

Materialforschung für die Wärmewende

Bedeutung der Materialforschung für die Wärmewende

Strukturmaterialien mit wohldefinierten Eigenschaften bestimmen auch im Wärmesektor zu einem erheblichen Teil die Effizienz der Energiesysteme. Gelingt es – neben dem gezielten Design von spezifischen funktionellen Materialparametern – auch die Herstellungskosten gering zu halten, so lassen sich erhebliche Potenziale zur Steigerung der Effizienz nutzen. Dies gilt sowohl bei der Wärmeerzeugung, bei der Wärmespeicherung, als auch bei der Wandlung von Wärme in andere Energieformen wie etwa in elektrische Energie. Die Materialforschung hat in diesem Zusammenhang einen wichtigen Stellenwert. Denn nur durch das grundlegende Verständnis der mikroskopischen Mechanismen, die zu einem bestimmten, oftmals auf komplexe Weise gekoppelten Satz von Materialparametern führen, können innovative Materialien mit optimierten oder gar bisher unbekanntem Eigenschaften für den Einsatz in der technologischen Anwendung hergestellt werden. Die Vielfalt materialwissenschaftlicher Fragestellungen ist immens. Sie ergeben sich aus der kritisch hinterfragenden Grundlagenforschung ebenso wie aus Lösungsansätzen zu konkreten Anwendungen, die die Industrie zukünftig anbieten wird.

Anhand der folgenden Beispiele aktueller Materialforschungsthemen aus dem Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ), dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), dem Institut für Solarenergieforschung (ISFH), dem Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung (ZAE) und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), alle Partner im FVEE, soll die Vielschichtigkeit der Themen aber auch die Wichtigkeit der Materialforschung für die Wärmewende illustriert werden.

Werkstoffkompositforschung für die nachhaltige energetische Biomassenutzung

Der nachhaltige Umgang mit verfügbaren Ressourcen zur Wärmeerzeugung kann durch die Erschließung von Alternativen zu fossilen Brennstoffen

umgesetzt werden. Erhebliches Potenzial liegt dabei in der Verwendung von Rest- und Abfallbiomassebrennstoffen. Die durch die Nutzung dieser Brennstoffe sehr viel höhere Feinstaubemission im Vergleich zu den hochwertigen holzbasierten Biomassebrennstoffen ist durch den Einsatz von Elektro-Abscheidern vermeidbar. In diesen erfolgt die Gasreinigung durch die Abscheidung von elektrisch aufgeladenen Feinstaubpartikeln an Sammelelektroden. Bei der Verwendung von Rest- und Abfallbiomassebrennstoffen in Feuerungen kleiner Leistung haben Elektro-Abscheider jedoch häufig eine geringe ökonomische und funktionelle Anlageneffizienz.

Diese Effizienz zu steigern motiviert die Werkstoffforschung am DBFZ zu Emailkompositen. Das sind kostengünstige Materialien, die hohe Abrasions- und Korrosionsresistenz, Temperaturstabilität im Anwendungstemperaturbereich bis 600 °C mit hoher elektrischer Leitfähigkeit kombinieren. Mittels elektrisch leitfähigem Email kann die Funktionsweise von Emissionsminderungsanlagen auch in korrosiven Umgebungen gewährleistet werden, die durch den Einsatz schwieriger Biomassebrennstoffe bedingt sind.

Die technologische Herausforderung liegt darin, zwei Grundwerkstoffe zu kombinieren, nämlich den elektrisch nicht leitfähigen Emailsclicker mit elektrisch leitfähigen, oxidationsaffinen Zuschlägen, ohne dabei ein Aufschwimmen des Emailkomposits zu erzeugen (*Abbildung 1*). Im Zuge dieser Forschung ist es gelungen, den Nachweis der Kombinationsfähigkeit der Grundwerkstoffe zu erbringen, dem Emailkomposit elektrische Leitfähigkeit zu verleihen und dabei die Abrasions- und Korrosionsbeständigkeit für bestimmte Materialkombinationen sogar noch zu verbessern. Je nachdem wie die Grundwerkstoffe eingestellt werden, ergeben sich unterschiedliche Materialkomposite, die unterschiedliche elektrische bzw. mechanische Eigenschaften und damit unterschiedliche Einsatzpotenziale ermöglichen. Neben der Emissionsminderungstechnik zur Umsetzung der nachhaltigen regionalen energetischen Nutzung von alternativen Biomasse-, Rest- und Abfallbrennstoffen in der thermo-chemischen Biomassekonversion, ist auch der Einsatz in Plattenwärmeübertragern in der Kraftwerkstechnik, oder als Oberflächenbeschichtung in der chemischen Industrie in der Polymerisationsprozess- und Grundstoffsynthese und in weiteren Bereichen möglich.



