



# Salzhydrate in der Thermochemischen Energiespeicherung

David Ingerle  
8A

Betreuerin: Mag.<sup>a</sup> Sabina Mehić

BRG XII Rosasgasse  
Rosasgasse 1-3  
1120 Wien

17. Februar 2023

## **Abstract**

Ein großes politisches und gesellschaftliches Ziel ist die Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen sowie das Erreichen von Klimaneutralität. Das Thema hat durch die massive Erhöhung der Energiepreise im letzten Jahr noch weiter an Bedeutung gewonnen. Eine wesentliche Rolle der Energiewende spielen Energiespeicher, die österreichische Bundesregierung bezeichnet diese sogar als Schlüsseltechnologien.

Energiespeicher können in mechanische, elektrische, elektro-chemische, chemische sowie thermische Speicher unterschieden werden. Ein relativ junges Forschungsgebiet findet sich unter den thermischen Speichern, das der thermochemischen Energiespeicher.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Funktionsweise und der Entwicklung thermochemischer Energiespeicher sowie mit der Herstellung und Analyse möglicher Speichermaterialien. In einem Praktikum an der Technischen Universität Wien wurden Versuche an verschiedenen Speichermaterialien, konkret Salzhydraten, durchgeführt. Es konnten im Praktikum zwar keine geeigneten Stoffe gefunden werden, aber die Forschung läuft weiter. Wenn geeignete Stoffe gefunden werden, haben thermochemische Energiespeicher das Potenzial wesentlich zur Energiewende beizutragen.

## **Danksagung**

Ich möchte mich bei Professor Peter Weinberger von der Technischen Universität Wien für das Mitforschen in seiner Forschungsgruppe bedanken. Zudem möchte ich mich besonders bei Jakob Smith von der Technischen Universität Wien für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima während und nach meiner Teilnahme an der Versuchsreihe bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Betreuungslehrerin Mag.<sup>a</sup> Sabina Mehić bedanken, welche mich auf das Thema dieser Arbeit gebracht hat und mir die Teilnahme am Praktikum, ermöglicht hat.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	6
2. Energiespeicher .....	8
2.1 Arten thermischer Energiespeicher .....	10
2.1.1 Sensible Energiespeicher .....	11
2.1.2 Latente Energiespeicher .....	12
2.1.3 Thermochemische Energiespeicherung .....	12
2.2 Anforderungen an TCES .....	14
2.3 Historische Entwicklung thermochemischer Energiespeicher .....	15
3. Exkurs: Kristalle und deren Synthese .....	17
3.1 Definition von Kristallen.....	17
3.2 Kristallwachstum aus übersättigten Lösungen .....	18
3.2.1 Keimbildung .....	18
3.2.2 Kristallwachstum.....	19
3.3 Salzhydrate.....	19
4. Analytik .....	21
4.1 Thermogravimetrische Analyse .....	21
4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	23
4.3 Röntgenbeugung.....	24
4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse .....	27
5. Einleitung der Versuchsreihe .....	28
5.1 Herstellung der Salzhydrate .....	28
5.2 Analyse der Salzhydrate .....	31
5.2.1 XRD-Analyse .....	31
5.2.2 XRF-Analyse.....	31
5.2.3 STA-Analyse.....	31
6. Ergebnisse der Versuchsreihe .....	33
6.1 Ergebnisse der XRD-Analyse .....	33
6.2 Ergebnisse der XRF-Analyse .....	35
6.3 Ergebnisse der STA.....	36
6.3.1 Ergebnisse der TGA .....	36
6.3.2 Ergebnisse der DSC .....	36

6.4 Interpretation der Ergebnisse .....	38
7. Fazit.....	40
Abkürzungsverzeichnis .....	41
Literaturverzeichnis .....	42
Abbildungsverzeichnis .....	46
Tabellenverzeichnis .....	47

## 1. Einleitung

Aktuell bestimmen zahlreiche Krisen das Leben in Österreich: die Coronapandemie, die Klimakrise, der Ukrainekrieg und neu hinzugekommen die Energiekrise. Aus Gründen des Umweltschutzes ist ein Verzicht auf fossile Energie und eine Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen dringend notwendig. Bereits im Jahr 2015 fand in Paris eine Klimakonferenz statt, wo sich Industriestaaten – darunter auch die Staaten der Europäischen Union – in einem Übereinkommen auf gemeinsame Klimaschutzziele geeinigt haben. Darunter das Ziel der Begrenzung der Erderwärmung unter Zwei-Grad-Celsius sowie die Senkung der weltweiten Treibhausgasemissionen auf Null bis Mitte des 21. Jahrhunderts.<sup>1</sup>

Österreich hat sich im aktuellen Regierungsprogramm das Ziel gesetzt, bis 2040 Klimaneutralität zu erreichen. Dies soll vor allem über eine Dekarbonisierung von Heizsystemen erfolgen, da diese für 10% der Treibhausgasemissionen verantwortlich sind. Landesweit werden circa 1,9 Millionen Heizungssysteme mit fossilen Brennstoffen befeuert, welche zur Zielerreichung somit bis 2040 auf klimaneutrale Systeme umgestellt werden müssen. Dazu zählen etwa Biomasseheizungen, Solarthermie, Geothermie, Wärmepumpen sowie die Nutzung von Abwärme.<sup>2</sup>

Durch den Ukrainekrieg und die daraus resultierenden Sanktionen der EU-Staaten gegen Russland ist die Energieversorgung mit Gas in Österreich derzeit problematisch, da Russland der Hauptversorger ist. Die Preise für Gas sowie Strom sind seit dem Sommer 2022 dadurch extrem gestiegen.<sup>3</sup> Die Motivation zum Energiesparen sollte damit in allen Haushalten groß sein.

Neben den privaten Haushalten bietet der Industriesektor ein großes Einsparungspotenzial, dort liegen rund 30% des energetischen Endverbrauchs in Österreich.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> Das Übereinkommen von Paris. (2022): Abgerufen am 2. Oktober 2022 von [oesterreich.gv.at: https://www.oesterreich.gv.at/themen/bauen\\_wohnen\\_und\\_umwelt/klimaschutz/1/Seite.1000325.html](https://www.oesterreich.gv.at/themen/bauen_wohnen_und_umwelt/klimaschutz/1/Seite.1000325.html)

<sup>2</sup> Rezanja, R., Gantner, A., Terreros, O., & Kelz, J. (2022): Innovative Abwärmenutzung für die Dekarbonisierung der Wärmeversorgung in Wien. (A. INTEC, Hrsg.) Nachhaltige Technologien, Wärmenutzung im Wandel (02|2022), S. 12-14.

<sup>3</sup> Ströbl, G. (2022): Energiepreise steigen, Entlastung kommt früher als geplant. Abgerufen am 2. Oktober 2022 von Der Standard: <https://www.derstandard.at/story/2000138515596/energiepreise-steigen-entlastung-kommt-frueher-als-geplant>

<sup>4</sup> Energie in Österreich - Zahlen, Daten, Fakten. (2021): Wien: Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie.

Für klimaneutrale Energiesysteme ist besonders der Aspekt der Energiespeicherung relevant. Die Verfügbarkeit von Sonne oder Wind als regenerative Energieformen ist aufgrund ihrer Wetterabhängigkeit sehr schwankend, daher ist ein Ausgleich zwischen Herstellung und Verbrauch notwendig. Dies erfolgt durch Energiespeicher. Neben der Speicherung ist eine Erhöhung der Energieeffizienz notwendig, hier ist vor allem der industrielle Sektor gefragt und die Politik gefordert, entsprechende Gesetze zu erlassen. Wesentlich für einen Beitrag zur Klimaneutralität ist dabei auch die Abwärmenutzung aus Produktionsprozessen und deren Speicherung.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Werner, A., & Freiburger, N. (2016): Thermochemische Energiespeicherung als Möglichkeit zur Langzeitspeicherung industrieller Abwärme. (A. Dachverband, Hrsg.) Nachhaltige Technologien, Thermische Speicher (03|2016), S. 20-21.

## 2. Energiespeicher

Energiespeicher sind Schlüsseltechnologien, um das Ziel der österreichischen Bundesregierung zur Klimaneutralität bis 2040 zu erreichen. Sie gleichen Schwankungen zwischen der Herstellung von nachhaltiger Energie und deren Bedarf aus und tragen so zur verlässlichen Energieversorgung bei.<sup>6</sup>

Unter Energiespeicher werden sowohl Speicherbehälter wie z.B. Gastanks, als auch Speichermedien wie z.B. Wasserstoff oder synthetisches Methan verstanden. Manchmal wird darunter auch beides subsummiert, wie etwa bei Batterien.<sup>7</sup>

Eine mögliche Definition wäre

*„Ein Energiespeicher ist ein System, das eine Energiemenge kontrolliert aufnehmen (Beladung), sie über einen im Kontext relevanten Zeitraum in einem Speichermedium zurückhalten (Speicherung) und in einem gewünschten Zeitraum wieder kontrolliert abgeben kann (Entladung).“*

(Ausfelder, et al., 2015)

In Abbildung 1 wird ein Überblick über mögliche Energiespeichersysteme gegeben. Es wird aufgezeigt, welche Energieformen diese speichern und in welcher Form sie die gespeicherte Energie abgeben können.

---

<sup>6</sup> Bundesministerium für Klimaschutz, U. E. (Hrsg.). (2021): Innovative Speichertechnologien. Energy Innovation Austria, Energiespeicher - Schlüsseltechnologien für die Energiewende (5), S. 2-3.

<sup>7</sup> Ausfelder, F., Beilmann, C., Bertau, M., Bräuninger, S., Heinzl, A., Hoer, R., . . . Schieba. (2015): Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung. Chemie Ingenieur Technik, 87(1-2), S. 17-89.



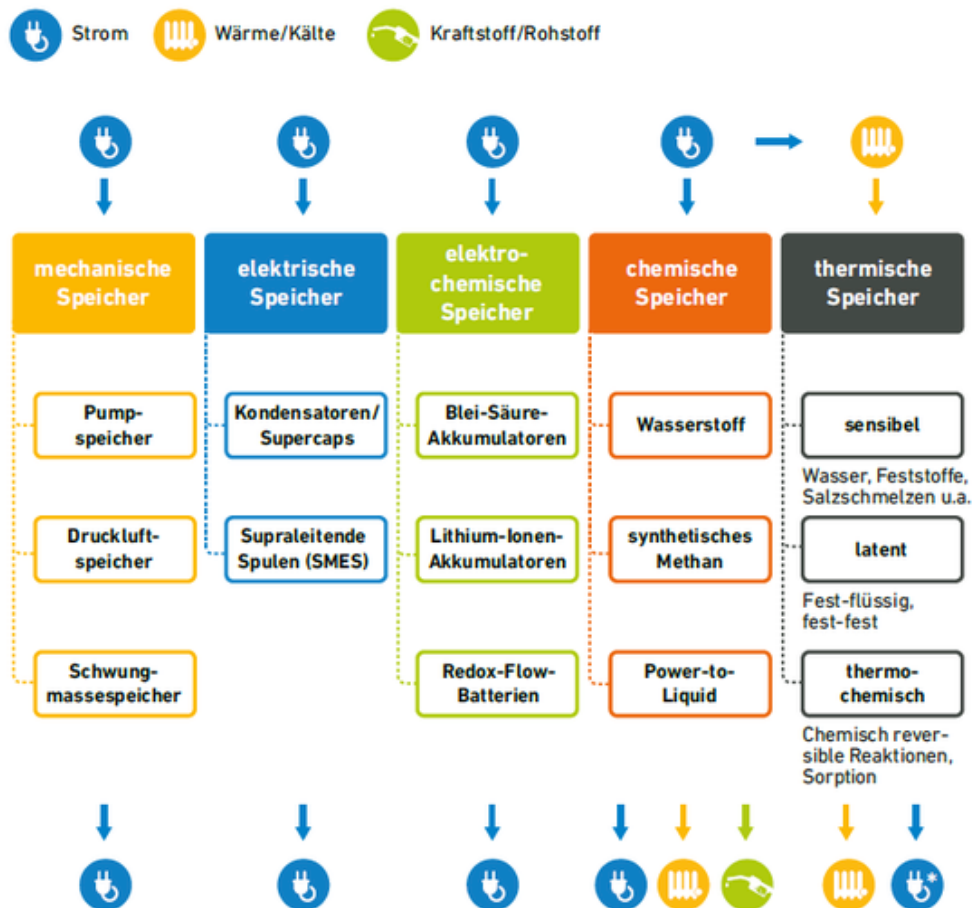


Abbildung 1: Technologieüberblick Energiespeicher  
(Quelle: [www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/e/energiespeicher.html](http://www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/e/energiespeicher.html))

Mechanische Speicher finden sich zumeist in Form von Pumpwasserspeicherkraftwerken oder Druckluftspeicherkraftwerken.<sup>8</sup>

Elektrische Speicher sind z.B. supraleitende magnetische Energiespeicher, in denen Gleichstrom eine Spule durchfließt und so ein Magnetfeld erzeugt, das Energie speichert. Elektrochemische Speicher sind Akkumulatoren wie Lithium-Ionen-Batterien oder Blei-Säure-Batterien. Chemische Speicher wandeln z.B. Wasser mittels Strom in Wasserstoff um, der in herkömmlichen Gasspeichern gespeichert werden kann.<sup>9</sup>

Thermische Speicher sind innovativ und basieren auf der Speicherung von Wärme, also thermischer Energie, über eine definierte Dauer. Diese Energiespeicher werden wiederum

<sup>8</sup> (Ausfelder, et al., 2015)

<sup>9</sup> Energiespeicher-Technologien im Überblick. (2021): Abgerufen am 2. Oktober 2022 von [energie-experten.org](http://energie-experten.org): <https://www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/oekostrom/energiespeicher>

nach ihrem Anwendungsbereich unterschieden, also ob diese als Lang- oder Kurzzeitspeicher verwendet werden, und auf welcher Speichertechnologie sie basieren. Dabei gibt es drei verschiedene Technologien: sensible Wärmespeicher, latente Wärmespeicher sowie thermochemische Wärmespeicher.<sup>10</sup>

Diese drei Technologien unterscheiden sich in ihrer Funktionsweise, sowie ihren Energiedichten und dem jeweiligen Entwicklungsstand, wie in Abbildung 2, schematisch dargestellt wird.

