckardt, N., Kunze, W.:** *The deconvolution of DSC-curves in the experimental time domain*, *Thermochimica Acta* 187 (1991) 269-274.

- [32] **Franke, R.:** *DSC Grundlagen und Gerätetechnik*, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, DSC-Fachseminar 23. – 24. März 2004.
- [33] **Gawron, K., Schröder, J.:** Properties of Salt Hydrates for latent heat storage, *Energy Research*, Vol. 1 (1977) 351-363.
- [34] **Gerthsen, C., Vogel, H.:** *Physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 17. Auflage, 1993, ISBN 3-540-56638-4.
- [35] **Gmelin, E., Sarge, S. M.:** *Calibration of differential scanning calorimeters*, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.
- [36] **Gmelin, E., Sarge, S. M.:** *Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters*. *Thermochimica Acta*, 347:9-13, 2000.
- [37] **Günther, E.:** *Untersuchungen an Latentwärmespeichermaterialien zum Einsatz in der Gebäudeklimatisierung*, Diplomarbeit TU-München Fakultät für Physik, Dezember 2004.
- [38] **Hakvoort, G., Hol, C. M.:** *DSC calibration during cooling*, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56 (1999) 717-722.
- [39] **Hatta, I., Katayama, N.:** *Diagnosis of phase shift in a temperature-modulated calorimetric method*, *J. Thermal Analysis*, Vol.54 (1998) 577-584.
- [40] **He, B. et al.:** *Liquid-solid phase equilibrium study of tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for comfort cooling storage*, *Fluid Phase Equilibria* 212 (2003) 97-109.
- [41] **He, B. et al.:** Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials, *Energy* Vol. 29, Issue 11, Sept. 2004, 1785-1804.
- [42] **He, B.:** *High-Capacity Cool Thermal Energy Storage for Peak Shaving – A Solution for Energy Challenges in the 21st Century*, Doctoral Thesis, KTH Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden 2004.
- [43] **Hemminger, W.F., Cammenga, H. K.:** *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989, ISBN 3-540-15049-8.
- [44] **Hill, M.:** *Innenputz mit Latentwärmespeicher - maxit clima*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [45] **Höhne, G. et al.:** *The temperature calibration of scanning calorimeters*, *Thermochimica Acta*, 160 (1990) 1-12.
- [46] **Höhne, G. W. H.:** Fachbeitrag *Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter*, PTB-Mitteilungen, 100, 1/90, Empfehlung des Arbeitskreises „Kalibrierung dynamischer Kalorimeter“ der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA).
- [47] **Höhne, G. W. H.:** *From DSC curve to thermodynamic potential function*, *Thermochimica Acta*, 187 (1991) 283-292.

-
- [48] **Hummel, H. U.:** *Leichtgewichte mit massiven Speichervermögen: Gipsplatten mit inkorporierten PCM*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [49] **J. Marín et al.:** *Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties*. Measurement Science and Technology, 14(2003)184-189.
- [50] **Jahns, E.:** *Mikroverkapselte PCM: Herstellung, Eigenschaften, Anwendungsgebiete*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [51] **Kittel, Ch.:** *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1993, 10. Auflage, ISBN 3-486-22716-5.
- [52] **Kohlrausch, F.:** *Praktische Physik I*, Teubner Studienbücher Physik, B. G. Teubner Verlag Stuttgart 1985, 23. Auflage, ISBN 3-519-13001-7.
- [53] **Kopitzki, K.:** *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher Physik, B. G. Teubner Verlag Stuttgart 1989, 2. Auflage, ISBN 3-519-13083-1.
- [54] **Kuhn, J.:** *Transportboxen mit Vakuum-Superisolation und PCM-Puffer*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [55] **Lane, G.:** *Solar Heat Storage: Latent Heat Material*, Band I: Background and Scientific Principles. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1983.
- [56] **Lane, G.:** *Solar Heat Storage: Latent Heat Material*, Band II: Technology. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1983.
- [57] **Larson, M. A., Garside, J.:** "Solute clustering and interfacial tension"; J. Crystal Growth 76 (1986) S.88-92.
- [58] **LG Bielefeld:** „Bielefelder 26-Grad-Urteil“, LG Bielefeld, 16.04.2003 - 3 O 411/01.
- [59] **Lorsch, H.:** *Conservation and better utilization of electrical power by means of thermal Energy Storage and solar heating*, Final Summary Report, Report No.: NSF/RANN/SE/G/27976/PR73/5, July 31 1973, University of Pennsylvania, Sec. 6.
- [60] **Masberg, S.:** *Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken*, Dissertation Fakultät für Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 1999.
- [61] **Matino:** Webseite der Firma matino AG, <http://www.matino.com/>
- [62] **Mehling, H. (Herausgeber):** *Sachbericht zum Leitprojekt Innovative PCM-Technologie*, 2004. erhältlich ab 2005 über die Technische Informationsbibliothek der Universität Hannover.

