

# **Optische Charakterisierung von Latentwärmespeichermaterialien zur Tageslichtnutzung**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
bayerischen Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

vorgelegt von  
Helmut Weinläder

geboren in Waiblingen

Würzburg, Juli 2003

Report E21 - 0703 - 1 (2003)

Eingereicht am 14. August 2003  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. J. Fricke
2. Prof. Dr. H. Langhoff

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1. Prof. Dr. J. Fricke
2. Prof. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 2003

Doktorurkunde ausgehändigt am:

# Zusammenfassung

Die Energiebilanz eines Gebäudes wird durch seine Wärmeverluste (Transmission und Lüftung) und Wärmegewinne (z.B. intern und solar) bestimmt. Während die Wärmeverluste in der kalten Jahreszeit mehr oder weniger kontinuierlich auftreten, fallen solare Wärmegewinne durch Tageslichtsysteme, wie z.B. Verglasungen, nur tagsüber entsprechend der solaren Einstrahlung an. Dabei kann es auch zu Überhitzung im Raum kommen, sofern nicht abgeschattet wird. Nach Sonnenuntergang treten aufgrund der relativ hohen U-Werte von Verglasungen merkliche Wärmeverlustströme auf. Die resultierenden niedrigen Oberflächentemperaturen beeinflussen die thermische Behaglichkeit im Raum negativ.

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich durch den Einsatz von Latentwärmespeichermaterialien (kurz *PCM* = **p**hase **c**hange **m**aterial) Tageslichtelemente realisieren lassen, welche einen Teil der eingestrahnten Solarenergie zwischenspeichern und zeitverzögert während der Abend- und Nachtstunden wieder an den Innenraum abgeben. Hierdurch lassen sich mehrere Effekte erzielen: Der bei Verglasungen auftretende starke Wärmeeintrag während des Tages wird gedämpft und bis in die Abend- und Nachtstunden ausgedehnt. Im Sommer führt dies zu geringeren Kühllasten. Die zeitlich verzögerten abends auftretenden Wärmeeinträge können bei Bedarf über Nachtlüftung abgeführt werden. Im Winter sind die solaren Gewinne zeitlich besser mit den Wärmeverlusten korreliert was ihren Nutzungsgrad erhöht. Dies führt zu geringerem Heizenergiebedarf. Weiter wird im Winter aufgrund der Erhöhung der Systemoberflächentemperatur durch den Phasenwechsel des *PCM* die thermische Behaglichkeit in den Abendstunden vor allem in Systemnähe gesteigert. Im Sommer bleiben die Oberflächentemperaturen tagsüber niedrig, sofern ein *PCM* mit entsprechender Schmelztemperatur ( $\leq 30^\circ\text{C}$ ) gewählt wird, so dass auch zu diesen Zeiten die thermische Behaglichkeit verbessert wird.

Es wurden drei Latentwärmespeichermaterialien untersucht: Paraffin *RT25*, sowie die Salzhydrate *S27* ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und *L30* ( $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Zunächst wurde der Strahlungstransport innerhalb der Materialien im solaren Spektralbereich untersucht. Aus Messwerten des Transmissions- und Reflexionsgrades im flüssigen Zustand wurden die spektralen Daten der Brechungsindizes ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Absorption der Salzhydrate im sichtbaren Spektralbereich vom jeweiligen Salz und im nahinfraroten Spektralbereich vom Kristallwasser bestimmt wird.

Strukturuntersuchungen der *PCMs* im festen Zustand erfolgten mittels Lichtmikroskopie und anhand von Streuverteilungsmessungen. Diese wurden mit der Mie-Theorie ausgewertet. Es wurde bei allen Materialien die Ausbildung einer Makrostruktur festgestellt, die wiederum mit einer Mikrostruktur unterlegt ist. Die Makrostruktur entsteht durch Grenzflächen Festkörper-Luft beim Erstarren und Zusammenziehen der Materialien, die Mikrostruktur durch sehr feine Lufteinschlüsse und Grenzflächen innerhalb des Festkörpergerüsts. Während die Makrostruktur vor allem bei den Salzhydraten in ihrer Größe variiert und sich an die Behälterdicke anpasst, liegt die Größe der Mikrostrukturen bei allen drei Materialien relativ konstant im Bereich um die  $5\text{-}20\ \mu\text{m}$ . Die Mikrostrukturen sind für die Lichtstreuung verantwortlich. Beim *RT25* bilden sich eher kugelförmige Strukturen, bei den Salzhydraten zylinderförmige Kristallstrukturen mit einer deutlichen Richtungsabhängigkeit der Streuverteilung senkrecht zu den Zylinderachsen. Eine Abhängigkeit des Streuverhaltens von der Geschwindigkeit des Erstarrungsprozesses konnte nachgewiesen werden. Bei schneller Abkühlung bilden sich in der Regel mehr Streuzentren, was eine diffusere Verteilung der transmittierten Strahlung zur Folge hat. Die Größe der Streustrukturen bleibt dabei unverändert.

Unter der Annahme, dass die Werte der Brechungsindizes im festen und flüssigen Zustand gleich sind, wurden mit dem 3-Fluss-Modell die spektralen effektiven Streukoeffizienten der festen *PCMs* bestimmt. Bei allen drei *PCMs* wurden die Werte der effektiven Streukoeffizienten als nahezu wellenlängenunabhängig ermittelt. Bei Schichtdicken unter 2 cm steigen die berechneten effektiven Streukoeffizienten deutlich an. Hier ist die optische Dicke der Materialien so gering, dass die 3-Fluss-Näherung ihre Gültigkeit verliert. Bei Berücksichtigung dieser Dickenabhängigkeit können die ermittelten Streukoeffizienten trotzdem zur optischen Charakterisierung auch bei kleinen Probendicken verwendet werden.

Mit den ermittelten Größen lassen sich die optischen Eigenschaften der Materialien im festen und flüssigen Zustand für Schichtdicken zwischen 1,5 mm und 4 cm berechnen. Alle drei Materialien zeigen eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich und eine starke Absorption im Nahinfraroten. Dieses Verhalten ist für den Einsatz in Tageslichtelementen günstig, da man dort das sichtbare Licht zur Raumausleuchtung nutzen und den nahinfraroten Anteil in Form von Wärme speichern will.

Für den Einsatz im Tageslichtelement müssen die *PCMs* auslaufsicher in Behälter eingebracht werden. Hierfür wurden Stegdoppelplatten (*SDP*) aus Plexiglas® verwendet. Das Behältermaterial wurde ebenfalls optisch charakterisiert und der Einfluss der Stege auf den Transmissionsgrad in Abhängigkeit vom Azimutwinkel der einfallenden Strahlung bestimmt. Weiterhin wurde die Variation der optischen Eigenschaften der befüllten *SDP* während der Phasenumwandlung vermessen.

Zwei Funktionsmuster mit *RT25* und *S27*, bestehend aus einer Wärmeschutzverglasung (*WSV*), hinter der die *PCM*-befüllten *SDPs* angebracht waren, wurden unter natürlichen Klimabedingungen vermessen. Die Messdaten dienen zur Validierung eines Simulationsprogramms, mit dem das Verhalten der drei *PCM*-Tageslichtelemente unter genormten Bedingungen im Sommer- und Winterbetrieb untersucht wurde. Messungen und Simulationsrechnungen ergaben, dass die gewünschten Effekte (Dämpfung der Energiegewinne tagsüber, Verschiebung der Gewinne vom Tag in die Abend- und Nachtstunden, sowie Verbesserung der thermischen Behaglichkeit) mit den *PCM*-Tageslichtelementen tatsächlich erreicht werden.

Anhand von Optimierungsrechnungen wurde gezeigt, dass die Energieeinkopplung in das *PCM* erhöht werden muss. Dies kann durch Beimengung absorbierender Materialien in das *PCM* oder durch Verwendung von Behältern mit höherer Absorption geschehen. Bei derart optimierten Tageslichtelementen sind Schichtdicken von rund 5 mm *PCM* ausreichend.

Lichttechnische Untersuchungen ergaben, dass die Tageslichtelemente mit *PCM* oft ein stark inhomogenes optisches Erscheinungsbild zeigen, vor allem während des Phasenwechsels. Deshalb sollten für den Einsatz in der Praxis Möglichkeiten zur Kaschierung vorgesehen werden. Hier bieten sich Siebdruckgläser oder *PCM*-Behälter mit streuenden Eigenschaften an, welche den Phasenübergang optisch verbergen.

Problematisch ist die Dichtigkeit der Behälter, vor allem wenn Salzhydrate als *PCM* verwendet werden. Die Kristalle üben beim Wachstum starke Kräfte auf die Behälterwandungen aus, so dass diese besonders bei größeren Behälterabmessungen dem Druck nicht standhalten und Risse bilden. Hier ist noch Entwicklungsarbeit zu leisten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Energiebilanz von Tageslichtelementen .....	1
1.2	Thermische Behaglichkeit durch Tageslichtelemente.....	3
1.3	Tageslichtelement mit Latentwärmespeichermaterial .....	4
<b>2</b>	<b>Latentwärmespeichermaterialien (PCM)</b> .....	<b>7</b>
2.1	Paraffine ( <i>RT25</i> ) .....	7
2.2	Salzhydrate.....	9
2.2.1	Kalziumchloridhexahydrat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ( <i>S27</i> ).....	9
2.2.2	Lithiumnitrattrihydrat $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ ( <i>L30</i> ).....	10
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>11</b>
3.1	Das Spektrum der Sonne .....	11
3.2	Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie .....	12
3.2.1	Nichtstreuende Materialien.....	12
3.2.2	Streuende Materialien (Mie-Theorie) .....	13
3.2.3	Streuende Materialien (Strahlungstransportgleichung).....	16
3.3	Der komplexe Brechungsindex.....	19
3.4	Wärmetransport.....	19
3.5	Der U-Wert .....	20
<b>4</b>	<b>Messmethoden</b> .....	<b>23</b>
4.1	Das UV/VIS/NIR-Spektrometer <i>Lambda-9</i> .....	23
4.2	Das VIS/NIR-Spektrometer <i>Milka</i> .....	23
4.3	Die Lichtstreuapparatur <i>Lisa</i> .....	24
<b>5</b>	<b>Materialcharakterisierung</b> .....	<b>27</b>
5.1	Die Küvetten .....	27
5.2	<i>PCM</i> flüssig.....	29
5.3	<i>PCM</i> fest .....	33
5.3.1	Bestimmung des Brechungsindex .....	33
5.3.2	Strukturuntersuchungen .....	35
5.3.3	Ergebnisse der Strukturuntersuchungen .....	45
5.3.4	Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten $S^*$ .....	45

<b>6</b>	<b>Das <i>PCM</i>-Tageslichtelement .....</b>	<b>51</b>
6.1	Systemcharakterisierung .....	51
6.1.1	Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang .....	51
6.1.2	Einfluss der Stegdoppelplatten ( <i>SDP</i> ) .....	54
6.2	Messergebnisse.....	57
6.2.1	<i>PCM</i> -Tageslichtelement mit <i>RT25</i> .....	57
6.2.2	<i>PCM</i> -Tageslichtelement mit <i>S27</i> .....	57
6.3	Validierung des Simulationsprogramms .....	57
6.4	Simulationsergebnisse.....	57
6.4.1	Systemverhalten im Winter.....	57
6.4.2	Systemoptimierung.....	57
6.4.3	Systemverhalten im Sommer.....	57
6.4.4	Optisches Erscheinungsbild der <i>PCMs</i> .....	57
6.5	Abschließende Bewertung der <i>PCM</i> -Tageslichtelemente .....	57
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>57</b>
	<b>Anhang A Verzeichnis der verwendeten Symbole .....</b>	<b>57</b>
	<b>Anhang B Materialdaten der <i>PCMs</i> .....</b>	<b>57</b>
	<b>Anhang C Strahlungstransport in einem 3-Schicht-System.....</b>	<b>57</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>57</b>

# 1 Einleitung

Bei der wärmetechnischen Bewertung von Gebäuden spielen hauptsächlich zwei Faktoren eine Rolle: Der Energiebedarf für Heizung und Kühlung – bedingt durch die Transmissionswärmeverluste und Wärmegewinne – sowie in zunehmendem Maße auch der Wohnkomfort (thermische Behaglichkeit). Diese beiden Punkte werden im folgenden kurz diskutiert, der Stand der Technik bei Tageslichtelementen und die diesbezüglichen Schwachstellen der herkömmlichen Systeme aufgezeigt und in Abschnitt 1.3 dann ein Lösungsansatz vorgestellt.

## 1.1 Energiebilanz von Tageslichtelementen

Eine Aufschlüsselung des Endenergieverbrauchs in Deutschland nach Bedarfsarten zeigt, dass der Anteil der Raumheizwärme bei rund 34% liegt [BWK '03].

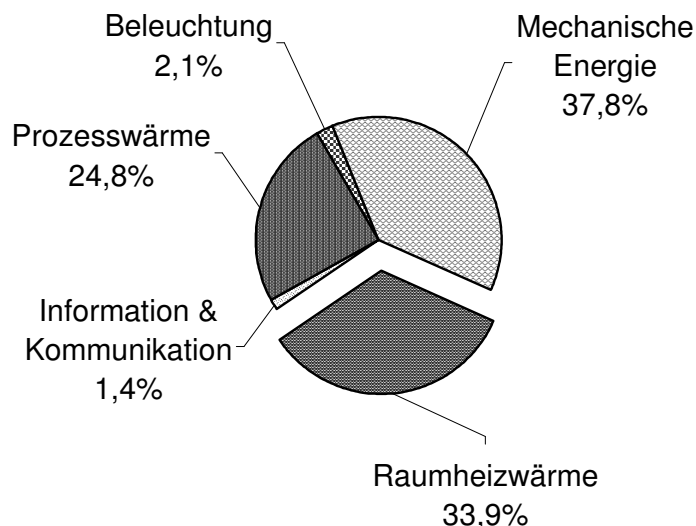


Abbildung 1.1: Aufteilung des Endenergieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland nach Bedarfsarten im Jahr 2001 [BWK '03].

Eine wirkungsvolle Möglichkeit zur Energieeinsparung in diesem Bereich besteht in der Verbesserung der Wärmedämmung der Gebäudehülle. Hierzu wurden von staatlicher Seite in den vergangenen Jahren immer wieder neue Richtlinien erlassen [WSVO '95], [EnEV '02]. Während opake Fassadenbauteile durch Integration von Stoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit relativ einfach und kostengünstig gedämmt werden können, stellen in der Regel die Tageslichtelemente (z.B. Fenster) Schwachstellen beim Wärmeschutz von Gebäuden dar. Typischerweise liegen die Transmissionswärmeverluste dieser Systeme bei Neubauten um den Faktor 4-6 höher als die der opaken Gebäudewände. Aufgrund der erforderlichen Transparenz oder wenigstens Transluzenz der Tageslichtelemente ist die Wahl der verwendbaren Materialien stark eingeschränkt, so dass die Entwicklung gut wärmedämmender Tageslichtsysteme Gegenstand der aktuellen Forschung ist.

Hochreflektierende Beschichtungen zur Unterdrückung der langwelligen thermischen Strahlung (low- $\varepsilon$ -Schichten mit  $\varepsilon \approx 0,03$ ) sind mittlerweile Standard [INT '90]. Mit diesen sogenannten Wärmeschutzverglasungen (WSV) können U-Werte um  $1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  (bei edelgasgefüllten Doppelverglasungen) bzw. bis zu  $0,6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  (bei Dreifachverglasungen) erreicht werden [ISO '03].