HZB

Dr. Klaus Habicht
habicht@helmholtz-berlin.de

Dr. Katharina Fritsch
katharina.fritsch@helmholtz-berlin.de

DBFZ

Christian Koch
christian.koch@dbfz.de

DLR

Dr. Antje Wörner
antje.woerner@dlr.de

Thomas Bauer
thomas.bauer@dlr.de

Fraunhofer ISE

Dr. Stefan Henninger
stefan.henninger@ise.fraunhofer.de

ISFH

Dr. Rolf Reineke-Koch
r.reineke-koch@isfh.de

ZAE

Dr. Jochen Manara
jochen.manara@zae-bayern.de

Abbildung 1

Materialien für Abgasfilteranlagen

Links: Korrosionswirkung auf den Elektrodenwerkstoff in einer Abgasfilteranlage nach 24-stündigem Betrieb mit alternativen Biomassebrennstoffen
 Rechts: Probe eines am DBFZ entwickelten elektrisch leitfähigen Emailkomposits mit hoher Abrasions- und Korrosionsresistenz



Materialien für thermische Energiespeicher im Hochtemperaturbereich

Thermische Energiespeicher (auch „Wärmespeicher“ genannt), sind aus Anwendungen wie Thermosflaschen, häuslichen Warmwasserspeichern oder Nachtspeicheröfen bekannt. Verglichen mit anderen Speichertechnologien weisen thermische Energiespeicher, wie sie am DLR untersucht werden, typischerweise Vorteile wie niedrige Kosten, hohe Zyklenstabilitäten und hohe Wirkungsgrade auf.

Es werden üblicherweise drei Typen von Wärmespeichern unterschieden:

- Sensible Wärmespeicher beruhen darauf, ein Medium wie Wasser oder Keramik zu erwärmen.
- Nutzt man einen Phasenübergang aus, handelt es sich um einen Latentwärmespeicher.

- Thermochemische Speicher basieren auf reversiblen chemischen Reaktionen [1,2].

Die Materialfragestellungen zu thermischen Energiespeichern im Hochtemperaturbereich sind vielfältig. Zum einen beziehen sich diese auf die Speichermaterialien wie Keramik, Naturstein, Oxide, Hydride, sowie feste und flüssige Salze. Zum anderen kommen in Speichersystemen weitere Subkomponenten wie Wärmeträger, Behälter, Wärmeübertrager, Pumpen, Ventile, Verrohrung, Isolation und Fundamente zum Einsatz, die zum Teil ebenfalls Fragen zur Materialforschung aufwerfen.

Für das Speichermaterial und die Subkomponenten fokussieren sich die Materialarbeiten für Wärmespeicher im Hochtemperaturbereich auf Bereiche wie Thermomechanik, Partikeltransport, thermophysikalische Eigenschaften, Aspekte des fest-flüssig Phasenwechsels, metallische Korrosion, Zersetzungs-

Abbildung 2

Thermische Energiespeicher:

Technologien im Hochtemperaturbereich sowie die am DLR betriebenen Testanlagen

Sensibel in Feststoffen

Keramik, Naturstein

DLR Technikumsanlage für Regeneratorspeicher

Sensibel in Flüssigkeiten

Flüssigsalz, Mineralöl, Druckwasser

DLR Testapparat zur Entwicklung von Hochtemperatur-Salzen

Latent (fest – flüssig)