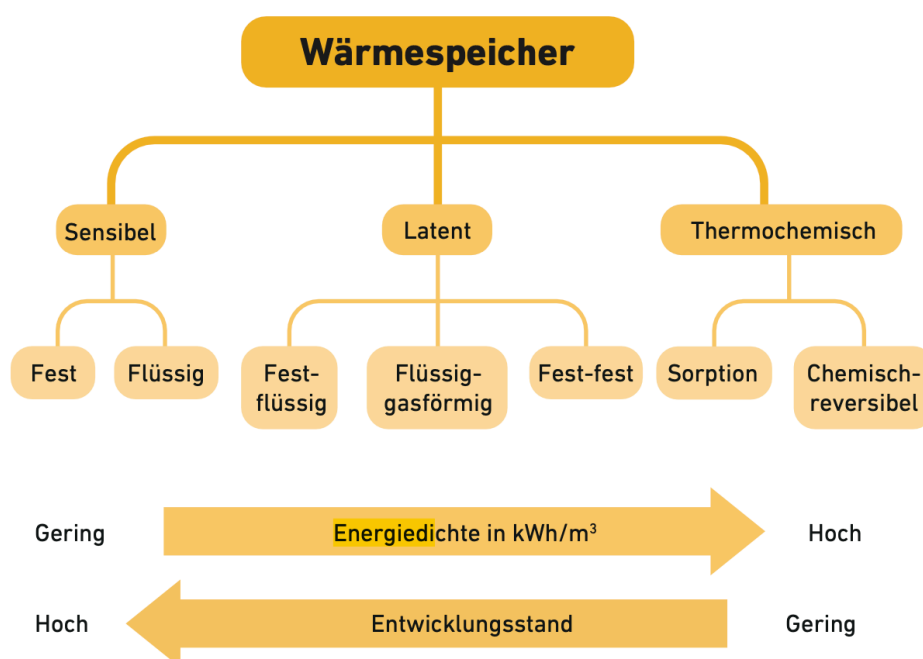


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Wärmespeichertechnologien  
(Quelle: Maier, M. (2017). Großwärmespeicher - Zentraler Baustein einer flexiblen Strom- und Wärmeversorgung. *Renews Spezial*, 80/2017 S.6

## 2.1 Arten thermischer Energiespeicher

In den folgenden Kapiteln werden die drei thermischen Energiespeichertechnologien behandelt und anschließend wird genauer auf die thermochemischen Verfahren eingegangen.<sup>11</sup>

<sup>10</sup> Rogaczewski, M. (2019): Komposit-Materialien als thermochemische Energiespeicher: Synthese und Charakterisierung von Salzhydraten in hierarchisch strukturierten nanoporösen Wirtstrukturen. Universität Hamburg: Dissertation.

<sup>11</sup> (Bundesministerium für Klimaschutz, 2021)

### 2.1.1 Sensible Energiespeicher

Die sensible Energiespeichertechnologie ist die Technologie mit dem höchsten Entwicklungsgrad, somit ist diese am meisten verbreitet.<sup>12</sup>

Diese speichert Wärme durch eine Temperaturänderung des Speichermediums. Die Veränderung ist fühlbar, daher der Name „sensibler Wärmespeicher“. Das Erwärmen des Speichermaterials wird als Beladen bezeichnet, während beim Entladen die Temperatur sinkt. Der daraus resultierende Temperaturunterschied definiert die Wärme, die gespeichert wird. Wärmekapazität, also wieviel Wärme ein Stoff speichern kann, sowie die Masse des Stoffes spielen eine große Rolle bei der endgültigen Energiespeicherdichte.<sup>13</sup> Die Energiespeicherdichte gibt dabei an, wieviel Energie pro Volumeneinheit ein solcher Speicher einlagern kann.<sup>14</sup>

Die sensiblen Energiespeicher haben die niedrigste Energiedichte von den drei Technologien. Sie können also grundsätzlich am wenigsten thermische Energie speichern.<sup>15</sup>

Speichermaterialien von sensiblen Energiespeichern können flüssig-oder fest sein. Aufgrund der hohen Wärmekapazität wird für die flüssige Form meist Wasser gewählt, während als feste Speichermaterialien Ziegel, Beton oder Gesteine verwendet werden. Vorteilhaft an dieser Technologie ist, dass der Speichervorgang, also das Beladen, Speichern und Entladen, praktisch unbegrenzt oft wiederholt werden kann. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Langzeitspeicherung, da eine gute Isolation benötigt wird, um Verluste an die Umgebung zu vermeiden.<sup>16</sup>

---

<sup>12</sup> Maier, M. (2017): Großwärmespeicher - Zentraler Baustein einer flexiblen Strom- und Wärmeversorgung. *Renews Spezial*, 80/2017

<sup>13</sup> (Rogaczewski, 2019)

<sup>14</sup> Speicherdichte. (2022): Abgerufen am 5. Februar 2023 von Bundesverband Geothermie: <https://www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/s/speicherdichte.html>

<sup>15</sup> (Maier, 2017)

<sup>16</sup> (Rogaczewski, 2019)

### 2.1.2 Latente Energiespeicher

Latente Energiespeicher haben im Vergleich zu den sensiblen Energiespeichern eine höhere Energiedichte und sind somit eine begehrtere Technologie, um Energie zu speichern. Jedoch ist diese Technik weniger erforscht und somit nicht besonders gut ausgebaut.<sup>17</sup>

Latente Wärme ist die „verborgene“ Wärme, die bei Phasenübergängen aufgenommen oder freigegeben wird.<sup>18</sup> Daher kommt auch der Name dieser Energiespeichertechnologie. Bei diesen Energiespeichern wird die Wärme in Form von isothermen, also energetisch unveränderten Phasenänderungen, von sogenannten Phasenwechselmaterialien gespeichert. Diese Materialien werden auch PCM's (Phase Change Materials) genannt.<sup>19</sup>

Latentwärmespeicher können Wärme durch fest-flüssige, flüssig-gasförmige oder fest-feste Phasenumwandlungen speichern. Die Art des Phasenübergangs bestimmt auch die Energiespeicherdichte sowie die Volumenänderung der Phasen. So werfen beispielsweise Wärmespeichersysteme, die auf das Ändern der Phase in den gasförmigen Zustand basieren, Schwierigkeiten auf, da sich das Volumen stark erhöht.<sup>20</sup>

PCM's können organische Verbindungen, wie mehrwertige Alkohole und Paraffine oder anorganische Verbindungen wie Metalle, Legierungen sowie Salze oder Salzhydrate sein.<sup>21</sup>

### 2.1.3 Thermochemische Energiespeicherung

Bei den thermochemischen Energiespeichern, kurz TCES, wird Energie in Form von Wärme für Ladeprozesse verwendet und anschließend als chemische Energie gespeichert.<sup>22</sup> Chemische Energie beschreibt jene Energie, welche bei einer chemischen Reaktion frei wird.<sup>23</sup>

Es werden zwei thermochemische Energiespeichertechnologien unterschieden, nämlich auf Reaktionen und Sorptionen basierende. Zur Energiespeicherung werden hier

---

<sup>17</sup> (Maier, 2017)

<sup>18</sup> Latente Wärme. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de:  
[https://www.chemie.de/lexikon/Latente\\_Wärme.html](https://www.chemie.de/lexikon/Latente_Wärme.html)

<sup>19</sup> Knoll, C. (2018): Thermochemische Energiespeicherung. Abgerufen am 11. Jänner 2023 von Wiley Analytical Science: <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitfach.16550>

<sup>20</sup> (Rogaczewski, 2019)

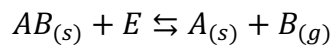
<sup>21</sup> (Knoll, 2018)

<sup>22</sup> (Knoll, 2018)

<sup>23</sup> Chemische Energie. Abgerufen am 2. Jänner 2022 von Chemie.de:  
[https://www.chemie.de/lexikon/Chemische\\_Energie.html](https://www.chemie.de/lexikon/Chemische_Energie.html)

thermochemische Reaktionen verwendet. Bei diesen ist wichtig, dass die Reaktion reversibel sein muss. Die Energie, die für den Ladeprozess verwendet wird, kann freigegeben werden, indem die Reaktion rückgängig gemacht wird.<sup>24</sup>

Exemplarisch kann eine reversible Reaktion wie folgt dargestellt werden:



Diese Reaktion kann in zwei Richtungen ablaufen: Das feste (solid) Edukt  $AB$  kann zu einem festen  $A$  sowie einem gasförmigen (gaseous)  $B$  Edukt reagieren. Diese Reaktion wird als endotherm bezeichnet.<sup>25</sup> Eine endotherme Reaktion benötigt Energie von außen, um abzulaufen.<sup>26</sup> Das ist der Ladeprozess, der thermische Energie benötigt.

Bei der Rückreaktion reagieren die beiden Stoffe,  $A$  &  $B$ , unterschiedlicher Aggregatzustände wieder zu dem ursprünglichen Stoff. Diese Reaktion wird als exotherm bezeichnet und die Energie, die für die endotherme Reaktion benötigt wurde, kann gezielt freigegeben werden, da die Aggregatzustände unterschiedlich sind.<sup>27</sup>

Speichersysteme auf Basis von Sorptionsprozessen verwenden feste oder poröse Stoffe, wie Zeolithe als Speichermaterialien, aber es können auch Salzhydrate verwendet werden.<sup>28</sup>

Im Allgemeinen beschreibt die Sorption das Anreichern eines Stoffes. Unter der Adsorption wird das Anlagern eines Stoffes an der Oberfläche eines anderen, meist festen Stoffes, verstanden. Dieser Vorgang ist im Vergleich zu der Absorption reversibel, also umkehrbar. Bei dem irreversiblen Absorptionsprozess lagert sich ein Stoff in einen anderen ein, er wird aufgenommen.<sup>29</sup>

---

<sup>24</sup> (Knoll, 2018)

<sup>25</sup> (Rogaczewski, 2019)

<sup>26</sup> Endotherme Reaktion. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de: [https://www.chemie.de/lexikon/Endotherme\\_Reaktion.html](https://www.chemie.de/lexikon/Endotherme_Reaktion.html)

<sup>27</sup> (Rogaczewski, 2019)

<sup>28</sup> (Knoll, 2018)

<sup>29</sup> Sorption. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de: <https://www.chemie.de/lexikon/Sorption.html>

Salzhydrate haben die Eigenschaft, dass sie Wassermoleküle in ihr Kristallgitter einbauen und diese durch Energiezufuhr wieder verlieren können. Dieser Prozess ist reversibel und Energie kann somit gespeichert werden.<sup>30</sup>

Vorteilhaft an dieser Energiespeichertechnologie ist, dass sie die höchste Energiespeicherdichte der zuvor genannten Wärmespeicher aufweist. Dies bewirkt, dass viel Energie in einem kleinen Volumen gespeichert werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass es keine besondere thermische Isolierung braucht, um eine höhere Effizienz zu erzielen. Da die Energie chemisch gespeichert wird, kann diese theoretisch ohne Verluste über beliebige Zeiträume bei Raumtemperatur gespeichert werden. Eine mögliche Langzeitspeicherung macht diese Art von Energiespeicherung damit besonders attraktiv für die Forschung.<sup>31</sup>

## 2.2 Anforderungen an TCES

Mögliche reversible Reaktionen, die bei der thermochemischen Energiespeicherung verwendet werden können, sind Dehydrierung oder Dehydratisierung von Metallhydriden, Decarboxylierung von Metallcarbonaten sowie die Dehydratisierung von Salzhydraten.<sup>32</sup> Daraus lassen sich auch die möglichen Speichermaterialien für thermochemische Energiespeichersysteme ableiten, nämlich Übergangsmetalloxide unterschiedlicher Oxidationsstufen und Salzhydrate.<sup>33</sup> Auf letztere wird im Folgenden näher eingegangen, da der praktische Teil der Arbeit den Fokus auf diese legt.

An mögliche Speichermaterialien werden verschiedene Anforderungen gestellt. Der Stoff muss eine reversible endotherme Reaktion, ausgelöst durch thermale Behandlungen, durchlaufen können. Zudem muss eine reversible exotherme Reaktion möglich sein. Wichtig ist auch eine gute Zyklenstabilität. Hin- und Rückreaktion müssen mehrmals wiederholt werden können, ohne dass sich die Speicherdichte verringert.<sup>34</sup>

---

<sup>30</sup> Niermann, M. (2020): Thermodynamische Eigenschaften und Umsatzverhalten von Salzhydraten zur Speicherung und Transformation von Wärme. Universität Hamburg: Dissertation.