Bei Einbringung von Glas- oder Kunststoffröhrchen in den Scheibenzwischenraum (Kapillarverglasung) kann der Wärmedämmeffekt der Luftschicht durch Unterdrückung der Konvektion besser ausgenutzt werden, außerdem wird der Wärmestrahlungstransport unterdrückt. Mit Kapillarverglasungen lassen sich auch bei Zweischeibensystemen U-Werte von  $0,6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  erreichen [Geud '02]. Ein ähnliches System stellt die Aerogelverglasung dar [Reim '02]. Dort wird eine Schicht hochwärmedämmender  $\text{SiO}_2$ -Aerogele in den Scheibenzwischenraum integriert. Mit der Aerogelverglasung sind im Zweischeibenaufbau sogar U-Werte von unter  $0,5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  möglich. Bei diesen Systemen ist allerdings keine Durchsicht möglich, sie tragen jedoch zur Raumausleuchtung bei.

Den Wärmeverlusten von Tageslichtsystemen stehen deren Wärmegewinne gegenüber. Diese entstehen hauptsächlich durch die direkte Transmission von Solarstrahlung in die dahinterliegenden Räume. Ein prinzipieller Nachteil herkömmlicher Tageslichtelemente ist die starke tageszeitliche Schwankung der Gewinne, während die Verluste nur schwach variieren (s. Abbildung 1.2).

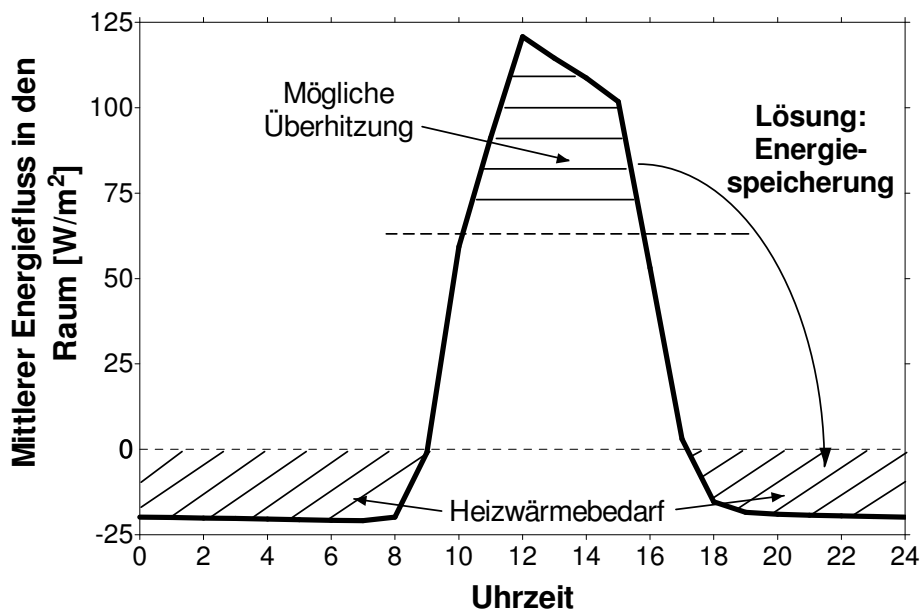


Abbildung 1.2: Tagesverlauf der mittleren Energieflüsse (Transmissionswärmeverluste + solare Gewinne) durch eine südorientierte Wärmeschutzverglasung mit  $U = 1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von November bis Februar dar und wurden mit den Wetterdaten nach Testreferenzjahr Würzburg [Blüm '86] berechnet. Die Raumlufttemperatur beträgt  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Negative Energieflüsse stellen Wärmeverluste dar.

Während Gewinne nur tagsüber bei solarer Einstrahlung auftreten, wird die Energiebilanz solcher Systeme nachts oder mitunter sogar an bewölkten Tagen negativ und trägt somit zum Heizwärmebedarf bei. Inwieweit die teilweise hohen solaren Gewinne genutzt werden können (z.B. zum Ausgleich der Transmissionswärmeverluste der



opaken Raumwände) hängt stark vom Gebäude (Dämmstandard, Speichermassen) ab. Besonders in gut gedämmten Gebäuden in Leichtbauweise ist die Möglichkeit der Überhitzung gegeben. Vorteilhaft wäre also ein Tageslichtsystem, welches die hohen solaren Gewinne tagsüber reduziert, die Energiedifferenz zwischenspeichert und zeitverzögert während der Abend- und Nachtstunden als Wärme wieder an den Raum abgibt. Idealerweise wird zur Energiespeicherung der nicht sichtbare Anteil der Solarstrahlung (UV, NIR) genutzt, da dieser nicht zur Raumausleuchtung beiträgt

## 1.2 Thermische Behaglichkeit durch Tageslichtelemente

Eine wichtige Größe zur Beurteilung der thermischen Behaglichkeit ist die sogenannte operative Temperatur oder „Empfindungstemperatur“. Diese setzt sich zu gleichen Teilen aus der Lufttemperatur und der Strahlungstemperatur – also den mit den entsprechenden Sichtfaktoren gewichteten Oberflächentemperaturen der Umgebung – zusammen [DIN 1946]. Die operative Temperatur sollte im Winter zwischen 20°C und 23°C liegen (s. Abbildung 1.3). Liegt die Oberflächentemperatur der Raumwände unter 20°C, so muss dies im Hinblick auf die Behaglichkeit durch eine Anhebung der Raumlufttemperatur ausgeglichen werden, was erhöhte Transmissionswärmeverluste zur Folge hat.

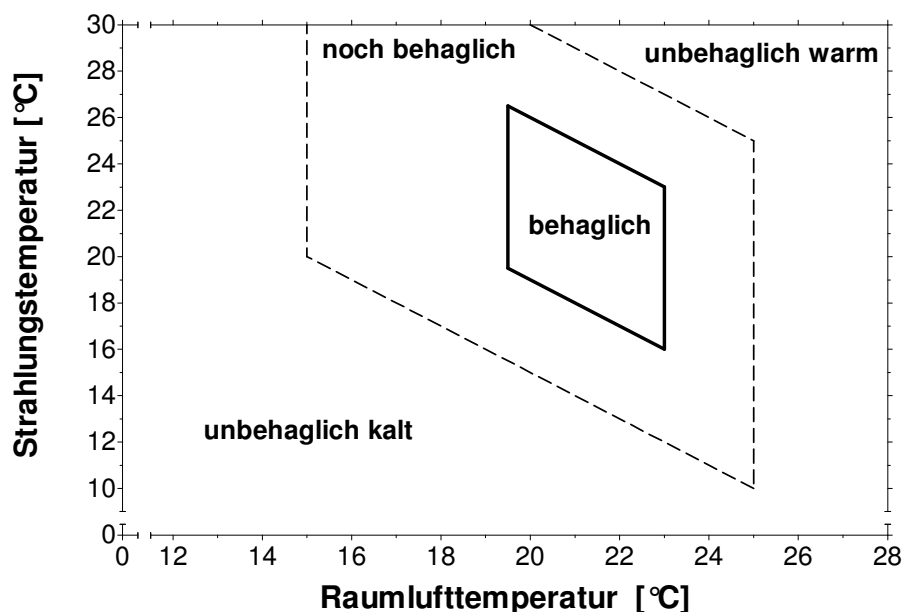


Abbildung 1.3: Auswirkung von Strahlungs- und Raumlufttemperatur auf die Behaglichkeit des Menschen [Loh '95]. Das arithmetische Mittel aus Strahlungs- und Raumlufttemperatur ergibt die operative Temperatur.

Aufgrund des vergleichsweise hohen U-Wertes von Tageslichtelementen besitzen deren Oberflächen bei fehlender Sonneneinstrahlung häufig die tiefsten Temperaturen im Raum. Abbildung 1.4 zeigt die Oberflächentemperaturverteilung der WSV mit  $U = 1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  aus Abbildung 1.2.

Die Temperaturverteilung weist ein Maximum bei etwa 18°C auf mit Minimaltemperaturen von unter 16°C. Oberflächentemperaturen über 20°C sind auf die Absorption von Solarstrahlung in der Verglasung zurückzuführen und treten nur tagsüber auf. Vor allem bei Personen, die sich in Fensternähe aufhalten, kann eine zu niedrige

Scheibentemperatur zu Kälteempfinden führen. Bei einem guten Tageslichtsystem sollte die Oberflächentemperatur also möglichst selten unter 20 °C absinken. Ideal für Wohngebäude wäre ein Tageslichtsystem, dessen Oberflächentemperatur im Winter vor allem in den Abendstunden Werte zwischen 20 °C und 30 °C erreicht. Dies würde den kühlen Temperaturen der restlichen Außenwandoberflächen entgegenwirken und die mittlere Strahlungstemperatur anheben.

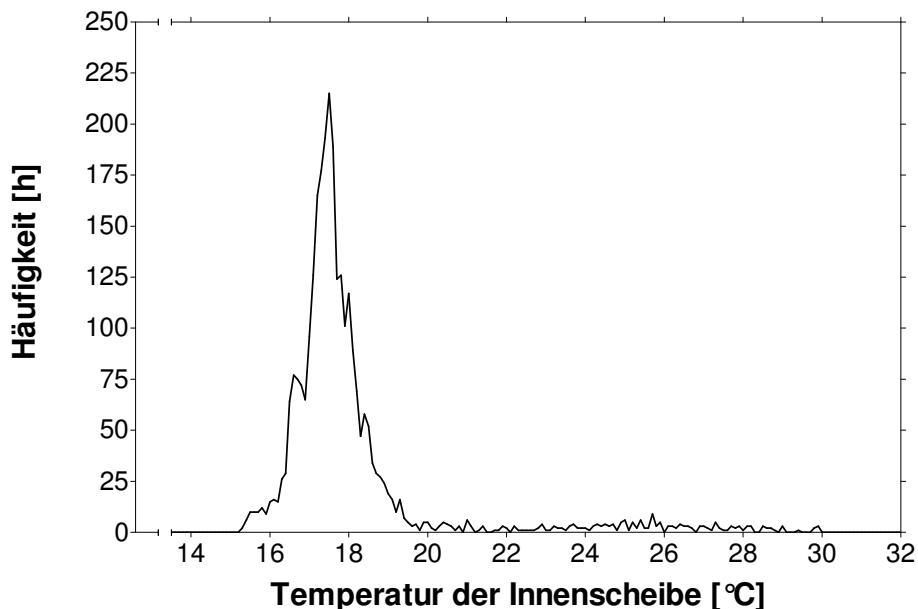


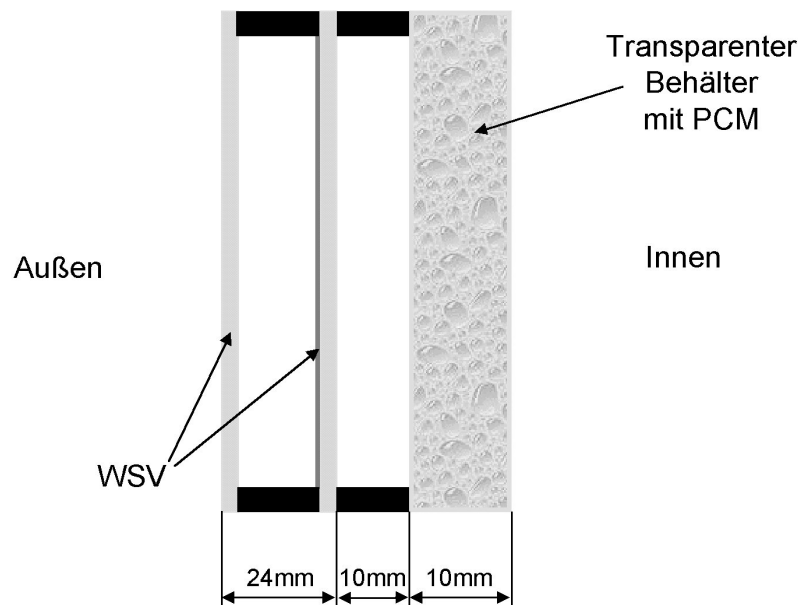
Abbildung 1.4: Berechnete Häufigkeit für die Oberflächentemperaturen einer südorientierten WSV mit  $U = 1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  für den Zeitraum von November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg [Blüm '86]. Die Raumlufttemperatur beträgt 20 °C.

### 1.3 Tageslichtelement mit Latentwärmespeichermaterial

Ein System, das die in den Abschnitten 1.1 und 1.2 gestellten Anforderungen erfüllt, kann durch Integration eines Latentwärmespeichermaterials (kurz *PCM* = **p**hase **c**hange **m**aterial) in eine *WSV* realisiert werden. Abbildung 1.5 zeigt den Systemaufbau eines solchen *PCM*-Tageslichtelements.

Bei geeigneter Wahl von *PCM* und Behälter absorbieren diese die einfallende Solarstrahlung hauptsächlich im nahinfraroten Bereich. Im sichtbaren Spektralbereich findet kaum Absorption statt. Die Wärmedämmfunktion des *PCM*-Tageslichtelements ist durch die *WSV* gewährleistet. Die *PCM*-Schicht und der Luftspalt zwischen *WSV* und *PCM* verbessern die Dämmwirkung noch zusätzlich. Tagsüber bei solarer Einstrahlung wird die im *PCM* absorbierte Energie infolge des Aufschmelzvorgangs latent – d.h. ohne nennenswerte Temperaturerhöhung – gespeichert. In den Abend- und Nachtstunden kühlt sich das *PCM* wieder ab und erstarrt. Auch beim Erstarrungsprozess hält die freigesetzte Kristallisationswärme das *PCM* auf nahezu konstantem Temperaturniveau. Liegt die Phasenumwandlungstemperatur des *PCM* über der Raumlufttemperatur, so wird die frei werdende Wärme aufgrund der guten Dämmwirkung der *WSV* zu einem Großteil in den Raum abgegeben. Das *PCM*-Tageslichtelement vermindert also nicht nur Transmissionswärmeverluste, sondern trägt mit seinem Energieeintrag zur Heizungsunterstützung bei. Weiterhin wird die

thermische Behaglichkeit im Raum durch die Erhöhung der ansonsten unangenehm kühlen Oberflächentemperatur der Verglasung verbessert.



*Abbildung 1.5: Systemaufbau eines Tageslichtelements mit PCM zur Energiespeicherung. Hinter einer WSV wird ein transparenter mit PCM befüllter Behälter (z.B. Stegdoppelplatte aus Plexiglas®) angebracht.*

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein solches *PCM*-Tageslichtelement untersucht. Drei mögliche Latentwärmespeichermaterialien wurden optisch charakterisiert und ihre Eignung für einen Einsatz in der Tageslichtnutzung diskutiert. Zwei Funktionsmuster der *PCM*-Tageslichtelemente wurden am Außenmessstand des ZAE Bayern in Würzburg unter natürlichen Bedingungen vermessen. Mit den Messergebnissen wurden die entwickelten Modelle validiert und in ein Simulationsprogramm implementiert. Aus den Simulationsrechnungen wurden das Energieeinsparpotenzial und die Auswirkung unterschiedlicher *PCM*-Tageslichtelemente auf die thermische Behaglichkeit ermittelt. Optimierungsrechnungen zur Erarbeitung von Vorschlägen zur Verbesserung der Systemeigenschaften schließen die Arbeit ab.



## 2 Latentwärmespeichermaterialien (PCM)

Das Prinzip der latenten Wärmespeicherung ist bereits seit langem bekannt. Das erste verwendete Latentwärmespeichermaterial (kurz *PCM* = **p**hase **c**hange **m**aterial) war wohl Wasser, dessen fest-flüssig-Übergang in Eisspeichern heute immer noch ausgenutzt wird. Einen exzellenten Überblick über die latente Wärmespeicherung gibt [Lane '83].

Der Einsatz in Tageslichtsystemen für Gebäudeanwendungen stellt u.a. folgende Voraussetzungen an die *PCMs*:

- hoher Transmissionsgrad im sichtbaren Spektralbereich,
- Schmelztemperatur im Bereich von 20-35 °C,
- geringer Preis und
- keine Toxizität.