Salze

DLR Testanlage für PCM-Speicher

Thermochemisch (Gas-Feststoff-Reaktion)

Salze, Salzhydrate, Oxide, Hydride

DLR Testanlage für thermochemische Speicher

prozesse und Reaktionskinetik. Das breite Spektrum ergibt sich aus den unterschiedlichen Technologien zur Wärmespeicherung (*Abbildung 2*). Für die Verbesserung von kommerziellen Speichern und für die erfolgreiche Markteinführung neuer Technologien zur thermischen Energiespeicherung im Hochtemperaturbereich ist der wissenschaftliche Fortschritt bei vielen dieser Materialfragestellungen entscheidend.

Metallorganische Gerüstmaterialien für Wärmepumpen und Kältemaschinen

Thermische Wärmepumpen und Kältemaschinen, deren Funktionsprinzip auf Wasserdampfadsorption basiert, benötigen Werkstoffe, die einerseits eine hohe Adsorptionskapazität für das Arbeitsmedium aufweisen, andererseits aber auch eine hohe Zyklenstabilität beim wiederholten Durchlaufen des hydrothermalen Kreislaufs besitzen.

Metallorganische Gerüstmaterialien, engl. metal organic frameworks (MOF), sind dafür bestens geeignete Werkstoffe, die am Fraunhofer ISE untersucht und optimiert werden. Ein Vorteil dieser Materialien liegt in ihrem modularen Aufbau: durch geeignete Wahl eines organischen Linkers und eines Metall-Clusters können verschiedene dreidimensionale (3D) Strukturen hergestellt werden. Diese Flexibilität bei der Synthese der mikroskopischen Struktur erlaubt das Maßschneidern für spezifische Anwendungen. Die 3D-Strukturen (*Abbildung 3*) zeichnen sich durch sehr hohe innere Oberflächen und sehr hohe Porenvolumina aus, beides sind die zu variierenden Parameter für die Gassorption. So korreliert ein hohes Porenvolumen mit einer hohen Kapazität, die Oberfläche korreliert mit der Anzahl der Wechselwirkungspunkte und damit mit der Form der Isothermen.

Die für die Anwendung in thermischen Wärmepumpen und Kältemaschinen basierend auf Wasserdampfadsorption so wichtige Zyklenstabilität konnte in Experimenten für verschiedene Kandidaten, beispielsweise mikroporöses Aluminium-Fumarat oder Aluminium-Isophthalat (CAU-10-H), erfolgreich nachgewiesen werden. Maßstabsvergrößerte Synthesen erreichen bereits vor-industrielle Größenordnungen im kg-Maßstab, die für den Bau von Prototypen und zur Demonstration der technologischen Umsetzung ausreichen.

Weitere materialwissenschaftliche Fragestellungen ergeben sich aus der Kombination der funktionellen MOFs mit Trägermaterialien. Hier wurde neben der binderbasierten Beschichtung auf unterschiedlichen Trägern die Direktaufkristallisation als vielversprechend angesehen.

Überhitzungsschutz für Kollektoren mit thermochromen Absorbern

Solkollektoren zur Bereitstellung von Warmwasser und Heizwärme sind ein wichtiger Bestandteil bei der Nutzung regenerativer Energien. Die Solarkollektoren besitzen in der Regel eine sehr gute Effizienz: das Sonnenlicht wird zu etwa 95% absorbiert, Wärme wird nur minimal abgestrahlt und konvektive Verluste werden durch Dämmung und Glasabdeckung reduziert. Dieses Konzept ist optimal, solange die Wärme genutzt beziehungsweise in den Speicher abtransportiert werden kann. Hat der Speicher jedoch seine maximale Betriebstemperatur erreicht, wird die Umwälzpumpe abgestellt und der Kollektor heizt sich bis auf etwa 200 °C auf. Ein solches System muss auf diese hohen Temperaturen und die damit verbundene Dampfbildung ausgelegt sein. Dies ist ein wesentlicher Kostenfaktor.