<sup>31</sup> (Knoll, 2018)

<sup>32</sup> (Rogaczewski, 2019)

<sup>33</sup> (Knoll, 2018)

<sup>34</sup> Setoodeh Jahromy, S. (2019): From High-value to Byproduct and Waste Materials for Thermochemical Energy and CO<sub>2</sub> Storage. Wien.

Diese Kriterien können mittels der simultanen thermischen Analyse (STA) überprüft werden. Diese thermische Analysemethode kombiniert die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA).<sup>35</sup> Diese Analyse-Methoden werden in Kapitel 4 näher erörtert.

Werden die Anforderungen an die drei Kriterien Zyklenstabilität, Hin- und Rückreaktion erfüllt, wird weiters auf Verfügbarkeit, Preis und Toxizität der Materialien geachtet.<sup>36</sup>

### **2.3 Historische Entwicklung thermochemischer Energiespeicher**

Wie bereits dargestellt, sind die thermochemischen Energiespeicher von den thermischen Energiespeichern die noch am wenigsten entwickelten. Diese finden ihren Ursprung in den frühen 1960ern, als Martin Goldstein, bei der Konferenz der Vereinten Nationen über neue Energiequellen, die Speicherung von Energie mittels chemischer Reaktionen vorschlug.<sup>37</sup> Die intensive Forschung begann allerdings erst Anfang der 2000er, wobei es dabei immer wieder zu Rückschlägen kam. Das Energy Research Center of the Netherlands beispielsweise suchte anhand definierter Auswahlkriterien in der Literatur nach Speichermaterialien für ein Wohnhaus und kam dabei auf Magnesiumsulfat und Eisenhydroxid. Praktische Evaluierungen ergaben aber, dass die Reaktionen nur sehr langsam ablaufen und folglich nicht geeignet sind.<sup>38</sup>

An der Technischen Universität Wien (TU Wien) wurde mithilfe von Suchalgorithmen nach möglichen Speichermaterialien gesucht. Dieser Suchvorgang kann vereinfacht in drei Schritten dargestellt werden. Zuerst wurde nach Fest-Gas Reaktionen in einer Datenbank gesucht.<sup>39</sup> Der Grund hierfür ist, dass Produkte unterschiedlicher Aggregatzustände einfacher getrennt werden können.<sup>40</sup> Anschließend wurden jene Reaktionen herausgefiltert, die exotherm

---

<sup>35</sup> Simultaneous Thermal Analysis (STA). Abgerufen am 7. Jänner 2023 von Netzsch: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/contract-testing/methods/simultaneous-thermal-analysis-sta>

<sup>36</sup> (Setoodeh Jahromy, 2019)

<sup>37</sup> (Setoodeh Jahromy, 2019)

<sup>38</sup> Zeilinger, J. (2022). Evaluation thermochemischer Wärmespeicher zur Integration in den LOHC-Prozess. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg: Dissertation. Abgerufen am 5. Jänner 2023 von <https://d-nb.info/1271426145/34>

<sup>39</sup> Weinberger, P., & Werner, A. Systematische Materialforschung für thermochemische Energiespeicher. Abgerufen am 3. Jänner 2023 von Technische Universität Wien: <https://www.a3ps.at/site/sites/default/files/newsletter/2014/no7/TUWeinberger.pdf>

<sup>40</sup> (Setoodeh Jahromy, 2019)

ablaufen, da diese thermodynamisch nicht passend für thermochemische Energiespeichersysteme sind. In diesem Schritt wurden also die Kriterien für geeignete Speichermaterialien, wie in Kapitel 2.2 genannt, berücksichtigt. Im letzten Schritt wurden dann die praktischen Aspekte bewertet, also die Energiedichte des in der Reaktion involvierten Stoffes wurde überprüft. Zudem wurde die Reversibilität, Toxizität und der Preis überprüft.<sup>41</sup>

Jene in Frage kommende Stoffe wurden dann mittels thermischer Analysemethoden untersucht. Die Analysen ergaben, dass  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Calciumoxalat Monohydrat sich als am vielversprechendsten herausstellte. Die Reaktion zur Energiespeicherung läuft bei einer geeigneten Temperatur ab und anhand erster Tests kann von einer guten Zyklenstabilität gesprochen werden.<sup>42</sup>

---

<sup>41</sup> (Weinberger & Werner)

<sup>42</sup> (Weinberger & Werner)



### 3. Exkurs: Kristalle und deren Synthese

Diese Arbeit legt ihren Fokus auf Salzhydrate als Speichermaterialien für thermochemische Energiespeicher. Um diese besser zu verstehen, muss vorab geklärt werden, was überhaupt Kristalle sind und wie sie entstehen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Kristallisation aus übersättigten Lösungen, da diese wesentlich für den praktischen Versuchsteil dieser Arbeit sind.

#### 3.1 Definition von Kristallen

Kristalle sind Festkörper, die eine dreidimensionale und periodische Bauweise aus Atomen, Ionen und Molekülen aufweisen, die sich regelmäßig wiederholen.<sup>43</sup> Dies wird als Periodizität bezeichnet. Sie unterscheiden sich damit von Festkörpern, die keine periodische Anordnung haben, welche wiederum als amorphe Feststoffe bezeichnet werden. Darunter fallen zum Beispiel Holz, Glas oder Plastik.<sup>44</sup>

Kristalle entstehen durch Kristallisation, das ist der Übergang eines oder mehrerer Stoffe einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase, in einen kristallinen Zustand.<sup>45</sup> Unterschieden wird zwischen der Kristallisation aus einer Lösung, welche gasförmig oder flüssig sein kann, sowie der Schmelzkristallisation. Bei der Kristallisation aus einer Lösung kristallisiert der gelöste Stoff aus, der nur einen Teil der gesamten Lösung ausmacht. Bei der Schmelzkristallisation wird die gesamte Schmelze auskristallisiert.<sup>46</sup>

Damit die Kristallisation erreicht werden kann, muss in beiden Verfahren die Phase übersättigt sein, also sich in einen Zustand über dem Sättigungspunkt befinden.

Die maximale Menge eines gelösten Salzes in einer Phase wird somit überschritten, wodurch die Phase in einen energetisch ungünstigen Zustand gerät. Normalerweise würde es anschließend zu einem Phasenwechsel kommen, welcher jedoch unter den richtigen Bedingungen übergangen werden kann.<sup>47</sup>

---

<sup>43</sup> Kristallisation. (2005): In Thermische Verfahrenstechnik (S. 413-482). Berlin, Heidelberg: Springer.

<sup>44</sup> Zeilmayr, B. (2021): Kristalle im fächerübergreifenden Unterricht. Karl-Franzens-Universität: Diplomarbeit. Abgerufen am 12. Dezember 2022 von: <https://unipub.uni-graz.at/obvugrhs/download/pdf/6321874?originalFilename=true>

<sup>45</sup> (Kristallisation, 2005)

<sup>46</sup> (Kristallisation, 2005)

<sup>47</sup> Übersättigung. Abgerufen am 1. Jänner 2023 von Chemie.de: <https://www.chemie.de/lexikon/Übersättigung.html>

Übersättigung kann somit auf verschiedenen Wegen hervorgerufen werden. Dies kann durch das Abkühlen der Phase, der sogenannten Kühlungskristallisation, erreicht werden. Weiters ist es möglich das Lösungsmittel zu verdampfen, hier handelt es sich um die Verdampfungskristallisation. Es ist auch möglich, diese zwei Methoden mit der Vakuumkristallisation zu kombinieren.<sup>48</sup> Das Ändern der Löslichkeit eines Stoffes ist auch ein Weg, um eine Übersättigung zu erzielen. Durch einen weiteren Stoff, welcher als Verdrängungsmittel bezeichnet wird, kann eine Verdrängungskristallisation hervorgerufen werden.<sup>49</sup>

Eine Übersättigung kann weiters auftreten, wenn Edukte zu einem Produkt, das in der Lösung vorliegt, reagieren. Dieses liegt dann übersättigt vor und kristallisiert demnach. Dies wird Reaktionskristallisation genannt, ein Beispiel für diese ist bekannt als Fällungsreaktion, wo eine Säure und eine Base Salzkristalle bilden.<sup>50</sup>

### **3.2 Kristallwachstum aus übersättigten Lösungen**

Aus einer übersättigten Phase entsteht nicht unmittelbar ein Kristall. Für die Kristallisation wird noch ein Keim benötigt, der durch eine Keimbildung entsteht.<sup>51</sup>

#### **3.2.1 Keimbildung**

Ein Keim bezeichnet die kleinste Einheit eines Stoffes, welche bereits die Charakteristika eines Kristalles aufweist.<sup>52</sup> Keime bilden sich grundsätzlich an Fremdkörpern wie Gefäßwänden oder Staubpartikeln. Da fremde, also ungleiche – heterogene – Stoffe beteiligt sind, wird dies heterogene Keimbildung genannt.<sup>53</sup>

Es gibt neben der heterogenen Variante auch die homogene Keimbildung. Hier sind keine Fremdkörper im Einsatz, es wird angenommen, dass diese aufgrund thermischer

---

<sup>48</sup> (Kristallisation, 2005)

<sup>49</sup> (Kristallisation, 2005)

<sup>50</sup> (Kristallisation, 2005)

<sup>51</sup> Schultz, L., & Freudenberger, J. Kristallisation. Abgerufen am 12. Dezember 2022 von IFW Dresden:

[https://www.ifw-](https://www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm_folder/ikm_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf)

[dresden.de/uploads/groups/ikm\\_folder/ikm\\_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische\\_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf](https://www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm_folder/ikm_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf)

<sup>52</sup> (Zeilmayr, 2021)

<sup>53</sup> Iland, K. (2004): Experimente zur homogenen Keimbildung von Argon und Stickstoff. Göttingen, Deutschland: Cuvillier Verlag.

Schwankungen entstehen.<sup>54</sup> Die primäre homogene Keimbildung tritt seltener auf, hier kann mittels Impfkristallen, welche wie Keime agieren, der Prozess der Keimbildung umgangen und das Kristallwachstum initiiert werden.<sup>55</sup>

Abbildung 3 zeigt schematisch die homogene und heterogene Keimbildung. Bei der homogenen Keimbildung ist zu erkennen, dass keine Fremdkörper vorhanden sind. Anders bei der heterogenen Keimbildung, hier ist erkennbar, wie sich die Keime an den Fremdkörper anheften.

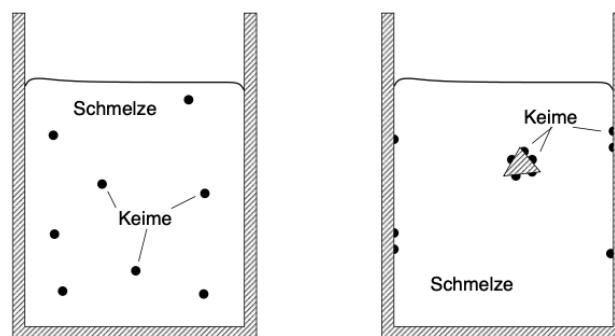


Abbildung 3: Homogenen (links) und heterogene (rechts) Keimbildung  
(Quelle: Schultz, L., & Freudenberger, J. Kristallisation. Abgerufen am 12. Dezember 2022 von IFW Dresden: [www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm\\_folder/ikm\\_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische\\_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf](http://www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm_folder/ikm_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf))

### 3.2.2 Kristallwachstum

Ist ein Keim entstanden, folgt das Kristallwachstum. Bei diesem Vorgang lagern sich Moleküle, Atome und Ionen, die sich in der Phase befinden, an den Keim in einer periodischen Anordnung an und dieser wächst.<sup>56</sup>

### 3.3 Salzhydrate

Kristalle treten im Alltag häufig auf, die meisten Mineralien,<sup>57</sup> Schnee, Eis und Salze sind Kristalle.<sup>58</sup> Diese Arbeit beschäftigt sich mit Salzhydraten.

<sup>54</sup> (Schultz & Freudenberger)

<sup>55</sup> (Iland, 2004)

<sup>56</sup> Schleiden, T. (2008): Zur Erzeugung von Mikropartikeln durch Kristallisation mittels CO<sub>2</sub>-Direktkühlung. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Dissertation

<sup>57</sup> (Zeilmayr, 2021)

<sup>58</sup> Brodicky, S. (2014): Der lange Weg zum Kristall. Abgerufen am 3. Jänner 2023 von Universität Wien: <https://medienportal.univie.ac.at/uniview/forschung/detailansicht/artikel/der-lange-weg-zum-kristall/>

Salzhydrate sind eine Art von Salzen. Sie sind anorganische Salze, die ein oder mehrere Wassermoleküle enthalten, sodass der resultierende kristalline Feststoff die chemische Formel  $AB \cdot nH_2O$  hat.<sup>59</sup> Salzhydrate entstehen, wenn ein Salz in Gegenwart von Wasser eine feste kristalline Struktur bildet.<sup>60</sup>

Speziell an den Salzhydraten ist, dass sie reversibel Wassermoleküle in ihre Kristallstruktur einbauen können. Der Vorgang, wenn Wassermoleküle in die Struktur eingebaut werden, wird Hydratation genannt, beziehungsweise Dehydratation, wenn diese wieder das Kristallgitter verlassen. Dadurch können gewisse Salzhydrate mittels thermischer Energie eine niedrigere Hydratationsstufe erreichen.<sup>61</sup> Die Hydratationsstufe gibt in der Formel  $AB \cdot nH_2O$ , das  $n$  an.

---

<sup>59</sup> Casini, M. (2016): Phase-change materials. In Smart Buildings - Advanced Materials and Nanotechnology to Improve Energy-Efficiency and Environmental Performance (S. 179-218).