Dies schränkt die Materialien im wesentlichen auf zwei Klassen von Stoffen ein: Paraffine und Salzhydrate. In dieser Arbeit wurden deshalb ein Paraffin (*RT25*) und zwei Salzhydrate (*S27*, *L30*) untersucht. Die für die latente Wärmespeicherung relevanten Vor- und Nachteile der beiden Stoffklassen sind nachfolgend beschrieben. Eine ausführliche Diskussion am Beispiel des *RT25* und des *S27* findet sich in [Merk '03].

Für die Eignung in Tageslichtsystemen sind die optischen Eigenschaften der *PCMs* ausschlaggebend. Sowohl Paraffine als auch Salzhydrate sind im flüssigen Zustand transparent. Im festen Zustand tritt Streuung auf, die Durchsicht ist somit nicht mehr gegeben. Alle drei in dieser Arbeit untersuchten *PCMs* zeigen sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustand keine erkennbare Farbänderung des transmittierten sichtbaren Lichts. Dies spricht für eine wellenlängenunabhängige Absorption und Streuung in diesem Spektralbereich. Der Transmissionsgrad  $T_{nh,vis}$  einer 1 cm dicken *PCM*-Schicht liegt bei allen drei Materialien im Bereich von 0,5 im festen und 0,9 im flüssigen Zustand.

### 2.1 Paraffine (*RT25*)

Die Materialeigenschaften der Paraffine sind detailliert in [Fie '97] dargestellt.

Paraffine sind gesättigte Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_nH_{2n+2}$ . Sie sind geruchlos, geschmacklos und vor allem ungiftig. Paraffine fallen als Nebenprodukt bei der Schmierölherstellung an, was sich günstig auf den Preis auswirkt (ca. 2 € pro kg bei Abnahmemengen im Tonnenbereich). Die Schmelztemperatur hängt von der Kettenlänge der verwendeten Moleküle ab und ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Durch Mischen von Paraffinen unterschiedlicher Kettenlänge lassen sich theoretisch beliebige Schmelztemperaturen einstellen.

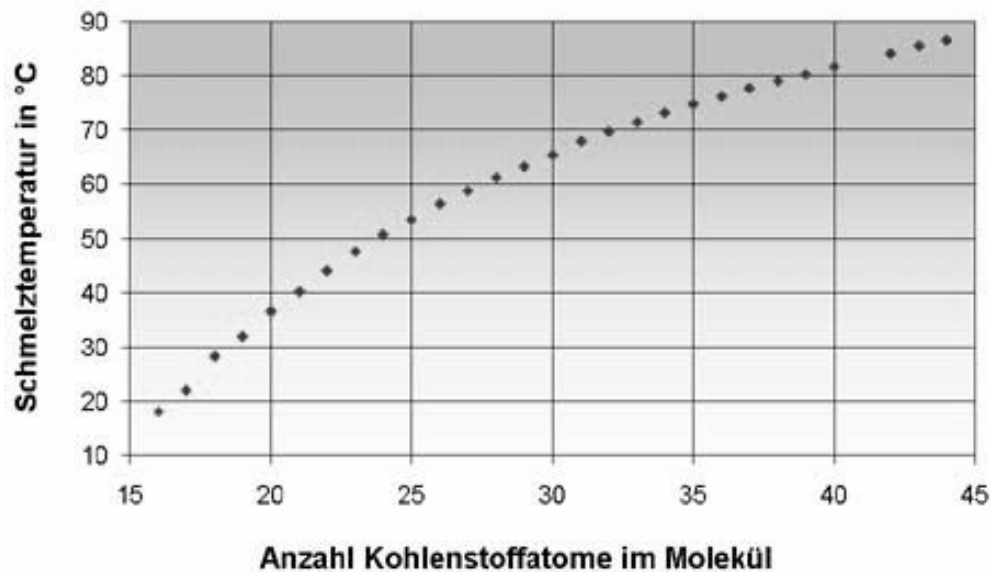


Abbildung 2.1: Schmelztemperatur von Paraffinen in Abhängigkeit von der Kettenlänge [Fie '97].

Wesentliche Vorteile der Paraffine bestehen in ihrer chemischen Inertheit und in ihrem zuverlässigen Schmelz- und Erstarrungsverhalten. Hauptnachteil für eine Anwendung im Baubereich ist die Brennbarkeit der Paraffine.

Das in dieser Arbeit untersuchte *RT25* ist ein kommerziell erhältliches Wärmeparaffin<sup>1</sup> der Firma [Rubitherm] mit einem Schmelzpunkt von 25°C. Die thermischen und optischen Materialdaten sind in Anhang B dargestellt. Abbildung 2.2 zeigt eine Aufnahme des *RT25*.

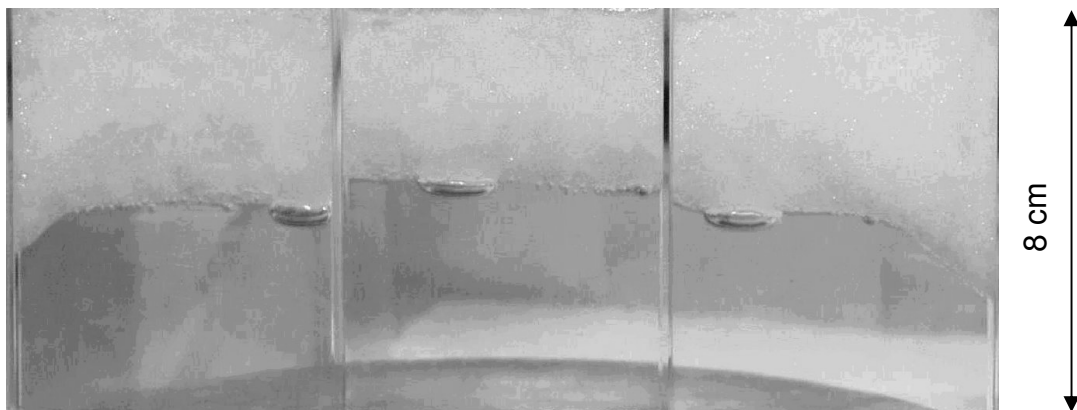


Abbildung 2.2: Fotografie von *RT25* bei einer Dicke von 12 mm in einer Plexiglas<sup>®</sup>-Stegdoppelplatte. Gut zu sehen ist die streuende feste (oben) und transparente flüssige Phase (unten). Das Paraffin wird von unten geheizt.

<sup>1</sup> Dieses spezielle Produkt ist mittlerweile nicht mehr erhältlich, es gibt aber vergleichbare Produkte (z.B. *RT26*, *RT27*) mit nahezu identischen Eigenschaften.

## 2.2 Salzhydrate

Die Vor- und Nachteile der latenten Wärmespeicherung mit Salzhydraten sowie deren Materialeigenschaften sind detailliert in [Lane '83] und [Lane '86] dargestellt. In letzterem Werk findet sich auch ein ausführlicher Abschnitt über  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches das Grundmaterial des S27 bildet (s. 2.2.1).

Salzhydrate besitzen im allgemeinen eine deutlich höhere Schmelzenthalpie als Paraffine und sind nicht brennbar. Problematisch ist bei fast allen Salzhydraten die Zyklenstabilität. Aufgrund der Dichteunterschiede zwischen den Salzen – bei Mehrsalzgemischen – und dem Kristallwasser findet oft Segregation (Phasentrennung) statt. Um dies zu verhindern werden Geliermittel beigemischt. Unterkühlung ( $T_s$ ,  $T_m$ ) ist ein weithin verbreitetes Phänomen, dem mit Keimbildnern begegnet werden muss.

### 2.2.1 Kalziumchloridhexahydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (S27)

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird seit langem als PCM eingesetzt und ist in kommerzieller Form von mehreren Herstellern erhältlich [Cristopia], [TEAP]. Chemische Zusätze verhindern die Segregation und reduzieren die Unterkühlung auf wenige Kelvin. Problematisch beim  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  von TEAP ist die geringe Temperaturstabilität der Zusätze von nur 45 °C. Da bei Tageslichtelementen durchaus Temperaturen in diesem Bereich auftreten können, wurde im Rahmen dieser Arbeit das  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  von Cristopia mit dem Markennamen S27 ( $T_m = 27^\circ\text{C}$ ) verwendet. Bei diesem Material wird eine Temperaturstabilität bis 60 °C gewährleistet. Der Preis des S27 liegt für Abnahmemengen im Tonnenbereich bei 2,40 € pro kg. Die thermischen und optischen Materialdaten sind in Anhang B dargestellt. Abbildung 2.3 zeigt das S27 im festen Zustand.

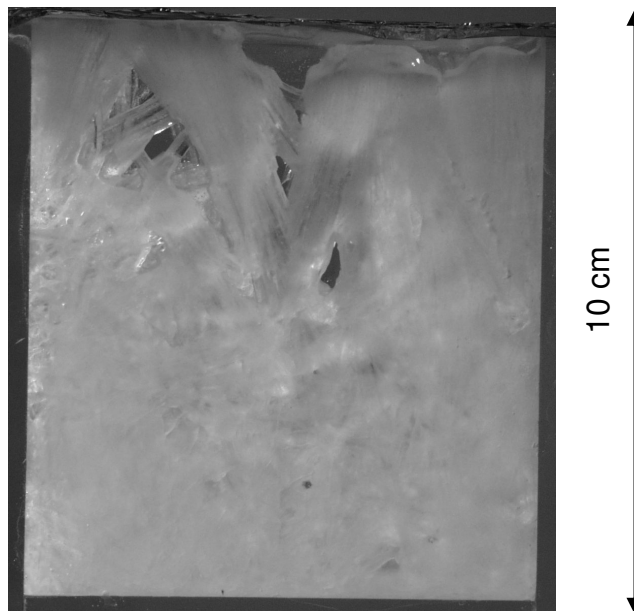


Abbildung 2.3: S27 in kristalliner Form bei einer Dicke von 10 mm. Deutlich zu sehen sind die Luftinschlüsse, die sich beim Erstarren bilden und kraterförmig von oben in das Material hineinreichen.

Der optische Eindruck der festen Phase ist durch die Kristallstruktur des  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gekennzeichnet. Bereiche mit wenigen Kristallfehlstellen sind – analog zu Einkristallen – fast durchsichtig. Bereiche mit vielen Kristallfehlstellen wirken stark streuend

und erscheinen milchigweiß. In Kombination mit den Lufteinschlüssen, die durch die Dichteänderung beim Erstarrungsprozess entstehen, bedingt dies die inhomogene Lichtwirkung des Feststoffs.

### 2.2.2 Lithiumnitrattrihydrat $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L30)

Die hohe Schmelzenthalpie des  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  von 270 J/g ist seit langem bekannt. Bisher verhinderte jedoch die extreme Unterkühlung des Materials einen Einsatz als PCM. Im Rahmen des Leitprojektes „Innovative PCM-Technologie“ [BMW '99] wurde von der Firma Merck ein Keimbildner entwickelt, der die Unterkühlung auf ein erträgliches Maß (4-5 K) reduziert. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde das PCM selbst hergestellt. Die Mischung aus einem Mol  $\text{LiNO}_3$ , 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  und 1-2 Massenprozent Keimbildner wird im folgenden aufgrund der Schmelztemperatur von 30 °C als L30 bezeichnet. Eine Preisangabe ist schwierig, da das L30 bisher kein kommerziell erhältliches Material ist. Zu den Preisen für die Komponenten kommt noch die Arbeitszeit für das Mischen hinzu. Ein Wert von 50 € pro kg kann als Abschätzung dienen (10 € für das  $\text{LiNO}_3$ , 25 € für den Keimbildner und 15 € für Personalkosten). Vor allem beim Keimbildner und den Personalkosten sind große Einsparpotenziale vorhanden, wenn das L30 in größeren Mengen maschinell hergestellt wird. Die thermischen und optischen Materialdaten sind in Anhang B dargestellt. Abbildung 2.4 zeigt das L30 im festen Zustand.

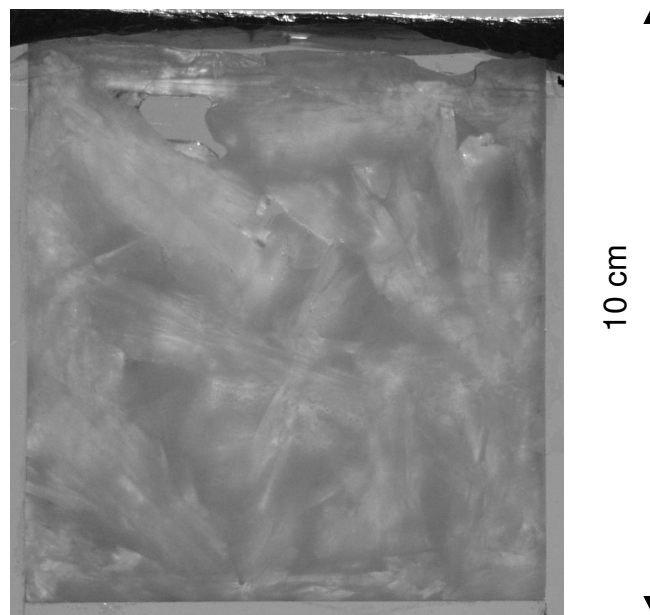


Abbildung 2.4: L30 in kristalliner Form bei einer Dicke von 10 mm. Wie beim S27 sind auch hier Lufteinschlüsse zu sehen, welche den Festkörper durchziehen.

Analog zum S27 bilden sich auch bei der Kristallisation des L30 Lufteinschlüsse, die den Festkörper durchziehen. Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur führen ebenfalls zur Lichtstreuung. Beide Effekte zusammen bedingen das inhomogene Erscheinungsbild des L30.



### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Das Spektrum der Sonne

Die auf der Erde ankommende Solarstrahlung  $I_{\text{Sonne}}(\lambda)$  entspricht bis auf einige Absorptionsbanden näherungsweise dem Planck-Spektrum eines schwarzen Strahlers bei 6000 K [Gert '93]. Aus Abbildung 3.1 ist ersichtlich, dass die Solarstrahlung im wesentlichen im Wellenlängenbereich von 250 bis 2500 nm auftritt. Die genaue spektrale Verteilung ist abhängig vom Sonnenstand (Weg durch die Atmosphäre) und der Zusammensetzung der Atmosphäre (z.B. Dunst). Der Weg durch die Atmosphäre wird als Air Mass (AM) angegeben, wobei AM 1 die Luftmasse für eine im Zenit stehende Sonne beschreibt.

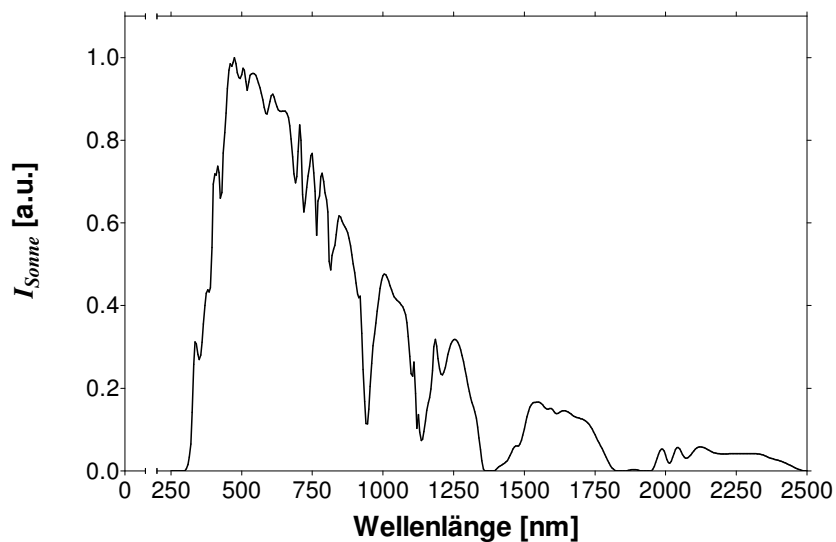


Abbildung 3.1: Normiertes Spektrum der Solarstrahlung an der Erdoberfläche bei AM 1,5 [Bird '83].