- [63] **Mehling, H., Hiebler, S., Ziegler, F.:** *Latent heat storage using a PCM-graphit composite material: advantages and potential applications*, 4. Workshop IEA Annex 10 'Phase change materials and chemical reactions for thermal energy storage', Benediktbeuern, 28.-29. Oktober 1999.
- [64] **Mehling, H.:** *Latentwärmespeicher*, Themeninfo IV/02, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, Eggenstein-Leopoldshafen, <http://www.bine.info/>.
- [65] **Moon, I. et al.:** *A calibration of the various heat-conduction paths for a heat-flux-type temperature-modulated DSC*, *Thermochimica Acta* 357-358 (2000) 285-291.
- [66] **Nagano, K., et al.:** *Field Experiments on consolidation of stored snow in the ground and a computational simulation for the underground snow storage*, Proceedings TERRASTOCK 2000, 8th international Conference on Thermal Energy Storage.
- [67] **Naumann, R.:** *Wärmekapazitätsmessungen nach Scanning-Methoden bis zu hohen Temperaturen*, *J. Thermal Analysis*, Vol. 53 (1998) 659-669.
- [68] **Netzsch Gerätebau GmbH:** Software: *Netzsch DSC/DTA Corrections, Version 2004.03*.
- [69] **NIST Chemistry WebBook;** *NIST Standard Reference Database Number 69*, June 2005 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [70] **Nölting, J.:** *Scanning Calorimetry with adiabatic or controlled diabatic surroundings*, *Thermochimica Acta* 94 (1985) 1-15.
- [71] **Nordell, B., Johansson, P.:** *Snow Deposit in Rock Cavern for Seasonal Cold Storage*, Proceedings TERRASTOCK 2000, 8th international Conference on Thermal Energy Storage, 2000.
- [72] **Özişik, M. N.,** *Boundary Value Problems of Heat Conduction*, Dover Publications, INC, New York, 1989, S.332-387.
- [73] **Pak, J., et al.:** *Thermal analysis of paraffins by calorimetry*, *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 259-266.
- [74] **Preston-Thomas, H.:** *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*, *Metrologia* 27, 3-10 (1990).
- [75] **Richardson, M. J.:** *Quantitative aspects of differential scanning calorimetry*. *Thermochimica Acta*, 300 (1997) 15-28.
- [76] **Rubitherm GmbH:** *Datenblätter Speicherparaffine*, Internetseite: <http://www.rubitherm.de/>.
- [77] **Rudtsch, S.:** *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*, *Thermochimica Acta*, 382 (2002) 17-25.
- [78] **Sabbah, R. et al.:** *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis*. *Thermochimica Acta*, 331 (1999) 121-144.