<sup>60</sup> Hirschey, J., Gluesenkamp, K. R., Mallow, A., & Graham, S. (2018): Review of Inorganic Salt Hydrates with Phase Change Temperature in Range of 5°C to 60°C and Material Cost Comparison with Common Waxes. Abgerufen am 3. Jänner 2023 von <https://www.osti.gov/servlets/purl/1468092%203.1>

<sup>61</sup> (Niermann, 2020)

## 4. Analytik

Um zu überprüfen, ob mögliche Speichermaterialien für thermochemische Energiespeichersysteme geeignet sind, müssen dessen thermische Eigenschaften analysiert werden. Hierfür werden thermische Analysemethoden verwendet. Grundsätzlich werden bei diesen die Proben abhängig von Zeit und Temperatur untersucht.<sup>62</sup>

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Funktionsweise der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sowie der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC), da diese für den praktischen Teil dieser Arbeit relevant sind. Zudem werden zwei weitere Analysemethoden, die bedeutsam für den experimentellen Teil der Arbeit sind, behandelt, nämlich die Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenfluoreszenz (XRF). Beide können Auskunft über die Zusammensetzung und den Aufbau eines Stoffes geben.

### 4.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) misst Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von Temperaturänderungen über eine gewisse Zeit. Die Temperatur, der die Probe ausgesetzt wird, kann erhöht, gesenkt oder konstant gehalten werden.<sup>63</sup>

Für eine TGA braucht es einen Ofen mit Temperaturprogramm, welcher mit einer präzisen Waage und Probenschale ausgestattet ist. Zudem befindet sich bei manchen TGAs im Ofen ein Thermoelement, welches die Temperatur der Probe misst.<sup>64</sup>

Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse werden graphisch in Form eines Diagrammes wiedergegeben. Es wird die Masse, häufig in Prozent, abhängig von der Temperatur in Grad Celsius angegeben.<sup>65</sup>

Anhand der TGA-Kurve lassen sich mehrere Aussagen über Eigenschaften von Proben tätigen. Verschiedene Zersetzungsmechanismen, wie zum Beispiel die thermische oder oxidative

---

<sup>62</sup> (Rogaczewski, 2019)

<sup>63</sup> Saadatkah, N., Garcia1, A. C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Chaouki, J. (2020): Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98(1), S. 34-43.

<sup>64</sup> (Saadatkah, et al., 2020)

<sup>65</sup> Banerjee, D. Experimental Techniques in Thermal Analysis Thermo-gravimetry (TG) & Differential Scanning Calorimetry (DSC). Abgerufen am 5. Jänner 2023 von <https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf>

Zersetzung, können stoffspezifisch näher beschrieben werden. Die Auswirkungen unterschiedlicher Atmosphären auf spezielle Materialien können untersucht werden. Die thermische Stabilität eines Stoffes kann auch bestimmt werden, hier wird auf thermische Zersetzung zurückgegriffen. Zudem können mit der thermogravimetrischen Analyse Feuchtigkeitsverluste beziehungsweise Trocknungsvorgänge aufgezeichnet werden.<sup>66</sup>

Da bei dieser Analysemethode nur Massenzu- und -abnahmen beobachtet werden können, muss geklärt werden, wie diese beiden Änderungen zustande kommen können.<sup>67</sup>

Eine Massenabnahme, welche bei TGAs häufiger eintritt als ihr Gegenstück, lässt auf mehrere Vorgänge schließen. Einerseits kann eine Zersetzung, also das Zerfallen chemischer Bindungen, Auslöser dafür sein. Dabei entstehen kleinere und somit leichter flüchtige Stoffe, welche wie die bei höheren Temperaturen flüchtigeren Bestandteilen verdampfen. Zuletzt kann auch eine Reduktion auftreten, hier wechselwirkt die Probe mit einer Atmosphäre, was zu einer Massenabnahme führen kann.<sup>68</sup>

Eine Massenzunahme kann durch eine Oxidation mit der Atmosphäre oder Sorptionsvorgängen, also einer Anreicherung von einem Stoff erklärt werden.<sup>69</sup>

---

<sup>66</sup> (Banerjee)

<sup>67</sup> (Banerjee)

<sup>68</sup> (Banerjee)

<sup>69</sup> (Banerjee)

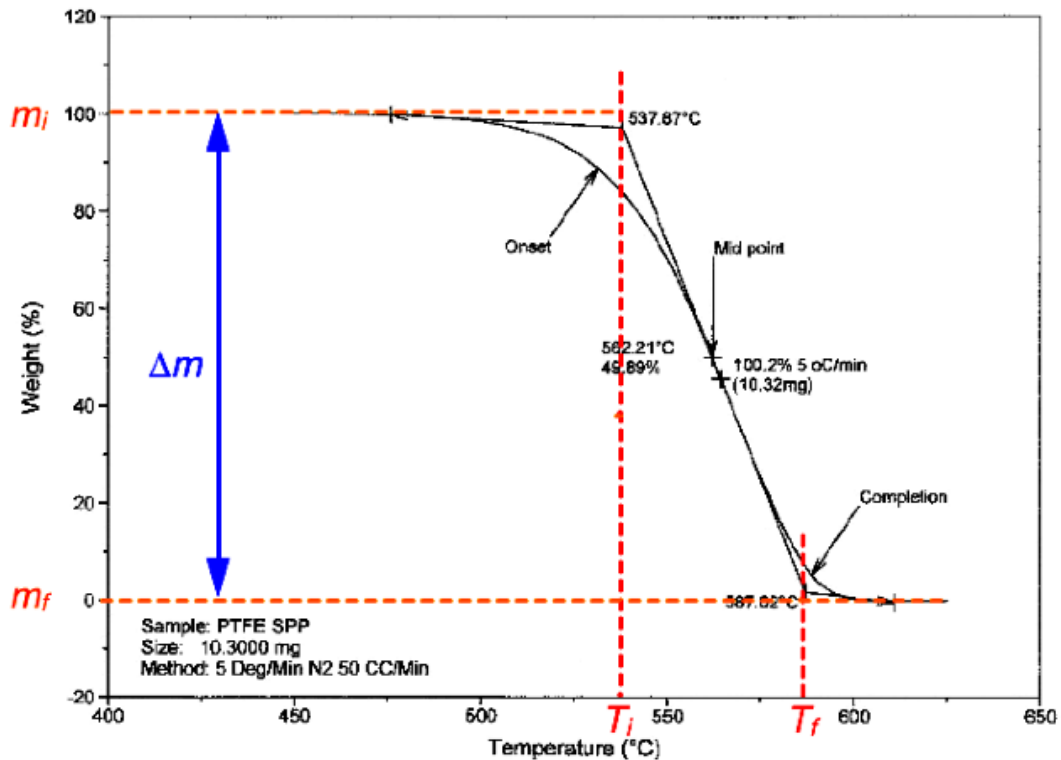


Abbildung 4: Beispiel für eine TGA-Kurve  
 (Quelle: [www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf](http://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf))

Abbildung 4 kann exemplarisch zur Darstellung einer typischen TGA-Kurve herangezogen werden. Die insgesamt Massenzunahme oder Massenabnahme lässt sich anhand der Startmasse ( $m_i$ ) und finalen Masse ( $m_f$ ) berechnen. Diese Änderung wird in Masseprozent angegeben.

Zudem kann abgelesen werden, bei welchen Temperaturen die Massenveränderungen auftreten. Da die Massenveränderung nicht plötzlich, sondern langsam eintritt, kann die „Onset Temperature“ berechnet werden, welche widerspiegelt, wann der Vorgang beginnt.

## 4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist eine thermische Analysemethode, welche Aussagen über thermische Eigenschaften von Feststoffen wie z.B. Polymeren, Kunststoffen sowie kristallinen Festkörpern, treffen kann. Hierbei können Schmelz- und Glasübergangstemperaturen, Wärmekapazitäten, Zersetzungspunkte, Schmelz- und Umwandlungswärmen sowie der Reinheitsgrad von Stoffen analysiert werden. Weiters

können chemische Reaktion auf kinetische Abläufe oder Oxidationsvorgänge untersucht werden.<sup>70</sup>

Dynamische Differenzkalorimetrie, auch bekannt als Differential scanning calorimetry (DSC), ist ein Verfahren der thermischen Analyse zur Messung der notwendigen Energie, um einen möglichst geringen Temperaturunterschied zwischen einer Probe und einer Referenz zu schaffen. Probe und Referenz werden einem identen Temperaturprogramm ausgesetzt, welches beide mit einer kontrollierten Geschwindigkeit erhitzt und abkühlt.<sup>71</sup>

Es gibt 2 Arten von DSCs. Einerseits das Leistungskompensations-DSC. Hier werden Probe und Referenz in identischen, aber getrennten Öfen erhitzt. So kann durch die benötigte Leistung, um beide auf dieselbe Temperatur zu bringen, auf die Wärmekapazitäts- oder Enthalpieänderung geschlossen werden<sup>72</sup>.

Andererseits gibt es das Wärmefluss-DSC. Der grundlegende Aufbau eines Wärmefluss- DSCs besteht aus einem Ofen mit verbundenen Referenz- und Probenhaltern. <sup>73</sup> Temperatursensoren des DSCs messen mit der Zeit die Systemtemperatur der Referenz und Probe. Ist die Temperaturdifferenz konstant, lässt sich daraus schließen, dass Probe und Referenz im thermischen Gleichgewicht liegen. Änderungen des thermischen Verhaltens können anhand einer Änderung der Temperaturdifferenz erkannt werden. Diese Veränderungen werden als „Peaks“ bezeichnet und halten an, bis die Temperatur des Systems kompensiert ist.<sup>74</sup>

### **4.3 Röntgenbeugung**

Die Röntgenbeugung, auch bekannt als X-Ray Diffraction (XRD) ist eine zerstörungsfreie Technik zur Analyse der Struktur von Materialien, hauptsächlich auf atomarer oder

---

<sup>70</sup> Dynamische Differenzkalorimetrie. Abgerufen am 30. September 2022 von [https://www.sbg.ac.at/aff/tech-transfer/messtechnik/DSC\\_german\\_english.pdf](https://www.sbg.ac.at/aff/tech-transfer/messtechnik/DSC_german_english.pdf)

<sup>71</sup> Bhadeshia, H. K. Differential Scanning Calorimetry. Abgerufen am 30. September 2022 von University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf>

<sup>72</sup> (Bhadeshia)

<sup>73</sup> (Bhadeshia)

<sup>74</sup> Masberg, S. (1999): Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken. Abgerufen am 30. September 2022 von <https://d-nb.info/959480935/34>



molekularer Ebene. Bevorzugt werden kristalline Stoffe oder Stoffe mit Periodizität mit dieser Analyse­methode untersucht.<sup>75</sup>

XDR basiert auf dem Fakt, dass Röntgenstrahlen eine Form von Licht mit Wellenlängen in der Nanometer Größenordnung sind. So kann es zur Interferenz kommen, wenn die Strahlen durch einen Stoff mit einer Struktur in derselben Größenordnung gebeugt werden. Die Intensität der Beugung – und folglich auch des aufgrund der Interferenz entstandenen Beugungsmusters – sind definiert durch die Ausgangsrichtung des Röntgenstrahls.<sup>76</sup>

Bei der Röntgenbeugung werden mehrere Techniken unterschieden:

Es gibt die Einkristallkristallographie, hier wird ein einziger Kristall von unterschiedlichen Richtungen von Röntgenstrahlen beschossen. Abbildung 5 zeigt ein mögliches Beugungsmuster für einen Einkristall. Mit diesem lassen sich Aussagen über die Symmetrie sowie die Größe des Kristallgitters treffen. Zudem liefert die Intensität der Flecken des Beugungsmusters Informationen über die einzelnen Atome des Kristalls. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt in der Züchtung des Einkristalls.<sup>77</sup>

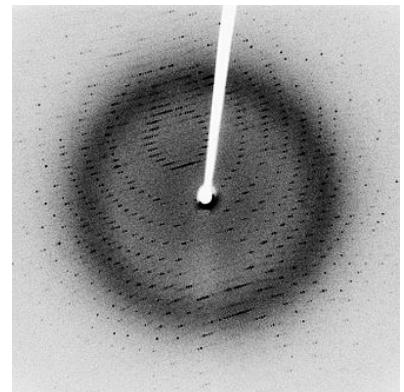


Abbildung 5: Mögliches Beugungsmuster der Einkristallkristallographie (Quelle: [www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html](http://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html))

Aufgrund dessen wird hier häufig zu der Pulverbeugung, auch Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) genannt, gegriffen. Bei dieser Analyse­methode wird anstatt eines Einkristalls ein feingemahlene­s Pulver von Kristallen verwendet.<sup>78</sup> Das Beugungsmuster unterscheidet sich von dem der Einkristallkristallograophie dadurch, dass es aus konzentrischen Ringen unterschiedlicher Intensitäten besteht. Diese Ringe sind in Abbildung 6 links zu erkennen. Das Beugungsmuster von Pulvern kann als Liniendiagramm dargestellt werden, dies wird in Abbildung 6 gezeigt.<sup>79</sup>

<sup>75</sup> XRD Basics. (2018): Abgerufen am 5. Jänner 2023 von <https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html>

<sup>76</sup> (XRD Basics, 2018)

<sup>77</sup> (XRD Basics, 2018)

<sup>78</sup> (XRD Basics, 2018)

<sup>79</sup> (XRD Basics, 2018)