[DIN EN 410] beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung strahlungsphysikalischer Kenngrößen von Tageslichtelementen unter Normbedingungen. Die Transmissionsgrade im solaren Spektralbereich  $T_{\text{sol}}$  und visuellen Spektralbereich  $T_{\text{vis}}$  berechnen sich demnach zu:

$$T_{\text{sol}} = \frac{\int_{250\text{nm}}^{2500\text{nm}} I_{\text{Sonne}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{250\text{nm}}^{2500\text{nm}} I_{\text{Sonne}}(\lambda) d\lambda}, \tag{3.1}$$

$$T_{\text{vis}} = \frac{\int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} I_{65}(\lambda) T(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} I_{65}(\lambda) v(\lambda) d\lambda}. \tag{3.2}$$

Dabei ist  $I_{65}$  die relative spektrale Verteilung der Normlichtart  $D_{65}$  und  $V(\lambda)$  der spektrale Hellempfindlichkeitsgrad für phototopisches Sehen des Normalbeobachters nach [CIE '86] (vgl. Abbildung 3.2).

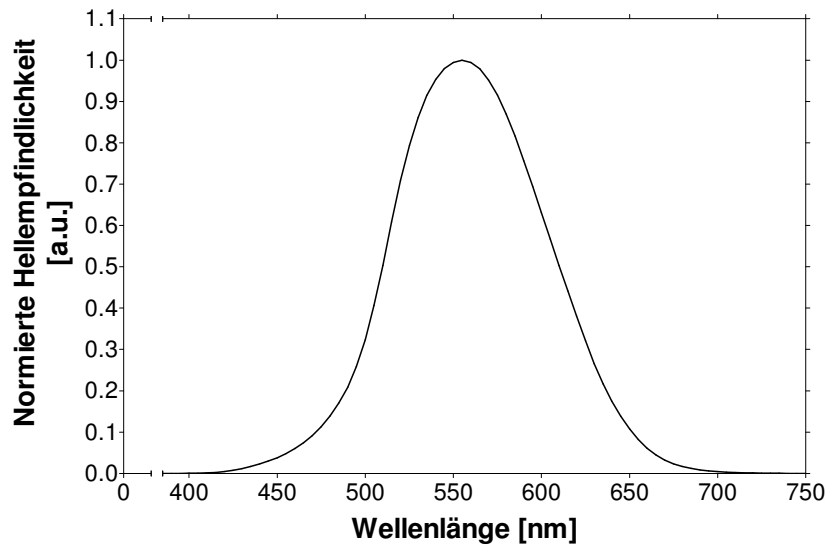


Abbildung 3.2: Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges nach [Berg '93].

## 3.2 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

### 3.2.1 Nichtstreuende Materialien

Der Durchgang von elektromagnetischer Strahlung durch nichtstreuende homogene Materialien ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

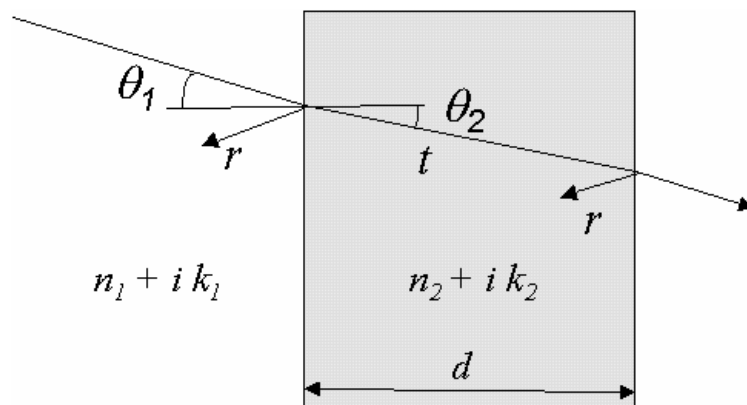


Abbildung 3.3: Brechung, Grenzflächenreflexion  $r$  und innere Transmission  $t$  beim Durchgang elektromagnetischer Strahlung durch ein nichtstreuendes homogenes Material der Dicke  $d$ . An den Grenzflächen tritt eine Änderung des Brechungsindex von  $n_1 + i k_1$  nach  $n_2 + i k_2$  auf.

Die physikalische Behandlung dieses Problems für planparallele Geometrie findet sich z.B. in [Bohr '83]. An den Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex wird ein Teil der Strahlung reflektiert. Der Grenzflächenreflexionsgrad  $r$  lässt sich aus den Fresnelschen Gleichungen unter Beachtung der Polarisationsrichtung der elektromagnetischen Strahlung berechnen:

$$r_{\parallel} = \frac{\cos \theta_2 - m \cos \theta_1}{\cos \theta_2 + m \cos \theta_1} \quad r_{\perp} = \frac{\cos \theta_1 - m \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + m \cos \theta_2} \quad \text{mit } m = \frac{n_2 + ik_2}{n_1 + ik_1}, \quad (3.3)$$

$$r = \frac{1}{2} \left( |r_{\parallel}|^2 + |r_{\perp}|^2 \right). \quad (3.4)$$

Bei nicht senkrechtem Einfall tritt zusätzlich Brechung auf. Ein- und Ausfallwinkel sind über das Gesetz von Snellius verknüpft:

$$m = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}. \quad (3.5)$$

Bei Materialien mit  $k_2 > 0$  wird die Strahlung durch Absorption geschwächt. Der innere Transmissionsgrad  $t$  ergibt sich nach dem Lambertschen Gesetz:

$$t = e^{-\frac{Ad}{\cos \theta_2}} \quad \text{mit } A = \frac{4\pi k_2}{\lambda}. \quad (3.6)$$

Die optischen Eigenschaften – z.B. Transmissionsgrad  $T$  und Reflexionsgrad  $R$  – eines nichtstreuenden homogenen Materials lassen sich also durch den komplexen Brechungsindex  $n + ik$  vollständig beschreiben. Mehrfachreflexionen werden in dieser Arbeit mit der Methode der Nettostrahlung berücksichtigt [Sieg '91]. Eine ausführliche mathematische Beschreibung findet sich in Anhang C.

Umgekehrt lassen sich aus Messwerten von  $T$  und  $R$  die Werte des komplexen Brechungsindex  $n + ik$  bestimmen. Hierzu wird in den Gl. C.2 und C.3 aus Anhang C mittels Variation der beiden Parameter  $n$  und  $k$  die quadratische Abweichung  $\chi^2$  mit der Methode von Powell in 2 Dimensionen [Num '92] minimiert:

$$\chi^2 = \left( \frac{T_{fit} - T_{mess}}{T_{mess}} \right)^2 + \left( \frac{R_{fit} - R_{mess}}{R_{mess}} \right)^2. \quad (3.7)$$

$T_{fit}$  und  $R_{fit}$  sind dabei die gefitteten Werte des Transmissions- und Reflexionsgrades,  $T_{mess}$  und  $R_{mess}$  die Messwerte.

### 3.2.2 Streuende Materialien (Mie-Theorie)

Mit Hilfe der Mie-Theorie lässt sich die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie für einfache Geometrien analytisch beschreiben. Sind weder Oberflächenladungen noch -ströme in der Materie vorhanden und betrachtet man sich zeitlich harmonisch ändernde elektrische und magnetische Felder  $\vec{E}$  bzw.  $\vec{D}$  und  $\vec{H}$  bzw.  $\vec{B}$ , so erfüllen diese die Maxwell'schen Gleichungen [Gert '93]:

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0 & \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 & \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}.
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

Mit den Stetigkeitsbedingungen der Tangentialkomponenten der  $\vec{E}$ - und  $\vec{H}$ -Felder sowie der Normalkomponenten der  $\vec{D}$ - und  $\vec{B}$ -Felder für den Übergang von Medium 1 nach Medium 2

$$\begin{aligned}
 (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n} &= 0 & (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \vec{n} &= 0 \\
 (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n} &= 0 & (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) \times \vec{n} &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

lassen sich die Gleichungen für kugelförmige und unendlich ausgedehnte zylinderförmige Teilchen analytisch lösen [Bohr '83]. Aus der Lösung erhält man die winkelabhängige Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung für den Einzelstreuprozess. Zur Berücksichtigung von Vielfachstreuung müssen die Einzelstreuprozesse überlagert werden. Ist der Abstand der Streuteilchen groß im Vergleich zur Wellenlänge, so besteht keine Wechselwirkung zwischen den Einzelstreuprozessen. In diesem Fall kann die Vielfachstreuung mittels Monte-Carlo-Simulation über nacheinander stattfindende, voneinander unabhängige, Einzelstreuprozesse modelliert werden [Mana '01]. Eine entscheidende Größe ist hierbei die optische Dicke  $\tau_0$ . Sie gibt an, welche Wegstrecke ein Teilchen in der Probe bis zum nächsten Streueignis zurücklegt. Dabei wird eine Zufallszahl  $p$  mit  $0 \leq p \leq 1$  generiert. Ist  $p \leq e^{-\tau_0}$ , so transmittiert das Teilchen ungestreut die Probe. Ist  $p > e^{-\tau_0}$ , so legt das Teilchen den Bruchteil  $\frac{-\ln(p)}{\tau_0}$  der Probendicke zurück.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurde die Struktur der Streuteilchen als kugelförmig – beim Paraffin *RT25* – bzw. zylinderförmig – bei den Salzhydraten *S27* und *L30* – angenommen (s. Abschnitt 5.3.2.1 und 5.3.2.2). Die Teilchengeometrie findet in der Monte-Carlo-Rechnung Berücksichtigung. Bei kugelförmigen Teilchen ist der sich bei jedem Streuprozess ergebende Streuwinkel mit gleicher Wahrscheinlichkeit rotationssymmetrisch um die Einfallrichtung verteilt. Bei zylinderförmigen Teilchen tritt Streuung nur senkrecht zur Zylinderachse auf. Um die Ausrichtung der einzelnen Zylinder im *PCM* realistisch zu berücksichtigen, können die Zylinderachsen für jeden Streuprozess zufällig im Bereich  $\vec{z} \pm \Delta\theta$  orientiert werden (s. Abbildung 3.4). Der Einfluss der Zylinderorientierung auf die Streuverteilung ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Für senkrecht stehende Zylinder ( $\Delta\theta = 0^\circ$ ) ergibt sich ein ausgeprägter Vorwärtstreupeak mit einem zu größeren Streuwinkeln schwach abfallenden Untergrund. Die Drehung der Zylinderachsen bewirkt eine Verschmälerung des Vorwärtstreupeaks sowie eine starke Reduktion der Intensität des Untergrunds. Der Intensitätsabfall bei größeren Streuwinkeln wird verstärkt. Alle drei Kurven zeigen die typischen Intensitätsmaxima und -minima, die bei Streuung an Teilchen einheitlicher Größe auftreten.

Bei Kenntnis des Brechungsindex und der Partikelform lassen sich aus gemessenen Streuverteilungen mit Hilfe der Mie-Theorie Erkenntnisse über die Größe der Streuteilchen gewinnen.

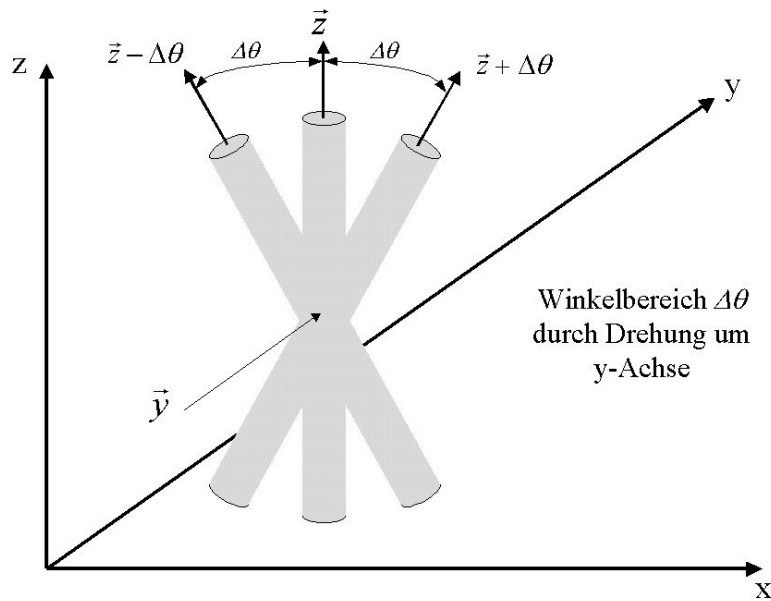


Abbildung 3.4: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Richtungen und Koordinaten. Der einfallende Strahl ist in  $\bar{y}$ -Richtung orientiert. Für zylinderförmige Streuteilchen ist die Zylinderachse im Intervall  $[\bar{z} - \Delta\theta, \bar{z} + \Delta\theta]$  um die  $\bar{z}$ -Achse ausgerichtet. Dies entspricht einer Drehung in der  $xz$ -Ebene um die  $y$ -Achse.

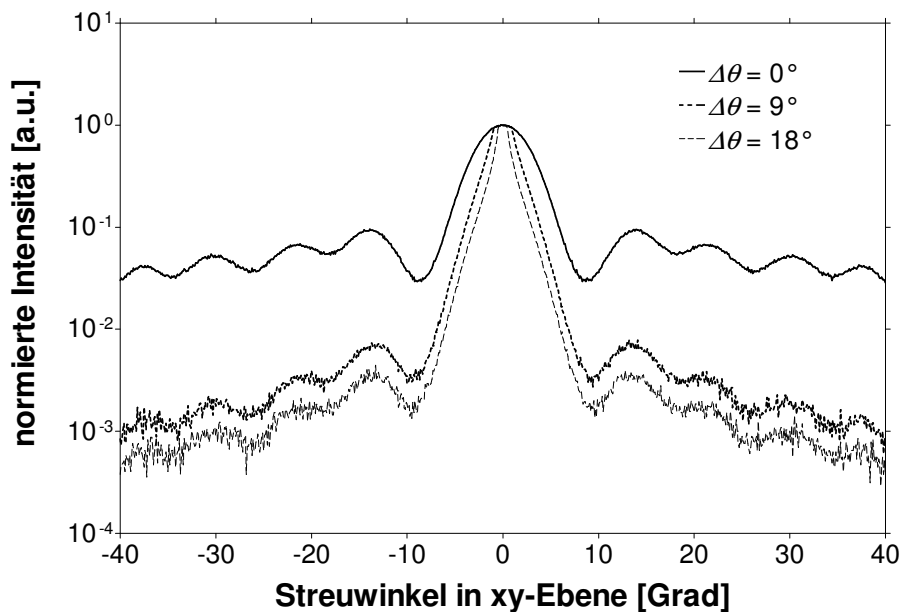


Abbildung 3.5: Berechnete Intensitätsverteilung der Streustrahlung in der  $xy$ -Ebene einer Probe mit optischer Dicke  $\tau_0 = 1$  bei zylinderförmigen Streuteilchen mit Durchmesser  $5 \mu\text{m}$ . Variiert wurde die Orientierung der Streuzylinder (s. Text).