Eine Lösung bieten thermochrome Absorberschichten, wie sie am ISFH entwickelt werden. Thermochrome Absorberbeschichtungen weisen die Besonderheit auf, dass ihr Emissionsvermögen für Wärmestrahlung stark temperaturabhängig ist: Im Betriebsbereich des Kollektors weist die Oberfläche einen niedrigen, mit dem von marktüblichen hochselektiven Absorbern vergleichbaren Emissionsgrad auf. Oberhalb einer bestimmten Schalttemperatur wird der Emissionsgrad um ein Vielfaches erhöht. Dadurch steigt der durch Strahlung bedingte Wärmetransport zwischen Absorber und Glasscheibe deutlich an, die Kollektor-Wärmeverluste werden erhöht und damit die Stagnationstemperatur gesenkt.

Der Einsatz von thermochromen Absorberbeschichtungen ermöglicht eine signifikante Reduzierung der im Stagnationsfall auf Kollektor und Solaranlage einwirkenden Temperaturbelastungen. Durch Verwen-

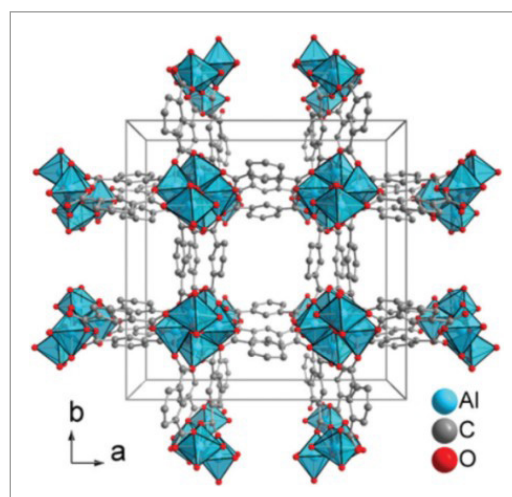


Abbildung 3
Metallorganische Gerüstmaterialien (MOF):
mikroskopische Struktur des MOF Aluminium-Isophthalat CAU-10-H, der am Fraunhofer ISE untersucht wurde.

derung weniger temperaturbeständiger Materialien kann somit eine Kostensenkung für den Kollektor, aber vor allem für das gesamte solarthermische System erreicht werden. Zudem führt die Vermeidung von Dampfbildung im Solarkreis zu einer erhöhten Betriebssicherheit der Anlage.

Der am ISFH entwickelte thermochrome Absorber (*Abbildung 4*) besteht die für den Einsatz im Bauwesen erforderlichen Beständigkeitsprüfungen und Temperaturwechselfests. Das Projekt wird vom BMWi unter dem Förderzeichen 0325988 A und B gefördert.

Innovative Baumaterialien und Bauelemente zur Erhöhung der Energieeffizienz

Die Bundesregierung strebt bis zum Jahr 2020 eine Absenkung der CO₂-Emissionen um 20% gegenüber dem Stand von 1990 an. Dabei kommt der Optimierung der Energieeffizienz eine besondere Bedeutung zu. Ein wichtiger Sektor ist dabei der Gebäudebereich. Heute steht für die energetische Sanierung und den Passiv- sowie Niedrigenergiehausbau in Deutschland eine Vielfalt von Möglichkeiten zur Verfügung. Die Realisierung dieser Ziele erfordert jedoch neben dem Einsatz konventioneller Lösungen (klassische Wärmedämmung, Isolierverglasungen, Wärmerückgewinnung, Sonnenschutz, moderne Heiz- und Klimaanlage) zusätzliche Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, vor allem für neue und innovative Materialien, Komponenten und Systeme.