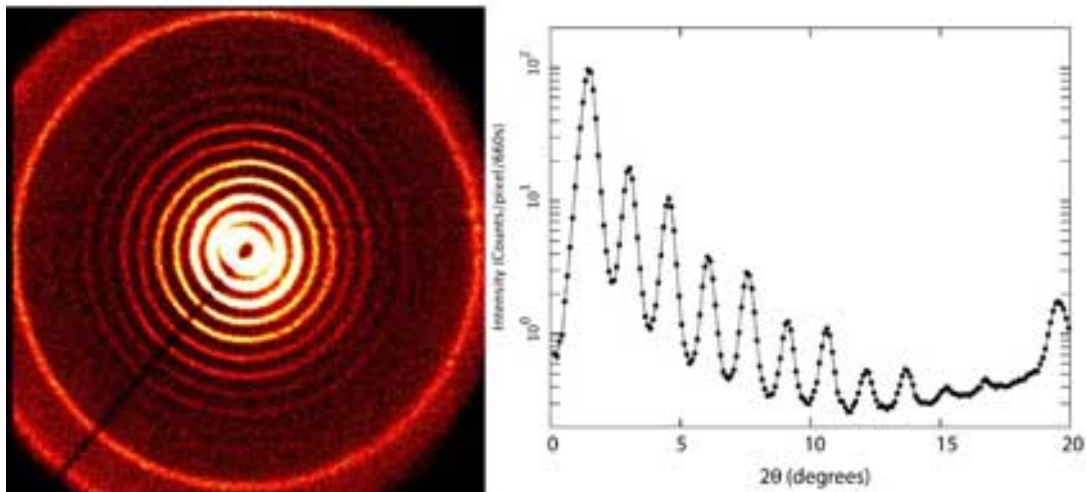


Abbildung 6: Mögliches Beugungsmuster der Pulverbeugung (links)  
 Mögliches Liniendiagramm eines Beugungsmusters der Pulverbeugung (rechts)  
 (Quelle: Abgerufen am 5 Jänner 2023 von [www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html](http://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html))

Es gibt zwei Hauptanwendungen für XRPD. Wie bereits erwähnt, wird XRPD häufig als Alternative zu der Einkristallkristallographie verwendet, weil Pulver wesentlich einfacher in der Herstellung sind als Einkristalle. Außerdem wird die XRPD zur Phasenidentifizierung herangezogen. Das Liniendiagramm des Beugungsmusters eines Kristalls agiert wie ein „Fingerabdruck“. Dieser kann mit einer Datenbank bekannter Muster verglichen werden, um festzustellen, welche kristallinen Stoffe in dem Pulver vorhanden sind.<sup>80</sup>

Weitere Technologien sind Faserbeugung und Kleinwinkelstreuung Diese werden einerseits verwendet, um langkettige Moleküle und andererseits große Proben zu untersuchen.<sup>81</sup>

Im Wesentlichen bestehen Variationen der Röntgenbeugung aus den gleichen Grundbauteilen: einer Apparatur zur Erzeugung der Röntgenstrahlen, einer Kollimation, das ist ein Bauteil, um die Strahlen auf die Probe zu richten, einer Vorrichtung, die die Probe hält und gezielt den Röntgenstrahlen aussetzt und letztlich etwas, um die Strahlen, die durch die Probe gebeugt wurden, aufzufangen und zu erfassen.<sup>82</sup>

<sup>80</sup> (XRD Basics, 2018)

<sup>81</sup> (XRD Basics, 2018)

<sup>82</sup> (XRD Basics, 2018)

## 4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF), welche früher hauptsächlich in der Geologie verwendet wurde, wird heutzutage zur Bestimmung der Zusammensetzung vieler verschiedener Stoffe wie Legierungen, unterschiedlichsten Pulverproben, Flüssigkeiten sowie Filtermaterialien herangezogen.<sup>83</sup>

Die Grundidee, die hinter XRF steckt, ist die Anregung von Atomen der zu analysierenden Probe. Trifft die Röntgenstrahlung auf ein Elektron, wird dieses aus dem Atom hinausgeschlagen. Dadurch fehlt an dieser Stelle ein Elektron, welches von einem weiteren aus einer höheren Schale ersetzt wird. Bei diesem Vorgang wird Fluoreszenzstrahlung freigegeben. Abbildung 6 stellt das

Grundprinzip graphisch dar. Die Energie dieser Strahlung wird definiert von dem Energieunterschied des fehlenden Elektrons und des Elektrons, welches dieses ersetzt. Aufgrund dessen ist die Fluoreszenzstrahlung stoffspezifisch, d.h. jedes Atom hat eine unterschiedlich energetische Strahlung. So können Atome der Probe bestimmt werden.<sup>84</sup>

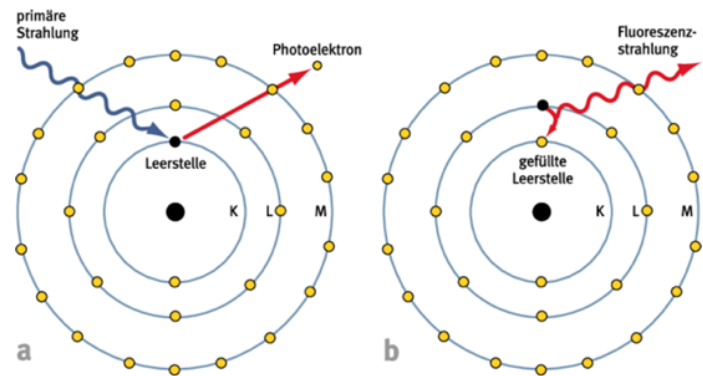


Abbildung 7: Grundprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse  
(Quelle: [www.weltderphysik.de/gebiet/teilchen/licht/synchrotronstrahlung/roentgenfluoreszenzanalyse/roentgenfluoreszenzanalyse/](http://www.weltderphysik.de/gebiet/teilchen/licht/synchrotronstrahlung/roentgenfluoreszenzanalyse/roentgenfluoreszenzanalyse/))

Ein Detektor sammelt diese Fluoreszenzstrahlungen der Probe und wandelt diese in Signale um, welche abhängig von der Energie der eintreffenden Strahlung sind. Diese Signale werden analysiert und geben schlussendlich Auskunft über die atomare Zusammensetzung der Probe sowie die Konzentration bestimmter Atome.<sup>85</sup>

<sup>83</sup> XRF Explained: The Fundamentals of XRF. Abgerufen am 6. Jänner 2023 von Spectro: <https://www.spectro.com/xrf-principle>

<sup>84</sup> (XRF Explained: The Fundamentals of XRF)

<sup>85</sup> (XRF Explained: The Fundamentals of XRF)

## 5. Einleitung der Versuchsreihe

Die Notwendigkeit thermochemischer Energiespeicher wurde in dieser Arbeit bereits deutlich erörtert. Hier legt die Forschung den Fokus besonders auf die Suche von möglichen Speichermaterialien.

Ich erhielt im Zuge eines Praktikums im August 2022 an der Technischen Universität Wien (TU Wien) die Möglichkeit, an dieser Forschung teilzunehmen. Die Versuchsreihe während des Praktikums bildet den empirischen Teil dieser Arbeit. Während des Praktikums wurden 13 Salzhydrate aus übersättigten Lösungen gezüchtet. Dieser Vorgang wurde in Kapitel 3 bereits beschrieben. Weiters wurden die hergestellten Salze auf ihre Zusammensetzung sowie thermischen Eigenschaften mittels der Analysemethoden aus Kapitel 4 untersucht. Gesucht wurden passende Speichermaterialien für den Niedertemperaturbereich bis etwa 120 Grad Celsius (120 °C).

Das Ziel meines Praktikums war es, einen ersten Einblick in die Forschung der Chemie zu erhalten sowie Technologien, die uns der Energiewende einen Schritt näherbringen können, besser kennenzulernen und zu verstehen.

### 5.1 Herstellung der Salzhydrate

Hergestellt wurden sogenannte Tuttonsalsze, eine Art von Salzhydraten. Diese haben die chemische Formel:  $A_2M(EO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . *A*, *M* und *E*, sind jeweils Variablen. *A* kann eines von 4 Ionen sein; Kalium-Ion ( $K^+$ ), Ammonium-Ion ( $NH_4^+$ ), Rubidium-Ion ( $Rb^+$ ) oder Cäsium-Ion ( $Cs^+$ ). *M* kann ( $Co^{2+}$ ), ( $Ni^{2+}$ ), ( $Zn^{2+}$ ), ( $Mn^{2+}$ ), ( $Mg^{2+}$ ), ( $Fe^{2+}$ ), ( $Cu^{2+}$ ) ( $V^{2+}$ ) oder ( $Cd^{2+}$ ) sein und *E* kann nur  $S^{6+}$  oder  $Se^{6+}$  sein.<sup>86</sup>

Insgesamt wurden während des Praktikums 13 Tuttonsalsze hergestellt. Die ersten sechs Produkte basierten auf Kaliumsulfat ( $K_2SO_4$ ), die nächsten sechs auf Ammoniumsulfat und das letzte Salz basierte auf einer Mischung von Kalium- und Ammoniumsulfat in einem Verhältnis von 1:1.

---

<sup>86</sup> Leocádio, R., Perétuo, G., Franco, C., & Batista, A. (2023): Growth and structural characterization of Tutton salt mixed of Co and Ni. REM-International Engineering Journal, 76(1), S. 55-62.

Für *M* wurden fünf verschiedene Salzhhydrate herangezogen: Magnesiumsulfat Heptahydrat ( $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Cobaltsulfat Heptahydrat ( $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Nickelsulfat Hexahydrat ( $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Kupfersulfat Pentahydrat ( $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Zinksulfat Heptahydrat ( $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Diese Salze wurden im Verhältnis 1:1 mit Kalium- oder Ammoniumsulfat gemischt, beim 13. Salz im Verhältnis 1:1 mit dem Kalium- Ammoniumsulfat-Gemisch. Hierbei haben beide Komponenten jeweils 1 Mol.

Alle fünf Salzhhydrate wurden in unterschiedlichen Verhältnissen eingewogen. Einerseits wurden alle Salzhhydrate im gleichen Verhältnis herangezogen, also jeweils zu 0.2 Mol, insgesamt daher 1 Mol. Dann wurde das Verhältnis der Salzhhydrate geändert, sodass jedes Salz einmal 0.6 Mol ausmachen und somit die anderen jeweils 0.1 Mol.

Tabelle 1: Mengenangaben der Salzhhydrate zur Herstellung der Tuttonsalze (eigene Darstellung)

Salzhhydrate & $\text{K}_2\text{SO}_4$	Gleich	$\text{Mg}_{0.6}$	$\text{Co}_{0.6}$	$\text{Ni}_{0.6}$	$\text{Cu}_{0.6}$	$\text{Zn}_{0.6}$
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,627g	4,880g	0,813g	0,813g	0,813g	0,813g
$\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,855g	0,928g	5,566g	0,928g	0,928g	0,928g
$\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,735g	0,867g	0,867g	5,204g	0,867g	0,867g
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,648g	0,824g	0,824g	0,824g	4,944g	0,824g
$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,898g	0,949g	0,949g	0,949g	0,949g	5,693g
$\text{K}_2\text{SO}_4$	5,751g	5,754g	5,754g	5,754g	5,754g	5,754g
Salzhhydrate & $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$	GleichN	$\text{Mg}_{0.6}\text{N}$	$\text{Co}_{0.6}\text{N}$	$\text{Ni}_{0.6}\text{N}$	$\text{Cu}_{0.6}\text{N}$	$\text{Zn}_{0.6}\text{N}$
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,627g	4,880g	0,813g	0,813g	0,813g	0,813g
$\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,855g	0,928g	5,566g	0,928g	0,928g	0,928g
$\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,735g	0,867g	0,867g	5,204g	0,867g	0,867g
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,648g	0,824g	0,824g	0,824g	4,944g	0,824g
$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,898g	0,949g	0,949g	0,949g	0,949g	5,693g
$(\text{NH}_4)\text{SO}_4$	4.361g	4.361g	4.361g	4.361g	4.361g	4.361g

Tabelle 1 zeigt, wieviel Gramm der unterschiedlichen Salzhhydrate eingewogen werden müssen, um die gewünschten Tuttonsalze herzustellen. Die gelb hinterlegten Felder sind jene, welche in den Tuttonsalzen 0.6 Mol der Kationen ausmachen.

Tabelle 2: Zuordnung der abgekürzten Namen der Tuttonsalze mit entsprechenden chemischen Formeln (eigene Darstellung)

Chemische Formeln der Tuttonsalze	Abgekürzter Name
$K_2Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Gleich
$K_2Mg_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Mg <sub>0.6</sub>
$K_2Mg_{0.1}Co_{0.6}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Co <sub>0.6</sub>
$K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Ni <sub>0.6</sub>
$K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.6}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Cu <sub>0.6</sub>
$K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Zn <sub>0.6</sub>
$NH_4Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	GleichN
$NH_4Mg_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Mg <sub>0.6</sub> N
$NH_4Mg_{0.1}Co_{0.6}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Co <sub>0.6</sub> N
$NH_4Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Ni <sub>0.6</sub> N
$NH_4Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.6}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Cu <sub>0.6</sub> N
$NH_4Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Zn <sub>0.6</sub> N
$(K_2)_{0.5}/(NH_4)_{0.5}Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	GleichNK

Wie in Tabelle 2 erkennbar, sind die chemischen Formeln der 13 Tuttonsalze sehr lang und wurden deshalb für die Analyse abgekürzt, was in der zweiten Spalte festgehalten ist. Die Salzhydrate wurden mit 100 ml reinem Wasser unter konstantem Rühren zum Sieden gebracht und auf 30 ml reduziert. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels tritt die Verdampfungskristallisation ein, es bilden sich beim Abkühlen der Lösung Kristalle, welche in Abbildung 8 zu sehen sind.