### 3.2.3 Streuende Materialien (Strahlungstransportgleichung)

Eine integrale Beschreibung des Strahlungstransports in emittierenden, absorbierenden und streuenden Medien liefert die Strahlungstransportgleichung (*STG*) [Ishi '78]. Sie beschreibt die Änderung der spektralen Intensität  $I$  am Ort  $\vec{r}$  in Ausbreitungsrichtung  $\vec{s}$  im Material:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} = \underbrace{-EI(\vec{r}, \vec{s})}_{1.} + \underbrace{\frac{S}{4\pi} \int_{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') p(\vec{r}, \vec{s}, \vec{s}') d\bar{\Omega}'}_{2.} + \underbrace{AI_b(\vec{r}, \vec{s})}_{3.}. \quad (3.10)$$

1. Abnahme durch Absorption und Streuung ( $E = A + S$ ),
2. Zunahme durch Streuung in Richtung  $\vec{s}$  und
3. Zunahme durch thermische Emission.

Folgende Größen werden dabei verwendet:

- $I(\vec{r}, \vec{s})$ : spektrale Intensität der Strahlung am Ort  $\vec{r}$  in Richtung  $\vec{s}$ ,
- $I_b(\vec{r}, \vec{s})$ : spektrale Intensität eines schwarzen Strahlers bei der Probentemperatur am Ort  $\vec{r}$  in Richtung  $\vec{s}$ ,
- $A$ : Absorptionskoeffizient,
- $S$ : Streukoeffizient,
- $E$ : Extinktionskoeffizient,
- $p(\vec{r}, \vec{s}, \vec{s}')$ : Phasenfunktion; sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass Strahlung aus Richtung  $\vec{s}'$  in das Raumwinkelement zwischen  $\Omega$  und  $\Omega + d\Omega$  mit Richtung  $\vec{s}$  gestreut wird.

Die thermische Emission bei Temperaturen um Raumtemperatur liefert keinen nennenswerten Beitrag zum in dieser Arbeit betrachteten Wellenlängenbereich von 250 bis 2500 nm, so dass der Emissionsterm (3.) gegen die übrigen Terme vernachlässigt werden kann.

Die *STG* kann durch Einführung folgender Größen umgeschrieben werden:

- Albedo:  $\omega = S/E$ ,
- Richtungskosinus:  $\mu = \cos\theta$ ,
- Weglänge senkrecht zur Ausbreitungsrichtung:  $x = s'\mu$ ,
- Optische Tiefe:  $\tau = Ex$ .

Bei Materialien mit statistisch isotroper Streuteilchenverteilung und in planparalleler Geometrie reduziert sich die Winkelabhängigkeit der Phasenfunktion auf den Winkel  $\theta$ . Teilweise Integration von (3.10) ergibt:

$$\mu \frac{dI(\tau, \mu)}{d\tau} = \underbrace{-I(\tau, \mu)}_{1.} + \underbrace{\frac{\omega}{2} \int_{-1}^1 I(\tau, \mu') p(\mu', \mu) d\mu'}_{2.}. \quad (3.11)$$

Zur Lösung der Gl. (3.11) wird ein Skalierungsfaktor, der Anisotropiefaktor  $g$ , anstelle der richtungsabhängigen Phasenfunktion eingeführt [McK '81]. Die *STG* ist invariant gegen diese Skalierung, so dass die bekannte Lösung für isotrope Streuung, d.h.

$p(\bar{r}, \bar{s}, \bar{s}') = 1$ , verwendet werden kann. Eine Rücktransformation der skalierten Größen  $\omega^*$  und  $\tau^*$  ist über folgende Beziehungen möglich:

$$\tau^* = \tau(1 - \omega g) \quad \text{und} \quad \omega^* = \frac{\omega(1 - g)}{1 - \omega g}, \quad \text{mit} \quad g = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p(\mu, \mu') \mu d\mu'. \quad (3.12)$$

Der Wert des Anisotropiefaktors liegt zwischen -1 (reine Rückwärtsstreuung) und +1 (reine Vorwärtsstreuung);  $g = 0$  beschreibt isotrope Streuung. Die Lösung der *STG* erfolgt nach [Cha '60] mit der Methode der diskreten Ordinaten [Kag '69]. Hierzu wird das Integral in Gl. (3.11) durch eine endliche Zahl von Summanden  $N$  angenähert. In dieser Arbeit wird die 3-Fluss-Näherung ( $N = 3$ ) verwendet. Diese weist mathematisch die gleiche Komplexität wie die 2-Fluss-Näherung auf, ist jedoch wesentlich genauer [Burg '98]. Für  $N > 3$  lässt sich die *STG* nur noch numerisch lösen. Weiterhin wird die Intensität in einen gerichteten und einen diffusen Anteil aufgeteilt [Beck '92]:

$$I(\tau, \mu) = I_g(\tau, \mu) + I_d(\tau, \mu) \quad \text{mit} \quad I_g(\tau, \mu) = \frac{I_g^{PCM}(0)}{2} e^{-\tau} \delta(\mu - \mu_{PCM}). \quad (3.13)$$

Mit den gemachten Annahmen erhält man die *STG* für  $I_d$ :

$$\mu_i \frac{dI_d(\tau^*, \mu_i)}{d\tau^*} = -I_d(\tau^*, \mu_i) + \frac{\omega^*}{2} \sum_{j=-1}^1 a_j I_d(\tau^*, \mu_j) + \frac{\omega^* I_g^{PCM}(0)}{4} e^{-\tau^*/\mu_{PCM}}. \quad (3.14)$$

$I_g^{PCM}(0)$  ist dabei die ins Material transmittierte gerichtete spektrale Intensität bei  $\tau^* = 0$  und  $\mu_{PCM}$  der entsprechende Richtungskosinus (s. Abbildung 3.6). Die Richtungskosinuse für die 3 Richtungen  $\mu_i$  und die Gewichtungsfaktoren  $a_i$  erhält man aus den Jacobi-Polynomen [Kag '69]:

$$\mu_{-1} = -\frac{2}{3} \quad \mu_0 = 0 \quad \mu_{+1} = \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad a_{-1} = \frac{3}{4} \quad a_0 = \frac{1}{2} \quad a_{+1} = \frac{3}{4}. \quad (3.15)$$

Gl. (3.14) ist ein inhomogenes lineares Differentialgleichungssystem 1. Ordnung. Die allgemeine Lösung ergibt sich aus der Summe der Lösung des zugehörigen homogenen Differentialgleichungssystems und einer speziellen Lösung der inhomogenen Differentialgleichungen:

$$I_{d,i}(\tau^*, \omega^*) = c \gamma \left( \frac{\alpha}{1 - \mu_i k} e^{-k \tau^*} + \frac{\beta}{1 + \mu_i k} e^{k \tau^*} + \frac{e^{-\tau^*/\mu_{PCM}}}{1 - \mu_i / \mu_{PCM}} \right), \quad (3.16)$$

$$\text{mit } c = \frac{\omega^* I_g^{PCM}(0)}{4}, \quad \gamma = \left( 1 - \frac{\omega^*}{2} \sum_{j=-1}^1 \frac{a_j}{1 - \mu_j / \mu_{PCM}} \right)^{-1} \quad \text{und} \quad k = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1 - \omega^*}{1 - \omega^*/4}}. \quad (3.17)$$

Die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich aus den Randbedingungen. Die in dieser Arbeit betrachteten Materialien wurden zur Systemintegration und Vermessung in Be-

hälter gefüllt, um ein Auslaufen der flüssigen Phase zu verhindern. Hierdurch ergibt sich ein 3-Schichtaufbau wie er in Abbildung 3.6 dargestellt ist.

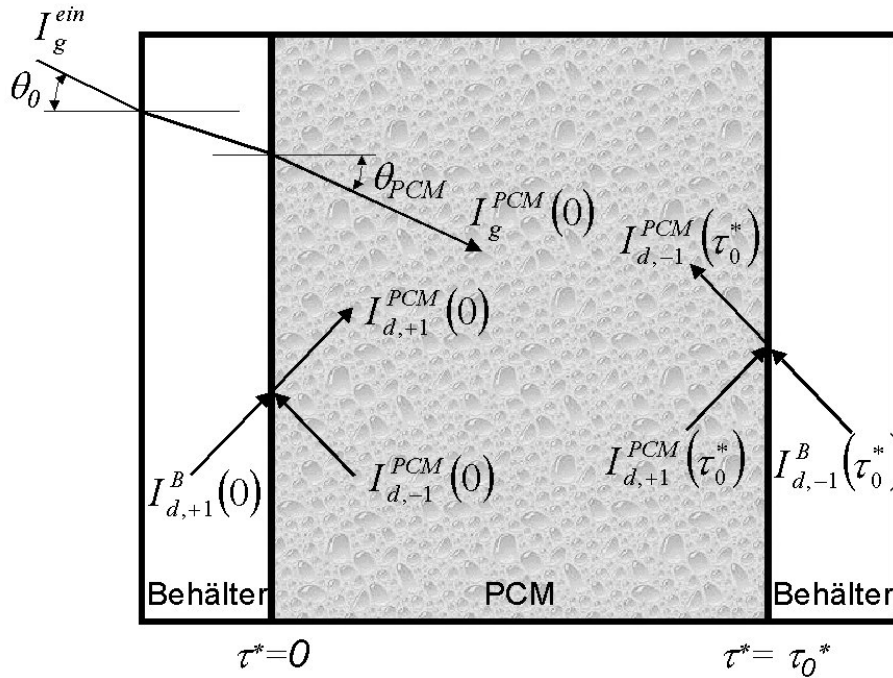


Abbildung 3.6: Schichtaufbau der untersuchten Materialien. In den nichtstreuenden Behälterwänden findet Absorption und Brechung statt, in der PCM-Schicht tritt zusätzlich noch Streuung auf. Eingezeichnet sind die gerichteten (Index g) und diffusen (Index d) Anteile der Strahlung.

Der gerichtete ungestreute Anteil der Strahlung kann unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen mit der Methode der Nettostrahlung [Sieg '91] für ein Dreischichtsystem beschrieben werden. Hierzu wird lediglich der Absorptionskoeffizient  $A$  in Gl. (3.6) durch den Extinktionskoeffizienten  $E$  ersetzt. Der diffuse gestreute Anteil der Strahlung ergibt sich aus Gl. (3.16) unter Berücksichtigung der Randbedingungen:

$$I_{d,+1}^{PCM}(0) = r_d^{PCM-B} I_{d,-1}^{PCM}(0) + (1 - r_d^{B-PCM}) I_{d,+1}^B(0), \quad (3.18)$$

$$I_{d,-1}^{PCM}(\tau_0^*) = r_d^{PCM-B} I_{d,+1}^{PCM}(\tau_0^*) + (1 - r_d^{B-PCM}) I_{d,-1}^B(\tau_0^*), \quad (3.19)$$

$$\text{mit } r_d^{PCM-B} = \frac{\int_0^1 \mu r(\mu) d\mu}{\int_0^1 r(\mu) d\mu}. \quad (3.20)$$

$r_d^{PCM-B}$  und  $r_d^{B-PCM}$  sind die Reflexionsgrade der Grenzschicht PCM/Behälter bzw. Behälter/PCM für diffusen Einfall [Mana '01]. Aufgrund des Schichtaufbaus bildet sich durch Rückstreuung und Mehrfachreflexionen auch in den Behälterwänden ein diffuses Strahlungsfeld aus. Dies berücksichtigen die zweiten Summanden in den Gl. (3.18) und (3.19). Die ausführliche Lösung der *STG* findet sich in Anhang C.



### 3.3 Der komplexe Brechungsindex

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Materials stellt der komplexe Brechungsindex  $n + ik$  dar. Sowohl  $n$  als auch  $k$  können stark mit der Wellenlänge variieren (Dispersion). Ein Modell zur Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit von  $n$  liefert die Dispersionsformel nach Cauchy [Berg '93]:

$$n^2(\lambda) = A_0 + A_1 \cdot \lambda^{-2} + A_2 \cdot \lambda^{-4} + \dots \quad (3.21)$$

Diese beschreibt recht gut die Eigenschaften durchsichtiger Substanzen für nicht zu große Wellenlängen, also z.B. im sichtbaren Bereich. Die  $A_i$  sind positive Konstanten, die Kurven verlaufen somit konvex gegen die Abszissenachse. Für längere Wellenlängen kann sich dieser Verlauf ändern und in ein konkaves Annähern der Kurve an die Abszissenachse übergehen. Da das Solarspektrum auch einen nennenswerten Beitrag im Nahinfraroten aufweist, ist eine entsprechende Erweiterung von Gl. (3.21) empfehlenswert:

$$n^2(\lambda) = A_0 + A_1 \cdot \lambda^{-2} + A_2 \cdot \lambda^{-4} + \dots - A'_1 \cdot \lambda^2 - A'_2 \cdot \lambda^4. \quad (3.22)$$

Auch hier sind die  $A'_i$  wieder positive Konstanten, so dass die neuen Glieder sämtlich negativ ausfallen und für größere Wellenlängen die Konkavität der Dispersionskurve gegen die Abszisse bewirken. Gl. (3.22) gilt dabei nur in den Wellenlängenbereichen zwischen zwei Absorptionsbanden.

### 3.4 Wärmetransport

Wärmetransport in Tageslichtsystemen mit *PCM* findet über drei Mechanismen statt:

- Wärmeleitung innerhalb der Materialien,
- Wärmestrahlung zwischen Grenzschichten (z.B. bei Gasspalten) sowie zwischen Systemoberflächen und Umgebung und
- Konvektion in Gasspalten und im flüssigen *PCM* sowie zwischen den Systemoberflächen und der Umgebungsluft.

Weiterhin muss Absorption von Solarstrahlung als Wärmequelle berücksichtigt werden.

Die dynamische Beschreibung der Wärmetransportvorgänge erfolgt in dieser Arbeit mit der Methode der Finiten Differenzen [Mars '89], [Kre '93]. Ein Simulationsprogramm zur Berechnung des instationären Wärmetransports durch Wände nach diesem Verfahren wurde bereits in [Wein '98] entwickelt und vorgestellt. Das Simulationsprogramm berücksichtigt im Einzelnen:

- Winkelabhängige gerichtete und diffuse solare Einstrahlung,
- Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten für Konvektion außen von der Windgeschwindigkeit [Duff '91] und innen von der Temperatur [Fei '94],
- langwelligen Strahlungsaustausch zwischen Begrenzungsschichten gasgefüllter Hohlräume nach dem Modell der unendlich ausgedehnten ebenen Platte [Sieg '91] und

- langwelligen Strahlungsaustausch mit der Umgebung (Boden und Atmosphäre). Die Werte der atmosphärischen Gegenstrahlung entstammen dabei einem Modell von [Uns ´75], das anhand von Messungen für Würzburger Klima modifiziert wurde [Wein ´02].

Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Dichte werden für alle Materialien ohne Phasenübergang als temperaturunabhängig angenommen. Für das *PCM* werden die Werte der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärmekapazität für feste und flüssige Phase getrennt angegeben (s. Anhang B). Die Schmelzenthalpie des *PCM* wird über eine temperaturabhängige scheinbare Wärmekapazität angenähert (s. Abbildung 3.7). Die parabelförmige Fitfunktion ergibt sich dabei unter der Randbedingung, dass ihr Integral über den Schmelzpeak gleich der gemessenen Schmelzenthalpie ist. Konvektion in gasgefüllten Zwischenräumen und im flüssigen *PCM* wird nicht berücksichtigt. Die bei den Salzhydraten auftretende Unterkühlung wird in der Berechnung ebenfalls vernachlässigt.