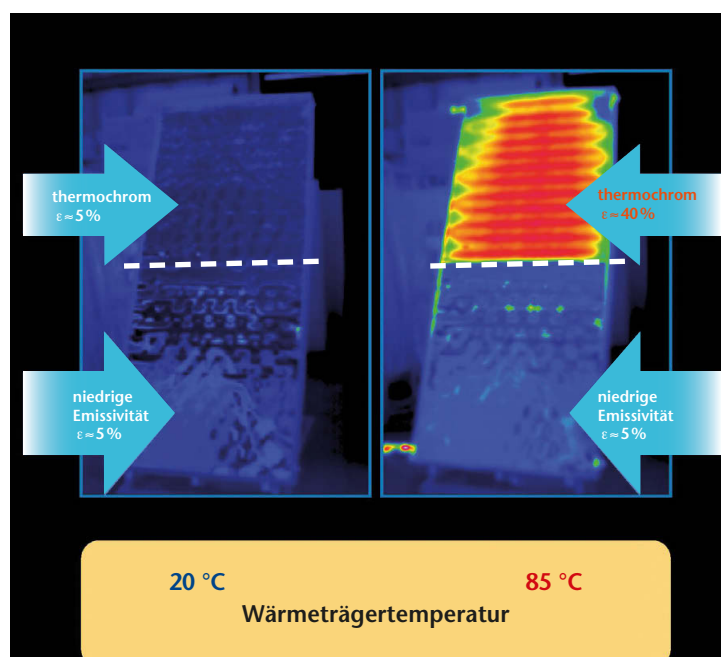
Beispiele für die Materialforschung am ZAE sind das Themenfeld „textile Architektur“ mit niedrigemittierenden Beschichtungen, welche die Wärmedämmung und die thermische Behaglichkeit durch eine verminderte Wärmeabstrahlung verbessern [3], sowie sogenannte Phase Change Materials (PCM), welche Wärme effizient speichern können [4].

Weitere Ansätze mit hohem Entwicklungspotenzial stellen adaptive Gebäudekomponenten dar, die in der Gebäudehülle zum Einsatz kommen und die auf einfache Weise (d. h. passiv) zwischen durchlässig und undurchlässig schalten können [5]. Solche Komponenten eignen sich sowohl für Wärme (schaltbare Wärmedämmung) als auch für Tageslicht bzw. Sonnenstrahlung (schaltbare Verglasung).

Schaltbare Wärmedämmung (siehe *Abbildung 5*) ermöglicht, dass im Winter bei Sonneneinstrahlung die Wärme durch die opake Wand in den Innenraum geleitet wird (wärmeleitender Zustand). Bei fehlender Sonneneinstrahlung hingegen wird die Wärme im Raum gehalten (wärmedämmender Zustand).

Die schaltbare Verglasung funktioniert ähnlich und schaltet bedarfsabhängig von durchsichtig nach nicht-durchsichtig. Eine Weiterentwicklung zu bestehenden Systemen stellt dabei die Schaltung mittels einer Anpassung des Brechungsindex lichtstreuender Materialien dar.

Abbildung 4
Absorber-Vergleich:
Der Kollektor ist zweigeteilt:
oben: thermochromer Absorber
unten: Standard-Absorber
Das Bild zeigt die Infrarot-Abstrahlung beider Absorber bei 20 °C (links) und 85 °C (rechts).
(© ISFH)