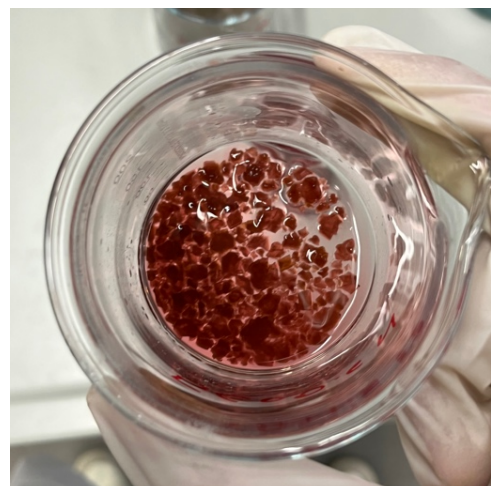


Abbildung 8: Salzkristalle von  $NH_4Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (eigene Darstellung)

## 5.2 Analyse der Salzhydrate

Die 13 Salzhydrate wurden mit den Analysemethoden aus Kapitel 4 untersucht.

### 5.2.1 XRD-Analyse

Die entstandenen Kristalle, welche in Abbildung 8 zu sehen sind, bestehen zwar aus Einkristallen, weswegen die Diffraktometrie am Einkristall in Frage käme. Da die XRPD-Analyse, auch Röntgen-Pulverdiffraktometrie genannt, als schnelle und einfache Routinemethode zur Überprüfung der Phasenreinheit bestens geeignet ist, wurde diese eingesetzt. Zur Probenherstellung mussten die zuvor hergestellten Kristalle das überschüssige Lösungsmittel verlieren. Das wurde mithilfe eines

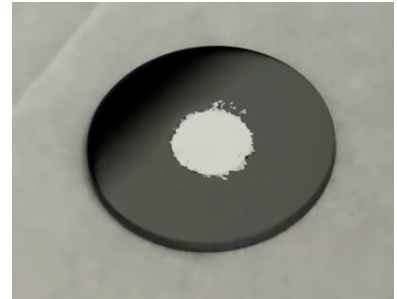


Abbildung 9: XRD-Probe  
(Quelle: [www.youtube.com/watch?v=PxBKvt0j\\_6I](https://www.youtube.com/watch?v=PxBKvt0j_6I))

Rotationsverdampfers erreicht. Essentiell dabei ist, dass nur das Lösungsmittel verdunstet und noch nicht der Speicherungsprozess des Salzes initiiert wird. Anschließend wurden die Kristalle mit einem Mörser und Pistill zu einem feinen Pulver verrieben, auf die Probehalterung des XRPD-Geräts aufgetragen und flach gedrückt (siehe Abbildung 9).

Um die Struktur des hergestellten Salzes zu überprüfen, wurden die Ergebnisse mit einer Datenbank, welche das Beugungsmuster von vielen kristallinen Stoffen beinhaltet, abgeglichen.

### 5.2.2 XRF-Analyse

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse mussten die Kristalle entsprechend präpariert werden. Zehn Gramm des Pulvers wurden mit einem Gramm Bindemittel, in diesem Fall ein Wachs, zu einem Gemenge vermischt und anschließend mit einer Presse in eine vorhergesehene Scheibenform, wie in Abbildung 10 zu sehen ist, gepresst.



Abbildung 10: Gepresste XRF-Probe  
(eigene Darstellung)

### 5.2.3 STA-Analyse

Um festzustellen, bei welcher Temperatur die Speichervorgänge stattfanden, wieviel Energie aufgenommen beziehungsweise abgegeben werden kann und wie sich die Masse des Salzes ändert, wurde eine STA-Analyse durchgeführt.

Diese kombiniert DSC und TGA. Hierfür wurden zehn Milligramm der Kristalle in Pulverform in Aluminium-Tiegel gefüllt und verschlossen. Diese wurden dann in das STA-Gerät platziert und einem entsprechenden Temperaturprogramm unter Sauerstoffausschluss, also in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre, unterzogen. Die Proben wurden bei 2.5 K pro Minute auf zirka 220 °C erhitzt.



## 6. Ergebnisse der Versuchsreihe

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der zuvor erwähnten Experimente dargestellt und ausgewertet.

### 6.1 Ergebnisse der XRD-Analyse

Die Tuttonsalze auf Kaliumsulfat-Basis stimmen alle mit Ausnahme von  $\text{Cu}_{0.6}$  mit einem Tuttonsalz der Form  $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  überein. In Abbildung 11 ist das Beugungsmuster des Salzes  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_{0.6}$ ) in Form einer roten Linie zu erkennen. Es zeigt sich, dass die Peaks des Beugungsmusters mit den Peaks von Kalium Zinksulfat Hydrat ( $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – wie erwähnt, einem Tuttonsalz – übereinstimmen.

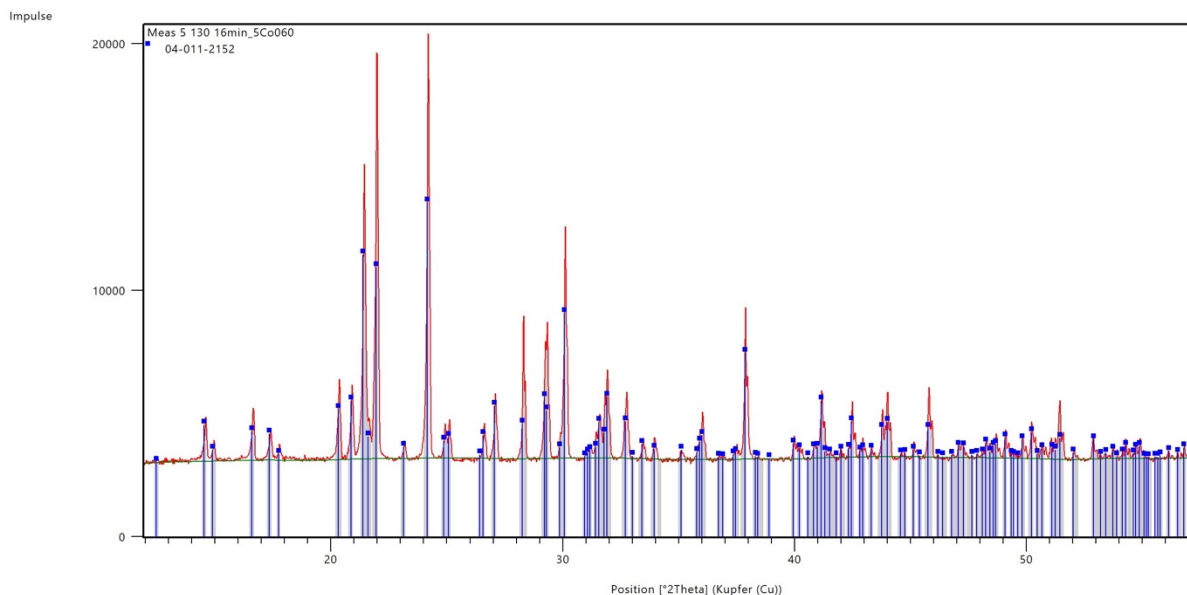


Abbildung 11: XRD-Analyse von  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (eigene Darstellung)

In Abbildung 12 wird das Beugungsmuster von  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_{0.6}$ ) dargestellt. Dieses stimmt zwar größtenteils mit dem Tuttonsalz  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  überein, jedoch ist zu erkennen, wie manche Peaks der Probe nicht mit denen des Referenzsalzes aus der Datenbank abgeglichen werden. Diese ähneln anderen Stoffen, die keine Tuttonsalze sind. Dies lässt auf Verunreinigungen schließen. Die zusätzlichen Stoffe jedoch ergaben, dass sich

ein Überschuss an Kaliumsulfat, im Beugungsmuster von  $\text{Cu}_{0.6}$  sichtbar macht.

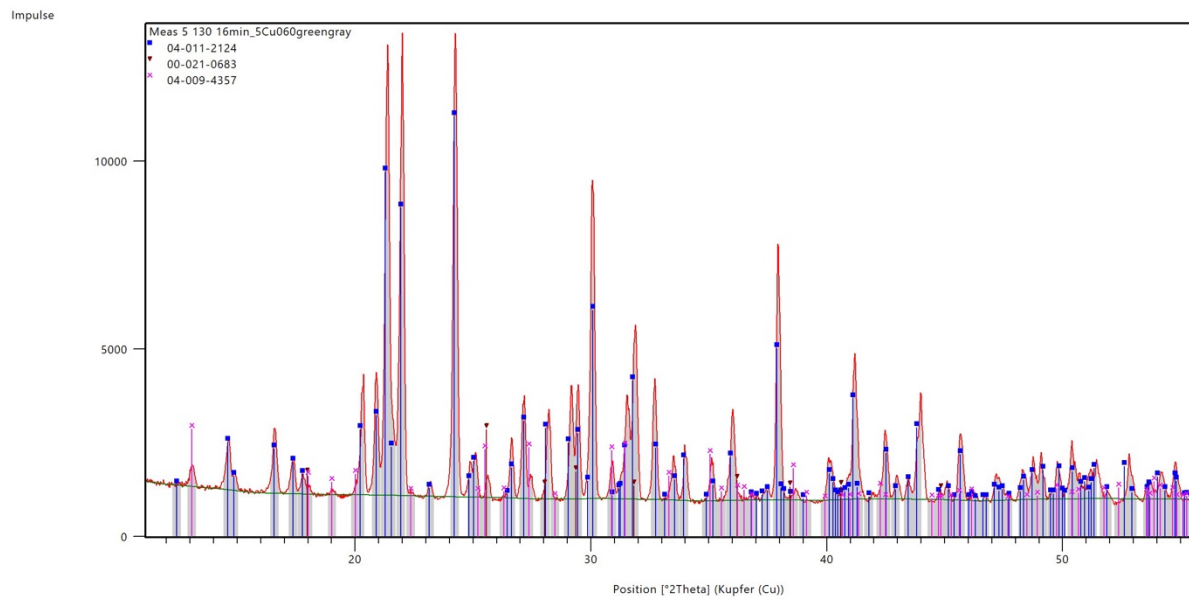


Abbildung 12: XRD-Analyse von  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (eigene Darstellung)

Die Beugungsmuster der Tuttonsalze auf Ammoniumsulfat-Basis stimmen ebenso mit der Grundform der Tuttonsalze überein. Dies ist in Abbildung 13 zuerkennen, welche das Beugungsmuster für  $\text{NH}_4\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zeigt.

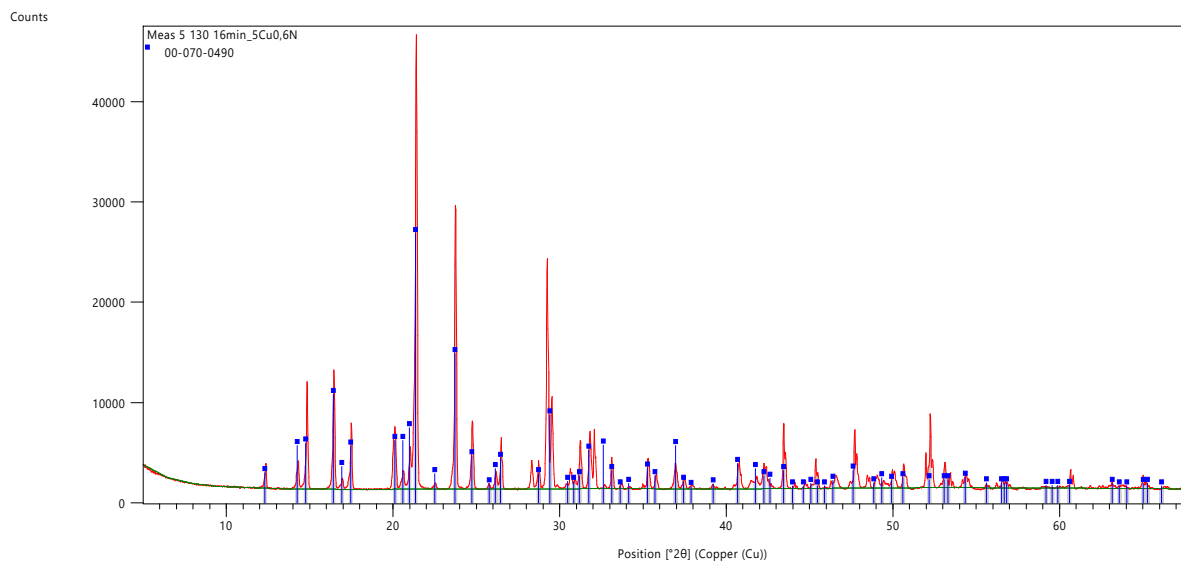


Abbildung 13: XRD-Analyse von  $\text{NH}_4\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (eigene Darstellung)

## 6.2 Ergebnisse der XRF-Analyse

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der XRF-Analyse tabellarisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass jene Stoffe, welche in dem Tuttonsatz 0.6 Mol der Kationen ausmachen, prozentuell am häufigsten vorkommen. Beispielsweise macht Nickel in  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  und  $NH_4Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  65% der Kationen aus. Dies stimmt in etwa mit dem molaren Verhältnis, in welchem die Komponenten bei der Herstellung eingewogen wurden, überein.