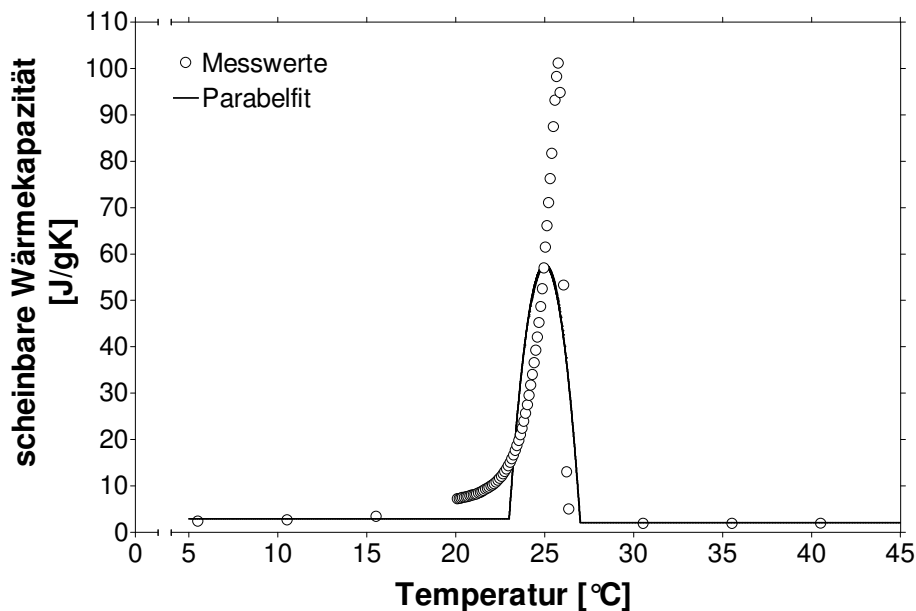


Abbildung 3.7: Scheinbare Wärmekapazität von RT25 aus MDSC-Messung [Wund ´66] bei einer Heizrate von 0,1 K pro Minute. Für die Berechnungen wird die scheinbare Wärmekapazität im Schmelzpeak mit einem parabelförmigen Verlauf angenähert. Das Integral der Fitkurve über den Schmelzpeak entspricht dabei der gemessenen Schmelzenthalpie.

## 3.5 Der U-Wert

Eine Kenngröße zur Charakterisierung der Dämmwirkung von Fassadenelementen ist der U-Wert [DIN 4108]. Dieser beschreibt den Wärmestrom, der pro  $\text{m}^2$  Bauteilfläche und pro Kelvin Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außentemperatur durch das Bauteil fließt. Bei transparenten Fassadenelementen oder Bauteilen mit solaren Wärmegewinnen  $Q_{sol}$  wird der U-Wert zu einem äquivalenten U-Wert  $U_{\ddot{a}q}$  erweitert:

$$U_{\ddot{a}q} = U - Q_{sol}. \quad (3.23)$$

Der äquivalente U-Wert hängt in der Regel von der Ausrichtung des Fassadenelementes ab. Übersteigen die Wärmegewinne die Wärmeverluste (z.B. Wärmeschutzverglasungen an Südfassaden), nimmt  $U_{\ddot{a}q}$  negative Werte an. Falls der  $U_{\ddot{a}q}$ -Wert gemittelt über die Heizperiode negativ ist, besitzt das Fassadenelement eine positive Energiebilanz.



## 4 Messmethoden

### 4.1 Das UV/VIS/NIR-Spektrometer *Lambda-9*

Die normal-hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade nichtstreuender Proben im Spektralbereich von 250-2500 nm wurden mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer *Lambda-9* gemessen [Per '90]. Das Spektrometer ist mit einer sogenannten integrierenden Kugel [Ulbr '00] mit einem Durchmesser von ca. 6 cm bei einer Kugelöffnung von 2 cm<sup>2</sup> ausgestattet.

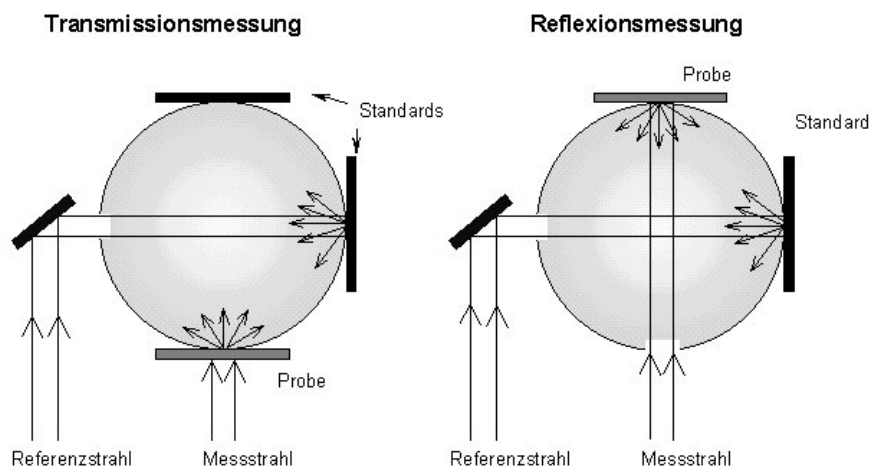


Abbildung 4.1: Messung des normal-hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrades mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer *Lambda-9*.

Die Wellenlänge von Mess- und Referenzstrahl wird über einen doppelten Gittermonochromator variiert (Normalverteilung um die eingestellte Wellenlänge mit einer Halbwertsbreite von etwa 5 nm). Die Strahlen fallen senkrecht, bzw. bei Reflexionsmessungen unter einem Winkel von 8°, auf Probe und Standard. Zur Verringerung von Streulichteinflüssen werden beide Strahlen zerhackt. Die integrierende Kugel ist auf der Innenseite mit Bariumsulfat beschichtet, das im gesamten Messbereich einen hohen diffusen Reflexionsgrad besitzt. Das sich im Kugellinneren ausbildende homogene Strahlungsfeld wird im UV/VIS-Bereich mit einem Photomultiplier und im NIR-Bereich mit einem PbS-Halbleiterdetektor erfasst. Die Messgenauigkeit beträgt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben  $\pm 0,02$  für  $T$  und  $\pm 0,01$  für  $R$ .

### 4.2 Das VIS/NIR-Spektrometer *Milka*

Aufgrund der geringen Abmessungen von integrierender Kugel und Kugelöffnung beim *Lambda-9*-Spektrometer können bei streuenden oder inhomogenen Proben große Messfehler auftreten. Dies liegt daran, dass bei streuenden Proben ein Teil der gestreuten Strahlung nicht in die Kugelöffnung gelangt, bzw. bei inhomogenen Proben die vom Messstrahl beleuchtete Fläche zu klein ist, um eine ausreichende Integration über die Inhomogenitäten zu gewährleisten.

In diesen Fällen kann die Genauigkeit wesentlich verbessert werden, wenn eine größere integrierende Kugel mit einer größeren Kugelöffnung verwendet wird. Dies ist beim VIS/NIR-Spektrometer *Milka* der Fall [Popp '93]. Die dort verwendete Kugel besitzt einen Durchmesser von ca. 70 cm bei einer Öffnung mit einem Durchmesser von 15 cm. Zudem lässt sich die Beleuchtungseinheit um die Probe schwenken, so dass Einfallswinkel zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$  eingestellt werden können.

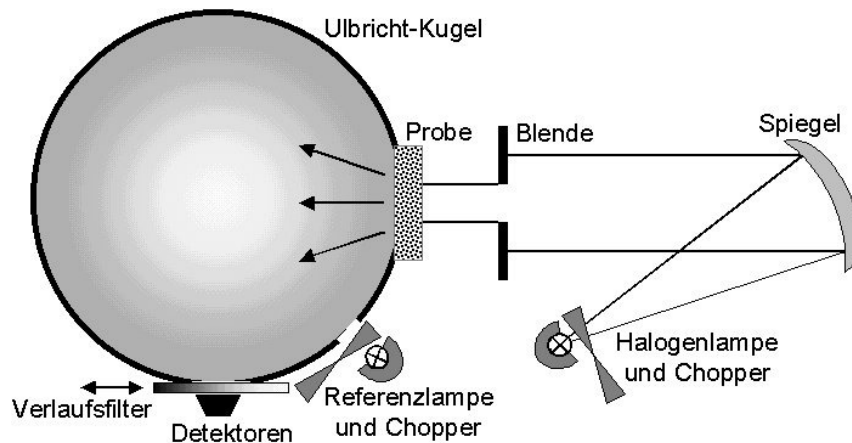


Abbildung 4.2: Messung des gerichtet-hemisphärischen Transmissionsgrades mit dem VIS/NIR-Spektrometer *Milka*. Der Winkel der einfallenden Strahlung kann variiert werden, indem die Beleuchtungseinheit um die Probe geschwenkt wird.

Der Messbereich liegt zwischen 400 nm und 2000 nm. Die Probe wird breitbandig mit dem zerhackten Spektrum der Halogenlampe beleuchtet und das Licht mit Hilfe des Hohlspiegels parallelisiert. Ein Verlaufsfilter vor den Detektoren ermöglicht eine „Monochromatisierung“. Die spektrale Auflösung des *Milka*-Spektrometers ist jedoch wesentlich schlechter als beim *Lambda-9*-Spektrometer (Normalverteilung um die eingestellte Wellenlänge mit einer Halbwertsbreite von etwa 50 nm). Als Detektoren werden eine Silizium-Photodiode (von 400-1000 nm) und ein PbS-Halbleiterdetektor verwendet. Aufgrund der großen Kugelöffnung unterscheiden sich die mittleren Reflexionsgrade mit und ohne Probe deutlich voneinander. Die Referenzlampe kompensiert diesen Effekt. Die Messgenauigkeit wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit  $\pm 0,04$  angenommen.

### 4.3 Die Lichtstreuapparatur *Lisa*

Die Lichtstreuapparatur *Lisa* ermöglicht die Messung der gerichtet-gerichteten Intensitätsverteilung streuender Proben. Die Probe wird mit monochromatischem Laserlicht der Wellenlänge 543 nm beleuchtet. Um den Einfluss von Störlicht zu unterdrücken wird der Laserstrahl zerhackt. Mit einer Photodiode wird die in einen kleinen Raumwinkelbereich ( $\Delta\theta \approx 0,6^\circ$ ) austretende Strahlung detektiert. Die Photodiode kann dabei im Winkelbereich zwischen  $-60^\circ$  und  $60^\circ$  um die Probe geschwenkt werden.

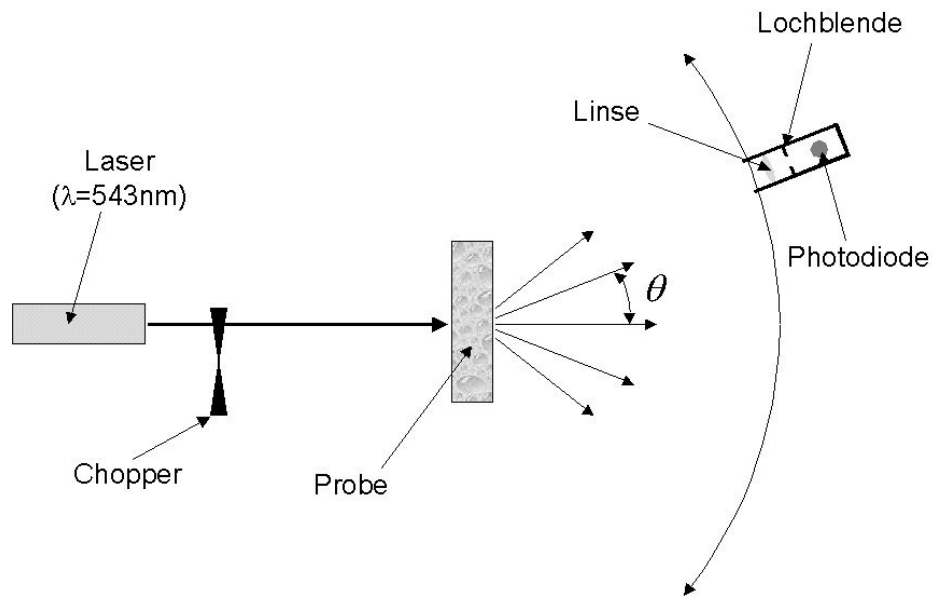


Abbildung 4.3: Messung der gerichtet-gerichteten Intensitätsverteilung mit der Lichtstreuapparatur Lisa.





# 5 Materialcharakterisierung

## 5.1 Die Küvetten

Wie in 3.2.1 erläutert, sind die optischen Eigenschaften nichtstreuender homogener Materialien durch den komplexen Brechungsindex  $n + ik$  vollständig definiert. Bei den hier verwendeten 3-Schicht-Systemen Küvette - PCM - Küvette muss der komplexe Brechungsindex des Küvettenmaterials bekannt sein. Die flüssigen PCMs wurden in Küvetten aus optischem Spezialglas OS (UK 5 der Firma Schott) vermessen, dessen Brechungsindex Herstellerangaben entnommen wurde [Hell '01]. Um kontinuierliche Werte für den kompletten Wellenlängenbereich von 325 - 2500 nm zu erhalten, wurden die Werte des Imaginärteils  $k$  linear interpoliert. An die Werte des Realteils  $n$  wurde eine Fitkurve gemäß Gl. (3.22) angepasst.

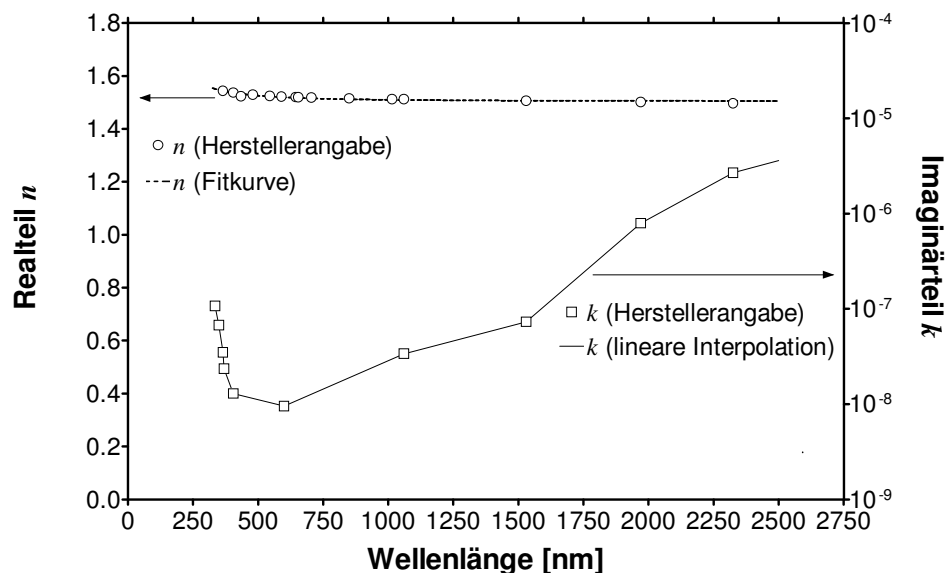


Abbildung 5.1: Brechungsindex von optischem Spezialglas. Die diskreten Werte entstammen Herstellerangaben [Hell '01]. Die Zwischenwerte für  $k$  sind linear interpoliert; durch die Werte für  $n$  ist eine Fitkurve nach Gl. (3.22) gelegt.

Der Realteil  $n$  des optischen Spezialglases liegt etwas über 1,5 und ist nahezu wellenlängenunabhängig. Der Imaginärteil  $k$  ist im sichtbaren Spektralbereich sehr klein und steigt zu kleineren und größeren Wellenlängen an. Der sich daraus ergebende Absorptionskoeffizient ist aber selbst bei Wellenlängen um die 2500 nm so gering, dass bei den hier verwendeten Glasstärken von 1 mm die Transmission nicht nennenswert verringert wird. Allerdings zeigten sich Fluoreszenzeffekte im UV-Bereich, so dass sinnvolle Messungen mit den OS-Küvetten nur bei Wellenlängen über 380 nm möglich sind.