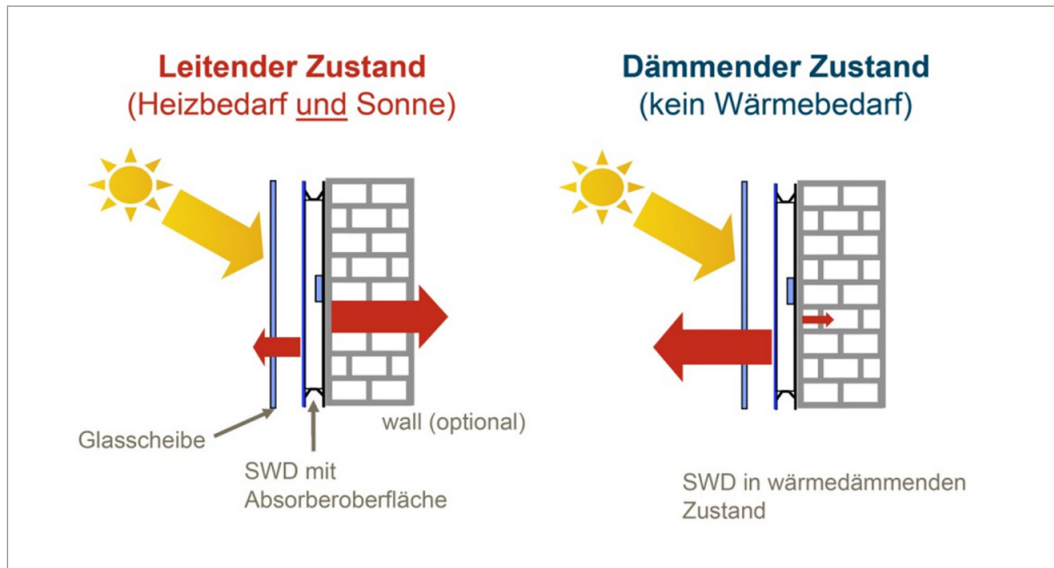


Abbildung 5
Schaltbare Wärmedämmung (SWD)
 Links: Im Winter bei Sonneneinstrahlung SWD wärmeleitend geschaltet, um zusätzliche Energieeinträge zu generieren.
 Rechts: Im Sommer SWD wärmedämmend geschaltet, um Wärmeinträge von außen zu vermindern.

Grundlagenforschung zu mikroskopischen Eigenschaften thermoelektrischer Materialien

Angewandte Forschung zu neuartigen thermoelektrischen Materialien stützt sich vor allem auf makroskopische Charakterisierungsmethoden, die die relevanten Parameter messen, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten (ein Maß für die in einem Material erzeugte elektrische Spannungsdifferenz bei gegebener anliegender Temperaturdifferenz). Diese Materialparameter bestimmen die thermoelektrische Gütezahl eines Materials und damit letztendlich die Effizienz der Umwandlung von Wärme in elektrische Energie.

Um aber gezielte Strategien für die Materialentwicklung und -optimierung zu formulieren, ist das grundlegende Verständnis zu den Ursachen geringer thermischer Leitfähigkeit oder bestimmter elektronischer Eigenschaften notwendig. Diese Eigenschaften erfordern Untersuchungsmethoden mit mikroskopischen Sonden, wie sie mit den Charakterisierungsmöglichkeiten an den Großgeräten des HZB mit Synchrotronmethoden für das elektronische System und Neutronenstreuung für die Untersuchung von Gitterschwingungen, die die Wärmeausbreitung auf atomarer Längenskala beschreiben, zur Verfügung stehen.

Im Zentrum der materialwissenschaftlichen Arbeiten zu Thermoelektrika stehen Modellmaterialien,

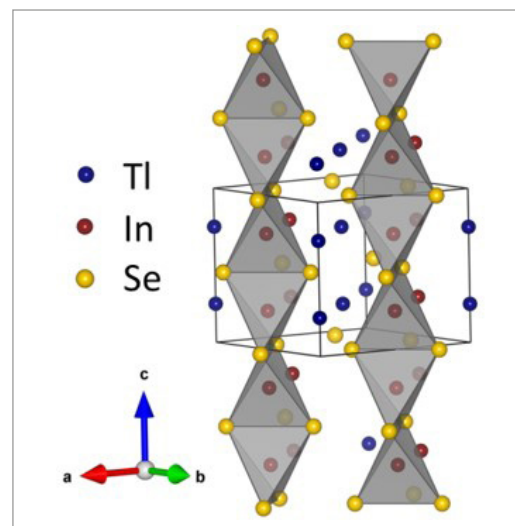
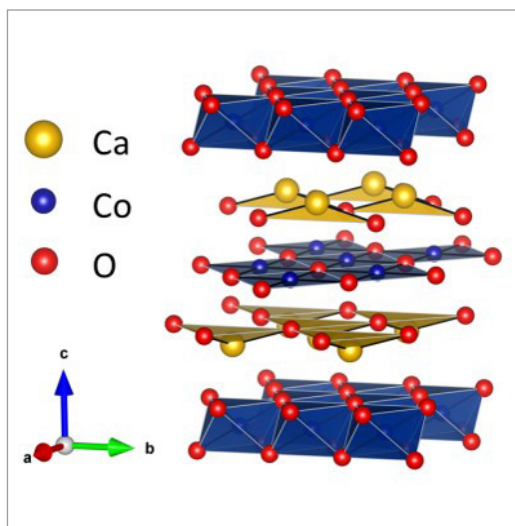