Auffällig ist, dass grundsätzlich der Magnesium-Anteil geringer ist. Dieser macht in den Salzen, in welchen Magnesium theoretisch 60% ausmachen sollte, nur 39% und 48% aus. Zudem fällt der prozentuelle Anteil an Magnesium in den Salzen, in welchen die Kationen gleichstark vertreten sein sollten, niedriger aus. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Magnesium könnte löslicher als die anderen Kationen sein und somit eher in Lösung bleiben, während andere Kationen, welche folglich schwerer löslich sind, eher im Produkt aufgefunden werden. Zweitens könnte es sein, dass das XRF-Gerät die Magnesium-Atome aufgrund einer deutlich geringeren Ordnungszahl nur schwieriger quantifizieren kann.

Insgesamt stimmen die molekulare Zusammensetzung der hergestellten Tuttonsalze mit den berechneten Idealwerten überein.

Tabelle 3: Zusammensetzung der hergestellten Tuttonsalze (eigene Darstellung)

	%/Mg	%/Co	%/Ni	%/Cu	%/Zn
Mg <sub>0.6</sub> N	39%	19%	19%	10%	13%
Mg <sub>0.6</sub>	48%	15%	14%	11%	12%
Co <sub>0.6</sub> N	4%	72%	13%	4%	6%
Co <sub>0.6</sub>	5%	69%	11%	7%	8%
Ni <sub>0.6</sub> N	8%	13%	65%	8%	6%
Ni <sub>0.6</sub>	9%	11%	65%	8%	7%
Cu <sub>0.6</sub> N	5%	18%	15%	52%	10%
Cu <sub>0.6</sub>	11%	14%	11%	54%	9%
Zn <sub>0.6</sub> N	5%	16%	15%	8%	55%
Zn <sub>0.6</sub>	8%	13%	13%	9%	56%
GleichNK	10%	27%	29%	17%	18%
GleichN	8%	30%	33%	13%	17%
Gleich	12%	25%	26%	19%	18%

### 6.3 Ergebnisse der STA

Die simultane thermische Analyse wird, wie bereits erwähnt, in die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DCS) unterteilt.

#### 6.3.1 Ergebnisse der TGA

Die TGA ergab, dass die hergestellten Salze 24% bis 29% des Eigengewichts verloren haben. Die Massenabnahme begann bei den meisten Salzen bei zirka 100 °C bis 115°C, jedoch begann der Vorgang bei den nickelhaltigen Tuttonsalsen  $\text{NH}_4\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erst später bei 125 °C und 135 °C. Dies bedeutet, dass der Dehydrationsprozess, also Speicherungsprozess, erst später eintritt.

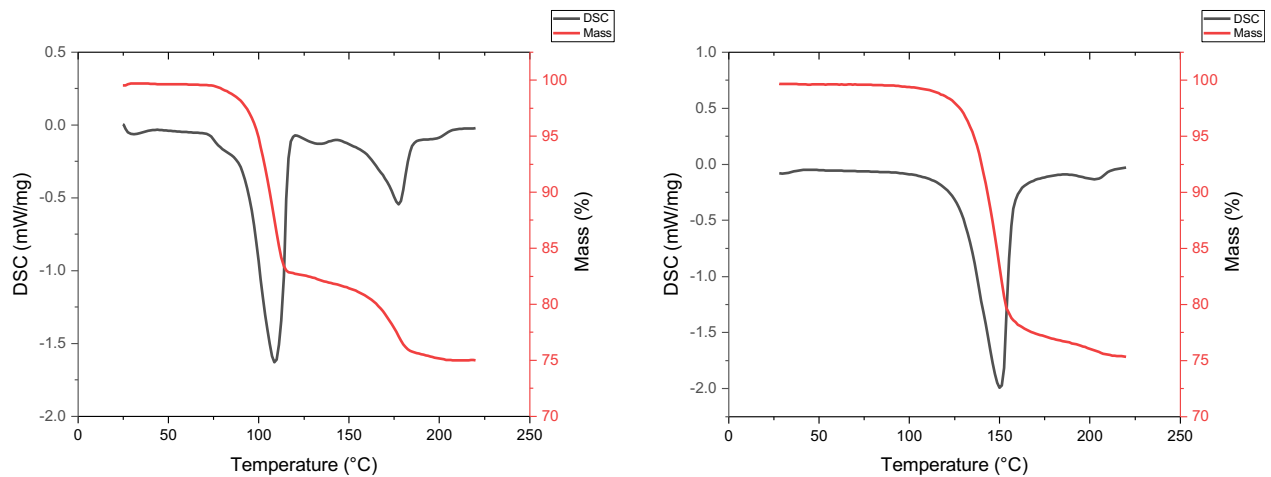


Abbildung 14: STA-Kurven von  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (rechts) (eigene Darstellung)

Abbildung 14 zeigt die STA-Kurven von  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_{0.6}$ ) und  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}_{0.6}$ ). Erkennbar ist, dass die Massenabnahme, dargestellt durch die rote Linie, bei der linken Kurve früher als bei der rechten eintritt. Zudem lässt sich die Massenabnahme ausrechnen. Diese liegt bei  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_{0.6}$ ) bei 25% und  $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni}_{0.6}$ ) bei 24% der ursprünglichen Masse.

#### 6.3.2 Ergebnisse der DSC

Die DSC-Analyse ergab, dass die 13 hergestellten Salze nicht sehr gut geeignet sind als thermochemische Speichermaterialien für den Niedertemperaturbereich. Bei acht von den 13

Tutttonsalzen ist nur ein Peak in der DSC-Kurve vorhanden. In den restlichen fünf, welche alle mit Ausnahme von  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Ni_{0.6}$ ) auf Kaliumsulfat-Basis sind, lassen sich 2 Peaks beobachten. Diese Peaks geben Auskunft darüber, wann der Dehydrationsprozess stattfindet und wieviel Energie gespeichert werden kann. Zwei Peaks bedeuten, dass das Dehydrieren über zwei Schritte abläuft.

Noch am ehesten geeignet scheint  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.6}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Cu_{0.6}$ ) zu sein. Die STA-Kurve ist in Abbildung 15 zu sehen. Hier repräsentiert die schwarze Kurve die DSC-Kurve. Der größte Peak, welcher mit einem „a“ gekennzeichnet ist, liegt zwischen 100 °C und 125°C. Bei dieser Probe liegen knapp 70% des Peaks unter 120°C, was sie am attraktivsten zur Speicherung im Niedertemperaturbereich macht. Es handelt sich hier um zirka 650 J/g.

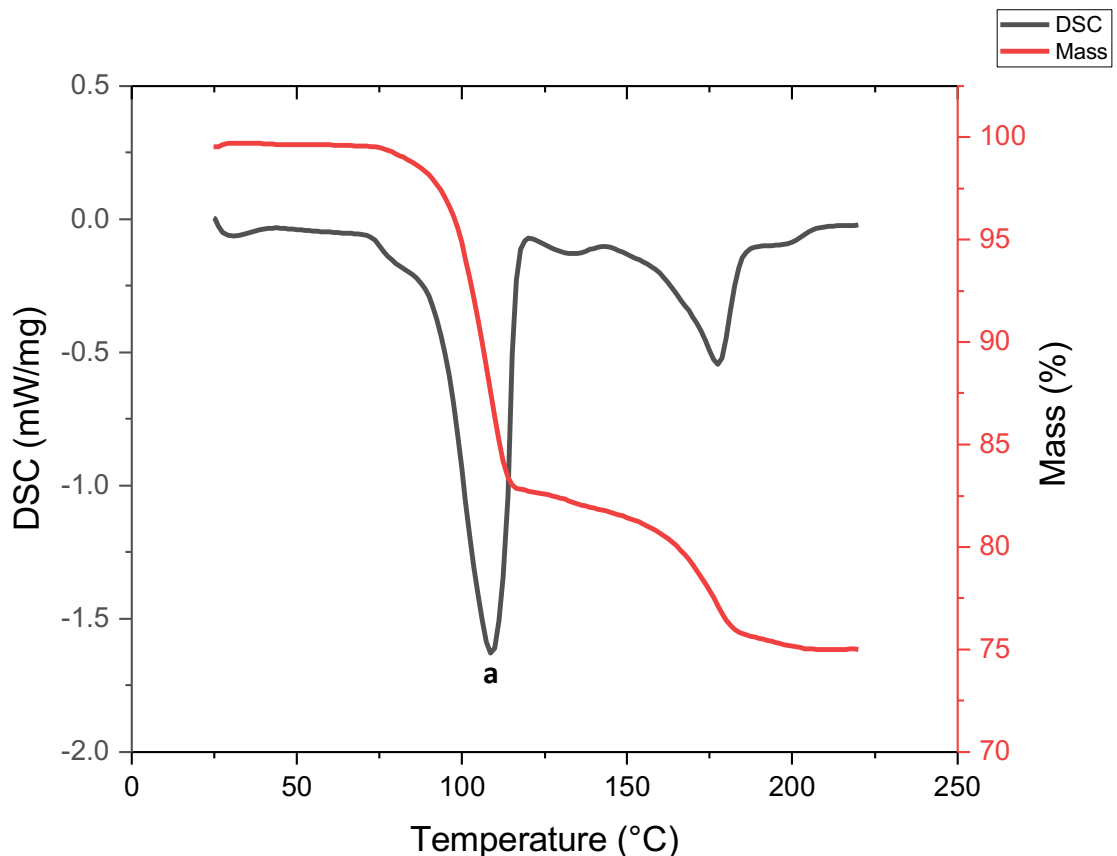


Abbildung 15: STA-Kurve von  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.6}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (eigene Darstellung)

Es gibt noch fünf weitere Tutttonsalze, die ähnliche thermische Eigenschaften aufweisen:  $Mg_{0.6}$ ,  $Co_{0.6}$ ,  $Zn_{0.6}$ ,  $Cu_{0.6}N$  und  $Zn_{0.6}N$ .

Ein Salz, welches unpassend für den Niedertemperaturbereich ist, ist  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Ni_{0.6}$ ). Dieses hat, wie erwähnt, nur einen Peak, welcher bei ungefähr 150 °C sein Extremum erreicht. Dies führt dazu, dass nur 14% des Peaks unter 120 °C liegen und das Salz für den Niedertemperaturbereich ungeeignet ist. Ähnliches lässt sich über die noch nicht erwähnten Salze – Gleich,  $Mg_{0.6}N$ ,  $Co_{0.6}N$ ,  $Ni_{0.6}N$ , GleichN und GleichNK – sagen.

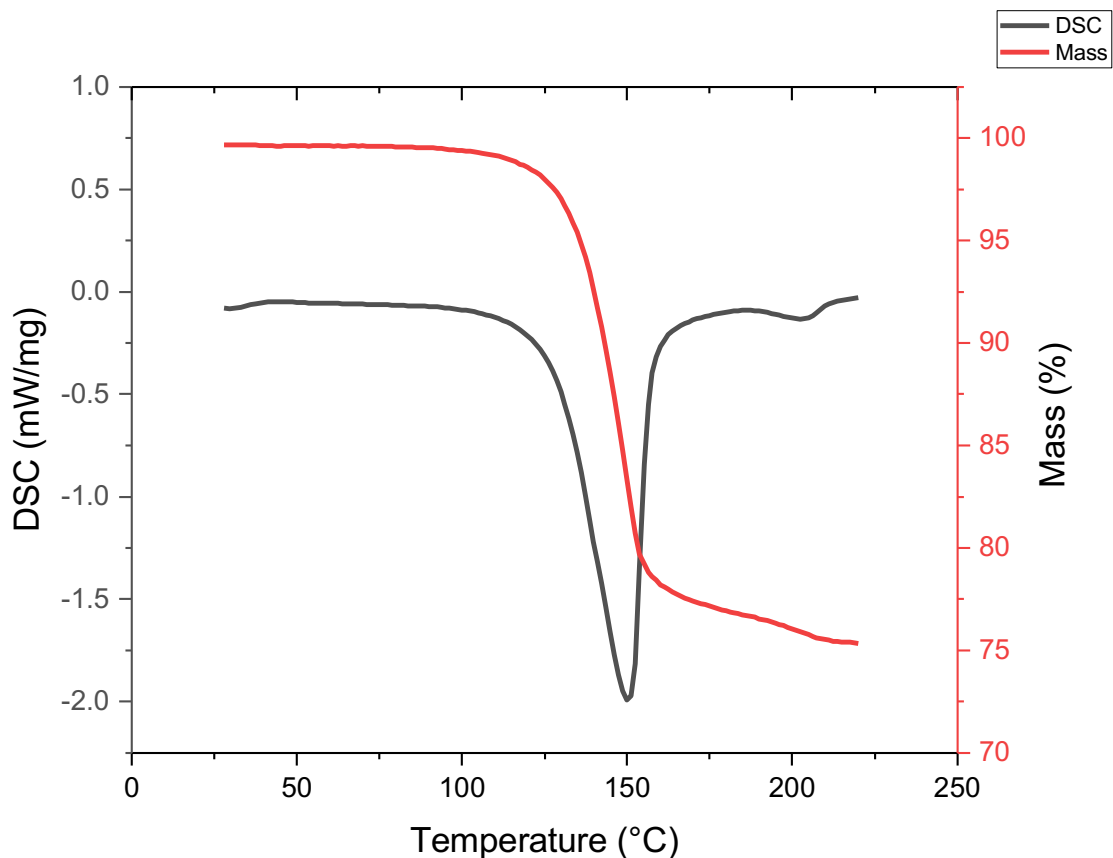


Abbildung 16: STA-Kurve von  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.6}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (eigene Darstellung)

#### 6.4 Interpretation der Ergebnisse

In der Versuchsreihe wurden 13 Salze hergestellt, wobei zuerst überprüft wurde, ob bei der Herstellung Fehler unterlaufen sind. Dafür wurde auf die XRPD-Analyse und XRF-Analyse zurückgegriffen. Die Struktur der Salzhydrate wurde mittels XRPD-Analyse untersucht, welche ergab, dass zwölf der Salze die Kristallstruktur eines Tuttonsalzes zeigen. Das 13. Salz,  $K_2Mg_{0.1}Co_{0.6}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Co_{0.6}$ ), zeigt zwar auch die gewünschte Struktur auf, beinhaltet jedoch zudem Stoffe, dessen Kristallstrukturen von der der Tuttonsalze abweichen. Die XRF-Analyse, welche die molekulare Zusammensetzung der Proben bestimmt, ergab, dass die Verhältnisse der Kationen in etwa den Idealwerten der Tuttonsalze entsprechen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Herstellung der Salze im großen und ganzen erfolgreich war.