Im festen Zustand ergaben sich Probleme bei der Verwendung von Glasküvetten, da die Salzhydrate diese beim Kristallisationsvorgang durch Rissbildung sprengen. Deshalb wurden für die Vermessung der PCMs in der festen Phase Küvetten aus Plexiglas<sup>®</sup> angefertigt. Plexiglas<sup>®</sup> besteht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und ist ein transparenter Kunststoff, der UV-beständig und deshalb für solare Anwendungen gut geeignet ist. Von Plexiglas<sup>®</sup> lagen keine Materialdaten für den Brechungsindex

vor, so dass dieser mit der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Methode aus den Messwerten von Transmissions- und Reflexionsgrad bestimmt werden musste. Für die Vermessung der Plexiglas<sup>®</sup>-Proben war kein Behälter notwendig, so dass in diesem Fall ein 1-Schicht-Aufbau vorlag. Dies wurde in der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass für den Brechungsindex der 1. und 3. Schicht Werte von Luft ( $n = 1$  und  $k = 0$ ) eingesetzt wurden.

Die Messwerte des Transmissions- und Reflexionsgrades von Plexiglas<sup>®</sup> sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Abbildung 5.3 zeigt die daraus berechneten Werte des Brechungsindex.

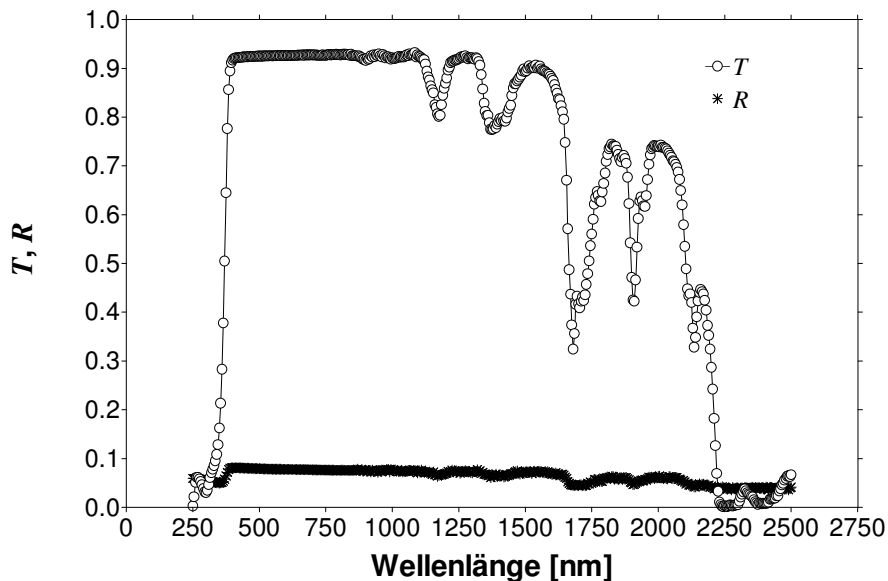


Abbildung 5.2: Gemessener Transmissionsgrad  $T$  und Reflexionsgrad  $R$  von Plexiglas<sup>®</sup> der Dicke 1,6 mm.

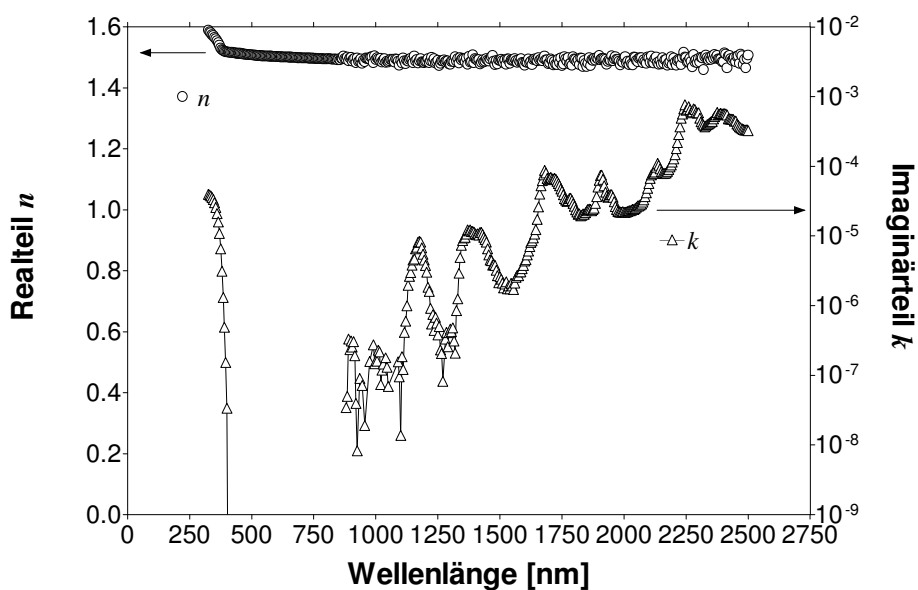


Abbildung 5.3: Aus Messwerten von  $T$  und  $R$  berechneter Brechungsindex von Plexiglas<sup>®</sup>.

Der Realteil  $n$  des Brechungsindex von Plexiglas<sup>®</sup> liegt bei etwa 1,5 und ist nahezu wellenlängenunabhängig. Der Imaginärteil  $k$  ist im sichtbaren Spektralbereich sehr gering und steigt im UV und bei längeren Wellenlängen stark an. Für eine genaue Bestimmung des Brechungsindex von Plexiglas<sup>®</sup> im kompletten Wellenlängenbereich von 250 - 2500 nm müssten die Messungen von  $T$  und  $R$  deshalb eigentlich bei unterschiedlichen Probendicken (größere Dicken für den sichtbaren und kleinere Dicken für den UV- und NIR-Bereich) erfolgen. Die Werte des Imaginärteils  $k$  in Abbildung 5.3 zeigen, dass dieser im sichtbaren Spektralbereich nicht vernünftig berechnet wird. Die Absorption in der Probe ist bei einer Dicke von 1,6 mm so gering, dass sich der Rechenwert  $k = 0$  ergibt. Bei Wellenlängen über 2250 nm ist die Absorption so groß, dass die transmittierte Intensität gegen Null geht (s. Abbildung 5.2). In diesem Fall erhält man zwar rein rechnerisch Werte für  $k$ , diese können jedoch zu klein sein. Der Grund dafür liegt in der Rechenroutine, die bei kleinen Werten von  $k$  beginnt und diese langsam erhöht, bis der gemessene Transmissionsgrad mit dem Berechneten übereinstimmt. Der berechnete Wert von  $k$  stellt somit für diesen Wellenlängenbereich nur einen unteren Grenzwert dar.

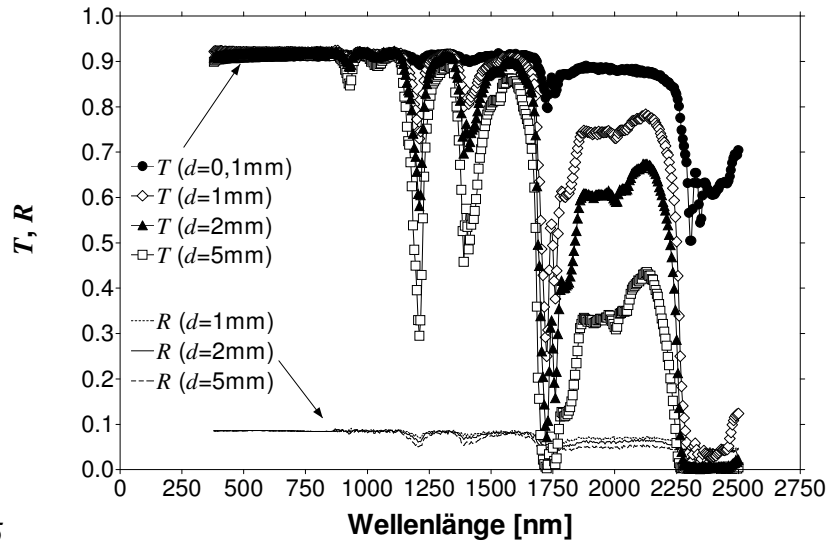
Für die weiteren Berechnungen sind die hier ermittelten Werte des Brechungsindex von Plexiglas<sup>®</sup> dennoch geeignet, da sie die optischen Eigenschaften für Schichtdicken von 1,6 mm gut beschreiben. Die Berechnung von  $T$  und  $R$  für andere Schichtdicken kann jedoch zu fehlerhaften Werten im sichtbaren Spektralbereich und bei Wellenlängen ab 2250 nm führen.

## 5.2 PCM flüssig

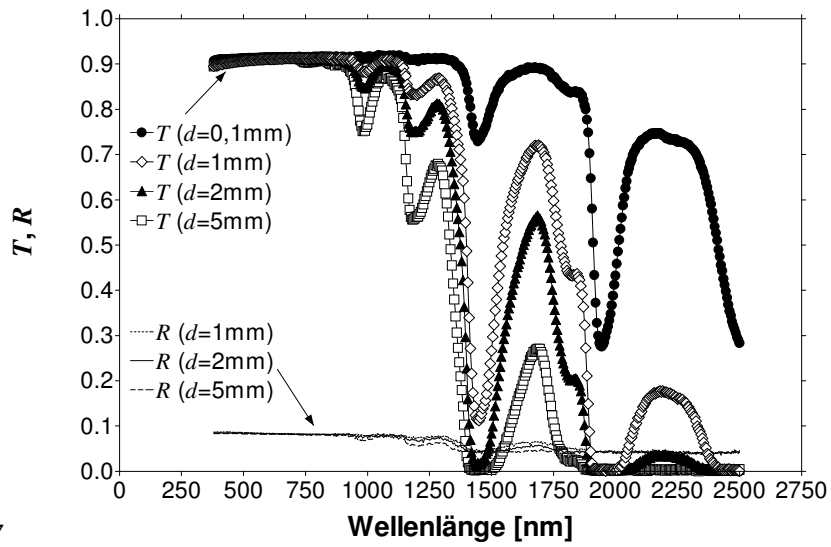
Die flüssigen *PCMs* wurden in Küvetten aus optischem Spezialglas (Wandstärke 1 mm) bei unterschiedlichen Dicken im  $\Lambda$ -9 vermessen. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Materialien in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die Transmissionsgrade der *PCMs* sind im sichtbaren Spektralbereich bei allen Materialien sehr hoch und so gut wie wellenlängenunabhängig. Im Nahinfraroten zeigen sich Absorptionsbanden, welche die Transmission teilweise stark erniedrigen. Beim *RT25* werden diese durch organische C-H-Gruppen, bei den Salzhydraten *S27* und *L30* durch das Kristallwasser verursacht. Aufgrund der höheren Absorption der Salzhydrate im Nahinfraroten sind diese für Tageslichtanwendungen prinzipiell besser geeignet als Paraffine, da sie den nicht sichtbaren Anteil der Solarstrahlung somit effizienter ausnutzen.

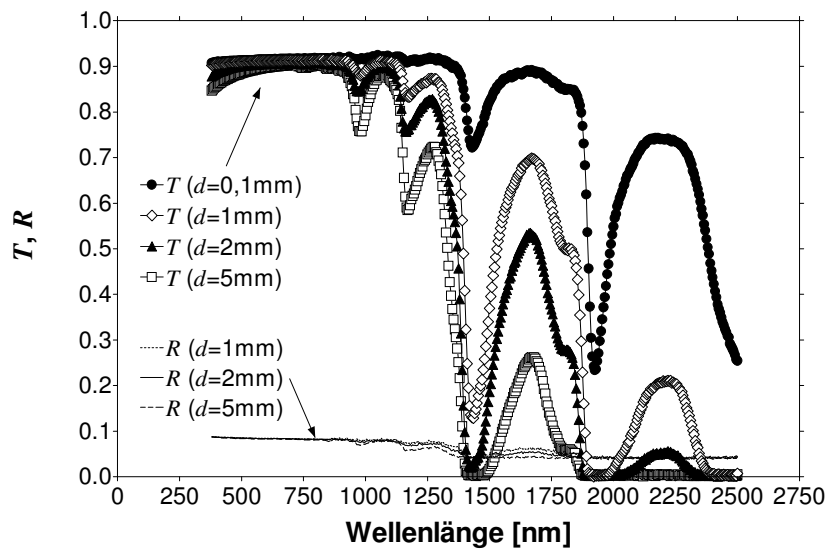
Aus den Werten von  $T$  und  $R$  wurde dann der Brechungsindex bestimmt (s. Abbildung 5.5).



a) RT25

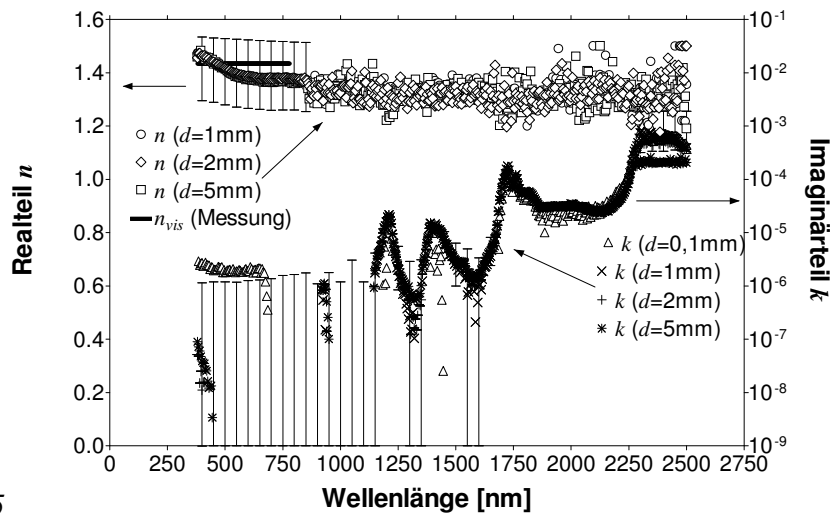


b) S27

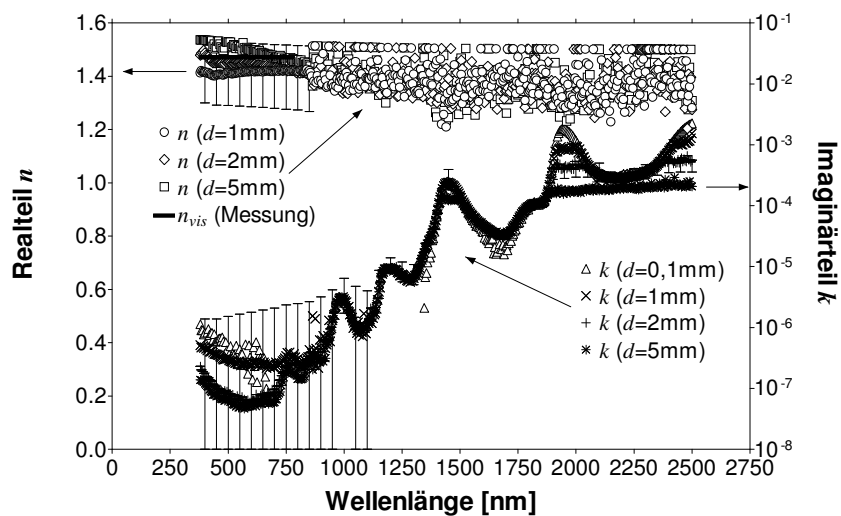


c) L30

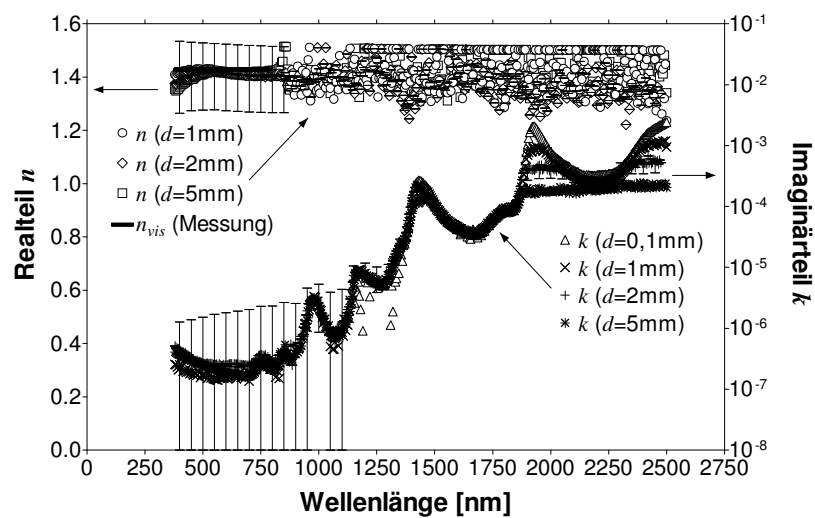
Abbildung 5.4: Gemessener Transmissionsgrad  $T$  und Reflexionsgrad  $R$  von flüssigem RT25 (a), S27 (b) und L30 (c) in Küvetten aus optischem Spezialglas bei unterschiedlichen Dicken.



a) RT25



b) S27



c) L30

Abbildung 5.5: Aus Messwerten von  $T$  und  $R$  bei unterschiedlichen Dicken berechneter Brechungsindex von flüssigem RT25 (a), S27 (b) und L30 (c). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der Fehler für die Kurven mit  $d = 2$  mm angegeben und beim Realteil  $n$  nur für den sichtbaren Spektralbereich. Zum Vergleich ist jeweils der mit einem Refraktometer im sichtbaren Spektralbereich ermittelte Messwert des Realteils  $n_{\text{vis}}$  mit eingezeichnet.