-
- [79] **Sarge, S. M. et al.:** *The caloric calibration of scanning calorimeters*, *Thermochimica Acta* 247 (1994) 129-168.
- [80] **Sarge, S. M. et al.:** Fachbeitrag *Die kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter*, PTB-Mitteilungen, 103, 6/93, Empfehlung des Arbeitskreises „Kalibrierung dynamischer Kalorimeter“ der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA).
- [81] **Sarge, S. M. et al.:** *Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode*, *Thermochimica Acta*, 361 (2000) 1-20.
- [82] **Schmitz, H.:** *Affordable Autarkic air conditioning of bionic buildings*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [83] **Schneker, B., Stäger, F.:** *Influence of the thermal conductivity on the Cp-determination by dynamic methods*, *Thermochimica Acta* 304/305 (1997) 219-228.
- [84] **Schubnell, M.:** *Temperature and heat flow calibration of a DSC-Instrument in the temperature range between -100 and 160°C*, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 61 (2000) 91-98.
- [85] **Schwarz, H. R.:** *Numerische Mathematik*, B. G. Teubner-Verlag Stuttgart, 3. Auflage, 1993, ISBN 3-519-22960-9.
- [86] **Skogsberg, K., Nordell, B.:** *Seasonal Snow Storage for Cooling of Hospital in Sundsvall*, Proceedings TERRASTOCK 2000, 8th international Conference on Thermal Energy Storage.
- [87] **Speyer, R. F.:** *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1994.
- [88] **Stefan, J.:** *Ann. Phys. u. Chem.*, Vol. 42, 1891, S.269–286.
- [89] **Stephan, K., Mayinger, F.:** *Thermodynamik Band 2*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 13. Auflage, 1992, ISBN 3-540-54459-3.
- [90] **Strieder, B.:** *Passive Klimatisierung von Containerbauten durch den Einsatz von PCM*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [91] **Tamme, R.:** *Hochtemperatur-Latentwärmespeicher für Dampfprozesse*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [92] **Toda, A. et al.:** *A calibration of complex heat capacity obtained by temperature-modulated DSC in the melting region of polymer crystals*, *Polymer* 41 (2000) 8941–8951.
- [93] **Tolman, C.:** *The Effect of Droplet Size on Surface Tension*, *J. Chemical Physics*, Vol. 17, Nr. 3, March 1949.

- [94] **Van Miltenburg, J. C. et al.:** *Design improvements in adiabatic calorimetry. The heat capacity of cholesterol between 10 and 425 K*, *Thermochimica Acta* 319 (1998) 151-162.
- [95] **Van Miltenburg, J. C.:** *Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes: new measurements of n-heptadecane and n-octadecane*, *Thermochimica Acta* 343 (2000) 57-62.
- [96] **Voigt, W.:** *Chemische Makroverkapselung von PCMs*, Vortrag ZAE Symposium 2004, Garching, 03/2004, http://www.muc.zae-bayern.de/zae/specials/vortraege_2004.html.
- [97] **Wunderlich, B. et al.:** *Melting by temperature-modulated calorimetry*, *Thermochimica Acta* 324 (1998) 77-85.
- [98] **Wunderlich, B. et al.:** *Temperature-modulated differential scanning calorimetry of reversible and irreversible first-order transitions*, *Thermochimica Acta* 330 (1999) 21-38.
- [99] **Wunderlich, B.,** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 11, Phases and Their Transitions, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [100] **Wunderlich, B.,** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 20, Differential Scanning Calorimetry, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [101] **Wunderlich, B.,** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 21, Temperature-Modulated Calorimetry, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [102] **Wunderlich, B.:** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 6, Heat, Temperature and Thermal Analysis, Capacity I, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [103] **Wunderlich, B.:** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 8, Heat Capacity I, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [104] **Wunderlich, B.:** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 16, Heat Capacity I, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [105] **Wunderlich, B.:** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 17, Heat Capacity I, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.
- [106] **Wunderlich, B.:** *Thermal Analysis of Materials – 2003*, University of Tennessee, Knoxville (UTK), Computer Course, Lecture 19, Calorimetry, <http://web.utk.edu/~athas/courses/>.

- [107] **Zalba, B. et al.:** *Review: Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*, Applied Thermal Engineering 23 (2003) 251–283.
- [108] **Zalba, B.:** *Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Procedimiento experimental.*, Tesis Doctoral, Área de Máquinas y Motores Térmicos, Dpto. De Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza, España.
- [109] **Zhang Jinping, Jiang Yi, Jiang Yi:** *A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase change materials*. Measurement Science and Technology, 10 (1999) 201-205.

Veröffentlichungen

Inhalte dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

Lázaro, A., Günther, E., Mehling, H., Hieber, S., Marín, J. M., Zalba, B.: *Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials*, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) 2168-2174.