Ob die 13 Salze nun als thermochemische Speichermaterialien für den Niedertemperaturbereich geeignet sind, wurde mit der STA-Analyse bestimmt. Hier wurden die Ergebnisse der TGA-Analyse und der DSC-Analyse getrennt präsentiert. Die thermogravimetrische Analyse konnte bestimmen, dass eine Massenabnahme, welche auf eine Dehydrierung schließen lässt, bei durchschnittlich über 100 °C beginnt, bei manchen Salzen erst bei über 120 °C. Insgesamt verloren die Salze rund ein Viertel des Eigengewichts, was den Erwartungen der Forschungsgruppe entsprach.

Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde gezeigt, dass die hergestellten Salze erst vergleichsweise spät dehydrieren. Das führt dazu, dass der Speichervorgang erst bei höheren Temperaturen abläuft und die Proben für den Niedertemperaturbereich somit nicht besonders gut geeignet sind.

Die Möglichkeit, dass die Salze geeignet für die Anwendung mit höheren Betriebstemperaturen – beispielsweise in der Industrie – sein könnten, besteht, ist aber nicht Ziel dieser Forschung.

## 7. Fazit

Durch die zunehmende Verwendung von klimafreundlichen Energiequellen steigt die Nachfrage nach Energiespeichersystemen. Es gibt viele unterschiedliche solcher Systeme, thermochemische Energiespeicher stehen noch eher am Beginn der Forschung, scheinen jedoch großes Potenzial zu haben. Wesentliche Vorteile sind die hohe Energiespeicherdichte sowie eine mögliche Langzeitspeicherung ohne thermische Isolierung.

Während meines Praktikums wurden in der Versuchsreihe an der Technischen Universität Wien keine passenden Salzhydrate gefunden. Eine große Hürde ist die Materialsuche nach geeigneten Speicherstoffen. Erst wenn diese vorliegen, ist eine effektive Nutzung dieser Technologie möglich.

Die österreichische Bundesregierung definiert effiziente Energiespeicher als Schlüsseltechnologien zur Erreichung der Klimaneutralität. Wenn die Forschung passende Speichermaterialien findet, können uns thermochemische Energiespeichersysteme der Energiewende einen großen Schritt näherbringen.



## Abkürzungsverzeichnis

DSC	Differential scanning calometry
PCM	Phase Change Materials
STA	Simultane thermische Analyse
TCES	Thermochemische Energiespeicher
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgenbeugung
XRPD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

## Literaturverzeichnis

*Übersättigung*. Abgerufen am 1. Jänner 2023 von Chemie.de:

<https://www.chemie.de/lexikon/Übersättigung.html>

Ausfelder, F., Beilmann, C., Bertau, M., Bräuninger, S., Heinzl, A., Hoer, R., Schieba. (2015):

*Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung*. Chemie Ingenieur Technik, 87(1-2), S. 17-89.

Banerjee, D. *Experimental Techniques in Thermal Analysis Thermogravimetry (TG) & Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Abgerufen am 5. Jänner 2023 von

<https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf>

Bhadeshia, H. K. *Differential Scanning Calorimetry*. Abgerufen am 30. September 2022 von

University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf>

Brodicky, S. (2014): *Der lange Weg zum Kristall*. Abgerufen am 3. Jänner 2023 von Universität Wien:

<https://medienportal.univie.ac.at/uniview/forschung/detailansicht/artikel/der-lange-weg-zum-kristall/>

Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und

Technologie. (2021): *Innovative Speichertechnologien*. Energy Innovation Austria, Energiespeicher - Schlüsseltechnologien für die Energiewende(5), S. 2-3.

Casini, M. (2016): *Phase-change materials*. In Smart Buildings - Advanced Materials and Nanotechnology to Improve Energy-Efficiency and Environmental Performance (S. 179-218).

*Chemische Energie*. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de:

[https://www.chemie.de/lexikon/Chemische\\_Energie.html](https://www.chemie.de/lexikon/Chemische_Energie.html)

*Das Übereinkommen von Paris*. (2022): Abgerufen am 2. Oktober 2022 von oesterreich.gv.at:

[https://www.oesterreich.gv.at/themen/bauen\\_wohnen\\_und\\_umwelt/klimaschutz/1/Seite.1000325.html](https://www.oesterreich.gv.at/themen/bauen_wohnen_und_umwelt/klimaschutz/1/Seite.1000325.html)

*Dynamische Differenzkalorimetrie*. Abgerufen am 30. September 2022 von

[https://www.sbg.ac.at/aff/tech-transfer/messtechnik/DSC\\_german\\_english.pdf](https://www.sbg.ac.at/aff/tech-transfer/messtechnik/DSC_german_english.pdf)

*Endotherme Reaktion*. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de:

[https://www.chemie.de/lexikon/Endotherme\\_Reaktion.html](https://www.chemie.de/lexikon/Endotherme_Reaktion.html)

- Energie in Österreich - Zahlen, Daten, Fakten.* (2021). Wien: Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie.
- Energiespeicher-Technologien im Überblick.* (2021): Abgerufen am 02. Oktober 2022 von [energie-experten.org](https://www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/oekostrom/energiespeicher): <https://www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/oekostrom/energiespeicher>
- Hirschey, J., Gluesenkamp, K. R., Mallow, A., & Graham, S. (2018): *Review of Inorganic Salt Hydrates with Phase Change Temperature in Range of 5°C to 60°C and Material Cost Comparison with Common Waxes.* Abgerufen am 3. Jänner 2023 von <https://www.osti.gov/servlets/purl/1468092%203.1>
- Iland, K. (2004): *Experimente zur homogenen Keimbildung von Argon und Stickstoff.* Göttingen, Deutschland: Cuvillier Verlag.
- Knoll, C. (2018): *Thermochemische Energiespeicherung.* Abgerufen am 11. Jänner 2023 von Wiley Analytical Science: <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitfach.16550>
- Kristallisation.* (2005): In *Thermische Verfahrenstechnik* (S. 413-482). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Latente Wärme.* Abgerufen am 2. Jänner 2023 von [Chemie.de](https://www.chemie.de/lexikon/Latente_Wärme.html): [https://www.chemie.de/lexikon/Latente\\_Wärme.html](https://www.chemie.de/lexikon/Latente_Wärme.html)
- Leocádio, R., Perétuo, G., Franco, C., & Batista, A. (2023): *Growth and structural characterization of Tutton salt mixed of Co and Ni.* REM-International Engineering Journal, 76(1), S. 55-62.
- Maier, M. (2017): *Großwärmespeicher - Zentraler Baustein einer flexiblen Strom- und Wärmeversorgung.* Renewes Spezial 80/2017
- Masberg, S. (1999): *Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken.* Ruhr-Universität Bochum: Dissertation. Abgerufen am 30. September 2022 von <https://d-nb.info/959480935/34>
- Niermann, M. (2020): *Thermodynamische Eigenschaften und Umsatzverhalten von Salzhydraten zur Speicherung und Transformation von Wärme.* Universität Hamburg: Dissertation.
- Rezania, R., Gantner, A., Terreros, O., & Kelz, J. (2022): *Innovative Abwärmenutzung für die Dekarbonisierung der Wärmeversorgung in Wien.* (A. INTEC, Hrsg.) Nachhaltige Technologien, Wärmenutzung im Wandel (02 | 2022), S. 12-14.

- Rogaczewski, M. (2019): *Komposit-Materialien als thermochemische Energiespeicher: Synthese und Charakterisierung von Salzhydraten in hierarchisch strukturierten nanoporösen Wirtstrukturen*. Universität Hamburg: Dissertation.
- Saadatkhah, N., Garcia, A. C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Chaouki, J. (2020): *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98(1), S. 34-43.
- Schleiden, T. (2008): *Zur Erzeugung von Mikropartikeln durch Kristallisation mittels CO<sub>2</sub>-Direktkühlung*. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Dissertation.
- Schultz, L., & Freudenberger, J. *Kristallisation*. Abgerufen am 12. Dezember 2022 von IFW Dresden: [https://www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm\\_folder/ikm\\_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische\\_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf](https://www.ifw-dresden.de/uploads/groups/ikm_folder/ikm_groups/MetalPhysics/lectures/Physikalische_Werkstoffeigenschaften/c3-kristall.pdf)
- Setoodeh Jahromy, S. (2019): *From High-value to Byproduct and Waste Materials for Thermochemical Energy and CO<sub>2</sub> Storage*. Technische Universität Wien: Dissertation.
- Simultaneous Thermal Analysis (STA)*. Abgerufen am 7. Jänner 2023 von Netzsch: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/contract-testing/methods/simultaneous-thermal-analysis-sta>
- Sorption*. Abgerufen am 2. Jänner 2023 von Chemie.de: <https://www.chemie.de/lexikon/Sorption.html>
- Speicherdichte*. (2022): Abgerufen am 5. Februar 2023 von Bundesverband Geothermie: <https://www.geothermie.de/bibliothek/lexikon-der-geothermie/s/speicherdichte.html>
- Ströbl, G. (2022): *Energiepreise steigen, Entlastung kommt früher als geplant*. Abgerufen am 2. Oktober 2022 von Der Standard: <https://www.derstandard.at/story/2000138515596/energiepreise-steigen-entlastung-kommt-frueher-als-geplant>
- Weinberger, P., & Werner, A. *Systematische Materialforschung für thermochemische Energiespeicher*. Abgerufen am 3. Jänner 2023 von Technische Universität Wien: <https://www.a3ps.at/site/sites/default/files/newsletter/2014/no7/TUWeinberger.pdf>

Werner, A., & Freiberger, N. (2016): *Thermochemische Energiespeicherung als Möglichkeit zur Langzeitspeicherung industrieller Abwärme*. (A. Dachverband, Hrsg.) Nachhaltige Technologien, Thermische Speicher (03 | 2016), S. 20-21.

*XRD Basics*. (2018): Abgerufen am 5. Jänner 2023 von <https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/basics.html>

*XRF Explained: The Fundamentals of XRF*. Abgerufen am 6. Jänner 2023 von Spectro: <https://www.spectro.com/xrf-principle>

Zeilinger, J. (2022): *Evaluation thermochemischer Wärmespeicher zur Integration in den LOHC-Prozess*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg: Dissertation.

Zeilmayr, B. (2021): *Kristalle im fächerübergreifenden Unterricht*. Karl-Franzens-Universität: Diplomarbeit. Abgerufen am 12. Dezember 2022 von Karl-Franzens-Universität Graz: <https://unipub.uni-graz.at/obvugrhs/download/pdf/6321874?originalFilename=true>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Technologieüberblick Energiespeiche .....	9
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Wärmespeichertechnologien.....	10
Abbildung 3: Homogenen (links) und heterogene (rechts) Keimbildung .....	19
Abbildung 4: Beispiel für eine TGA-Kurve .....	23
Abbildung 5: Mögliches Beugungsmuster der Einkristallkristallographie.....	25
Abbildung 6: Mögliches Beugungsmuster der Pulverbeugung (links) Mögliches Liniendiagramm eines Beugungsmusters der Pulverbeugung (rechts) .....	26
Abbildung 7: Grundprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse .....	27
Abbildung 8: Salzkristalle von $\text{NH}_4\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	30
Abbildung 9: XRD-Probe .....	31
Abbildung 10: Gepresste XRF-Probe .....	31
Abbildung 11: XRD-Analyse von $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	33
Abbildung 12: XRD-Analyse von $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	34
Abbildung 13: XRD-Analyse von $\text{NH}_4\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	34
Abbildung 14: STA-Kurven von $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rechts).....	36
Abbildung 15: STA-Kurve von $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	37
Abbildung 16: STA-Kurve von $\text{K}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	38

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Mengenangaben der Salzhhydrate zur Herstellung der Tuttonsalze .....	29
Tabelle 2: Zuordnung der abgekürzten Namen der Tuttonsalze mit entsprechenden chemischen Formeln.....	30
Tabelle 3: Zusammensetzung der hergestellten Tuttonsalze .....	35

## **Selbstständigkeitserklärung**

Name: David Ingerle

Ich erkläre, dass ich diese vorwissenschaftliche Arbeit eigenständig angefertigt und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum \_\_\_\_\_

Unterschrift \_\_\_\_\_

## **Zustimmung zur Aufstellung in der Schulbibliothek**

Ich bin damit einverstanden, dass ein Exemplar meiner vorwissenschaftlichen Arbeit in der Schulbibliothek meiner Schule aufgestellt wird.

Ort, Datum \_\_\_\_\_

Unterschrift \_\_\_\_\_