Abbildung 6
Mikroskopische Struktur thermoelektrischer Modellmaterialien.
 Strukturen mit niedriger Dimensionalität (links: zweidimensionaler Schichtaufbau von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, rechts: quasi-eindimensionale Struktur von TlInSe_2) sind potenziell besonders geeignet, gute wärmeisolierende Eigenschaften auf mikroskopischer Längenskala zu zeigen

an denen der Zusammenhang von Kristallstruktur, Dynamik der Gitterschwingungen und elektronischer Bandstruktur untersucht wird. Dabei stehen insbesondere solche Materialien im Fokus, deren Kristallstruktur die (unerwünschte) Wärmeausbreitung durch schwache Kopplung der schwingenden Ionen und Atomrümpfe verhindert. Gleichzeitig gilt es, elektronischen Transport über mikroskopische Grenzflächen und strukturelle Einheiten auf der atomaren Längenskala möglichst ungehindert zu gestatten.

Das in Zukunft an Gewicht gewinnende computer-gestützte Design von Materialien erfordert eine Überprüfung der Verlässlichkeit der berechneten Materialeigenschaften durch den Vergleich mit experimentellen Daten zur Energie und Lebensdauer der Gitterschwingungen sowie zur elektronischen Struktur. Nur bei guter Übereinstimmung können verlässliche Vorhersagen der makroskopischen Materialparameter getroffen werden.

Zusammenfassung

Allein diese begrenzte Auswahl von Beispielen aus der breiten Palette der Materialforschungsthemen zeigt, dass ein grundlegendes Verständnis zu funktionellen chemischen und physikalischen Materialparametern zum gezielten Design von Materialien führt, deren gewünschte Eigenschaften sich durch die jeweilige Anwendung definieren. Die Materialforschung spielt deshalb weiterhin eine wichtige Rolle für die Umsetzung der Energiewende auch im Wärmesektor. Für den Erfolg wird einerseits die schnelle Rückkopplung der gesamten Wertschöpfungskette von der Grundlagenforschung über die anwendungsnahe Forschung bis hin zur industriellen Nutzung benötigt. Andererseits werden die Vielfalt und das Zusammenspiel vieler Forschungsinstitute und Forschungsinfrastrukturen mit der universitären Forschung für den Erfolg der Wärmewende entscheidend sein. Die Vernetzung der FVEE-Forschungseinrichtungen kann deshalb auch für vielfältige Synergien für die Materialforschung genutzt werden.

Referenzen

- [1] Thess, A., Trieb, F., Wörner, A., et al. (2015) Herausforderung Wärmespeicher, *Physik Journal*, 14, pp. 33–39.
- [2] Bauer, T. Steinmann, W.-D., Laing, D, et al. (2012) Chapter 5: Thermal energy storage materials and systems, in „Annual Review of Heat Transfer, Vol. 15, „ edited by Chen, G., Begell House, Inc., pp. 131–177, doi: 10.1615/AnnualRevHeatTransfer.2012004651.
- [3] J. Manara, M. Lenhart-Rydzek, N. Wolf, M. Arduini-Schuster: Niedrigemittierende Funktionsschichten auf Membranen zur Erhöhung der Energieeffizienz. *Bautechnik* 90 (2013) 219–224.
- [4] J. Manara: Wärmespeicher als integrierte und nicht integrierte Bauteile. *DIB* 4 (2011) 3–5.
- [5] H.-P. Ebert, C. Stark, C. Römer, J. Wachtel, M. Reim, S. Vidi, C. Scherdel, W. Körner, H. Weinläder, C. Balzer, G. Reichenauer, J. Manara: Materialien und Komponenten zur energetischen Optimierung von Feuchte, Licht und Wärme in Gebäuden. *EnOB-Symposium „Energieinnovationen in Neubau und Sanierung“*, 20.–21.03.2014, Essen.