Der Fehler in der Bestimmung des Brechungsindex wurde abgeschätzt, indem die Werte für  $T$  und  $R$  um die Messgenauigkeit des Spektrometers variiert wurden.

Bei hohen Werten des Imaginärteils  $k$  sieht man sehr schön die bereits in Abschnitt 5.1 beschriebene Eigenheit der Berechnungsroutine, dass der ermittelte Wert von  $k$  in besonderen Fällen nur einen unteren Grenzwert darstellt. Für geringere Probendicken nimmt  $k$  in diesen Wellenlängenbereichen zunehmend größere Werte an. Um einen sinnvollen Verlauf von  $k$  über den gesamten solaren Spektralbereich zu erhalten, müssen deshalb je nach Wellenlänge andere Probendicken für die Auswertung berücksichtigt werden. So wurden bei kleinem  $k$  größere Probendicken stärker gewichtet, während bei großem  $k$  die Werte kleiner Probendicken eingingen. Beim RT25 ist die Absorption im sichtbaren Spektralbereich so gering, dass selbst die Auswertung größerer Probendicken keine vernünftigen Werte für  $k$  ergab. Im weiteren wurde bei diesen Wellenlängen mit  $k = 0$  gerechnet.

Die Werte des Realteils  $n$  weisen bei Wellenlängen über 850 nm starke Schwankungen auf. Dies liegt am stärkeren Rauschen des Mess-Signals des bei diesen Wellenlängen verwendeten PbS-Detektors. In Abbildung 5.4 sind die Schwankungen, welche vor allem bei den geringen Intensitäten der Messwerte von  $R$  auftreten, aufgrund der verwendeten Ordinatenkala nicht zu erkennen. In die Berechnung von  $n$  geht jedoch der Reflexionsgrad stark ein, so dass die geringen Schwankungen in  $R$  sich bei den Werten von  $n$  deutlicher bemerkbar machen. Um den Kurvenverlauf zu glätten wurde aus den Werten der verschiedenen Probendicken der Mittelwert gebildet und dieser mit einer Funktion nach Gl. (3.22) zusätzlich angefitet (s. Abbildung 5.6).

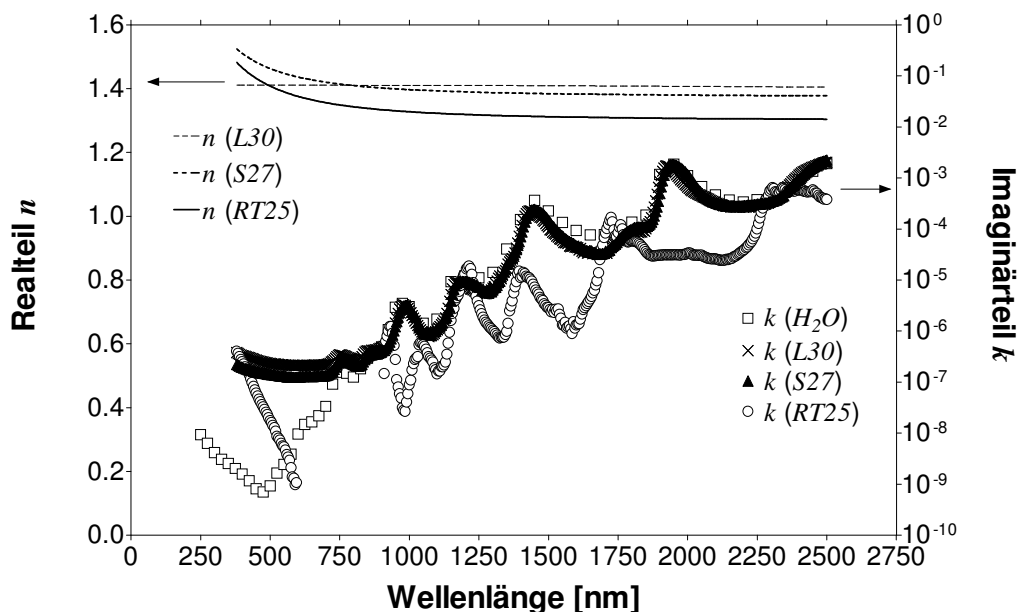


Abbildung 5.6: Brechungsindex der PCMs nach Mittelwertbildung der Einzelkurven aus Abbildung 5.5. Der Verlauf des Realteils  $n$  wurde durch eine Fitfunktion nach Gl. (3.22) geglättet. Zum Vergleich ist der Imaginärteil des Brechungsindex von Wasser ( $H_2O$ ) nach [Pal '98] mit eingezeichnet.

Der Imaginärteil des Brechungsindex  $k$  zeigt die Zugehörigkeit der drei Materialien zu den beiden Gruppen Paraffine und Salzhydrate. So verlaufen die Werte von  $k$  der beiden Salzhydrate im Nahinfraroten deckungsgleich. Lediglich im sichtbaren Spektralbereich weist L30 etwas höhere Werte von  $k$  auf als S27. Im Gegensatz hierzu

zeigt das Paraffin *RT25* qualitativ einen völlig anderen Verlauf. Vergleicht man die Werte von  $k$  der Salzhydrate mit Literaturdaten von Wasser [Pal '98], so zeigt sich, dass die Absorption der beiden Salzhydrate im sichtbaren Spektralbereich vom jeweiligen Salz dominiert wird, während im Nahinfraroten hauptsächlich der Wasseranteil bestimmend ist.

Der Realteil des Brechungsindex  $n$  zeigt für alle drei untersuchten Materialien nur eine geringe Wellenlängenabhängigkeit. Im Gegensatz zum *L30* ist beim *RT25* und *S27* im sichtbaren Spektralbereich eine Zunahme von  $n$  zu kleineren Wellenlängen erkennbar. Aufgrund der Genauigkeit der Bestimmungsmethode wäre eine Bestätigung dieses qualitativen Unterschieds anhand weiterer Untersuchungen sinnvoll. Da sich die optischen Eigenschaften der *PCMs* mit den in Abbildung 5.6 dargestellten Werten der Brechungsindizes gut beschreiben lassen (s. Abbildung 5.7), wurde auf eine genauere Bestimmung des Brechungsindex im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

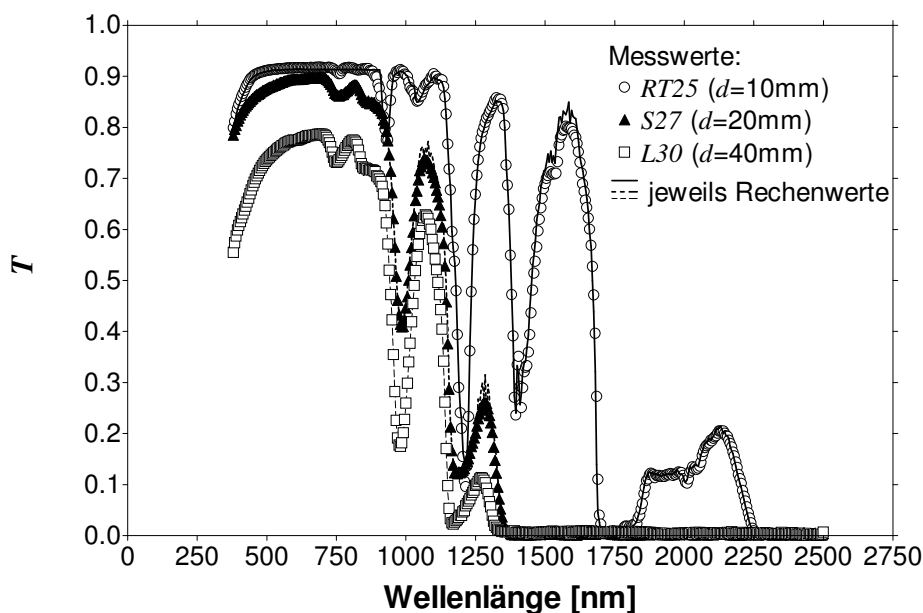


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten des Transmissionsgrades von flüssigem *RT25*, *S27* und *L30* für verschiedene Probendicken.

## 5.3 *PCM* fest

### 5.3.1 Bestimmung des Brechungsindex

Eine genaue Bestimmung des spektralen Brechungsindex der *PCMs* im festen Zustand ist sehr aufwendig. Über die Messung des Brechungs- oder Totalreflexionswinkels könnte auf den Realteil des Brechungsindex  $n$  geschlossen werden. Solche Messungen setzen jedoch homogene Proben aus Einkristallen voraus. Vor allem die Salzhydrate kristallisieren sehr inhomogen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit versucht, den Brechungsindex der Materialien im festen Zustand aus den Daten für den flüssigen Zustand abzuschätzen. Das *RT25* stellt eine Mischung verschiedener Alkane dar. Von diesen sind Daten des Brechungsindex bekannt, allerdings nur für

den Realteil  $n$  im sichtbaren Bereich. Für das  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$  wurden keine Literaturdaten des Brechungsindex gefunden und auch vom  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  konnten nur Werte für den Mittelwert des Realteils des Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich ausfindig gemacht werden. Die Salzhydrate bestehen jedoch zum Teil aus Wasser, dessen Eigenschaften gut bekannt sind. In Abbildung 5.8 sind deshalb zum Vergleich Daten des Brechungsindex von Wasser und Eis, sowie von  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  im flüssigen und festen Zustand dargestellt.

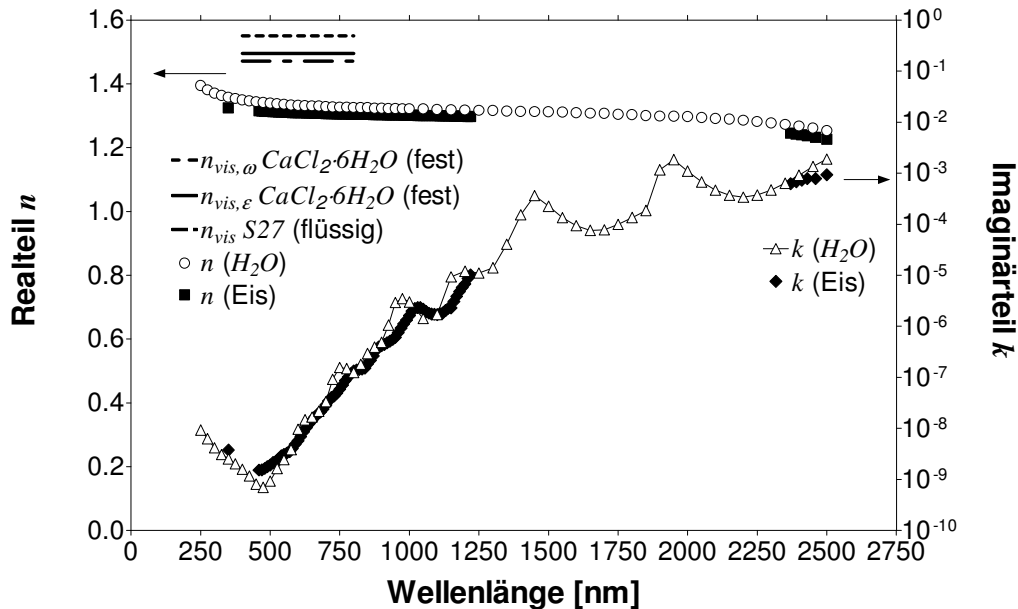


Abbildung 5.8: Spektraler Brechungsindex von Wasser ( $H_2O$ ) [Pal '98] und Eis [Warr '84], sowie Messdaten des Realteils  $n_{vis}$  von S27 im flüssigen und Literaturdaten für  $n_{vis}$  von  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  im festen Zustand [Ant '03].

Die Daten zeigen, dass der Realteil des Brechungsindex von Wasser für den gesamten Spektralbereich etwas über den Werten von Eis liegt. Auch die Imaginärteile unterscheiden sich leicht, wobei hier keine eindeutige Systematik – ob größer oder kleiner – erkennbar ist. Beim  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  liegen die Werte für  $n_{vis}$  im festen Zustand über dem der flüssigen Phase. Die einachsige-negative Kristallstruktur [Gert '93] des festen  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  bedingt zwei unterschiedliche Brechungsindizes. Licht, das sich in Richtung der optischen Achse ausbreitet, kann unabhängig von der Polarisationsrichtung mit  $n_{vis,\epsilon}$  beschrieben werden. Licht, das sich senkrecht zur optischen Achse ausbreitet und dessen magnetischer Vektor ebenfalls senkrecht zu dieser steht, lässt sich mit  $n_{vis,\omega}$  beschreiben.

Der Phasenübergang von Wasser und  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  bewirkt eine Änderung des Brechungsindex. Die Änderung des Imaginärteils  $k$  beim Wasser ist sehr gering und unsystematisch. Vergleicht man die unterschiedlichen  $k$  für Wasser und Eis mit den Fehlerbalken bei der Bestimmung von  $k$  der  $PCMs$  in Abbildung 5.5, so stellt die Ungenauigkeit der Berechnungsmethode eine diesbezüglich erhebliche Fehlerquelle dar. Der Realteil  $n$  weist beim Phasenübergang fest-flüssig Änderungen auf, vor allem beim  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ . Auch hier liegen die Änderungen noch innerhalb der Ungenauigkeit der Berechnungsmethode von  $n$  für den flüssigen Zustand. Weiterhin ist der Einfluss von  $n$  auf die optischen Größen Transmissions- und Reflexionsgrad der  $PCMs$  für den festen Zustand relativ gering. Er geht hauptsächlich in die Grenzflä-



chenreflexionen ein, deren Anteil im Prozentbereich liegt. Aus diesen Gründen wird für die weiteren Auswertungen angenommen, dass die Brechungsindizes der untersuchten Materialien im festen Zustand näherungsweise mit den Werten im flüssigen Zustand übereinstimmen.

### 5.3.2 Strukturuntersuchungen

Zur Ermittlung der Streueigenschaften der festen *PCMs* ist die Kenntnis der Struktur der Materialien hilfreich. Diese wird im folgenden anhand von Mikroskopaufnahmen und Messungen der Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts untersucht. Aus den Streumessungen wird mit Hilfe der Mie-Theorie auf die Größe und Form der Strukturen geschlossen.

#### 5.3.2.1 Paraffin *RT25*

Einen optischen Eindruck des Erstarrungsprozesses beim *RT25* vermittelt Abbildung 5.9.

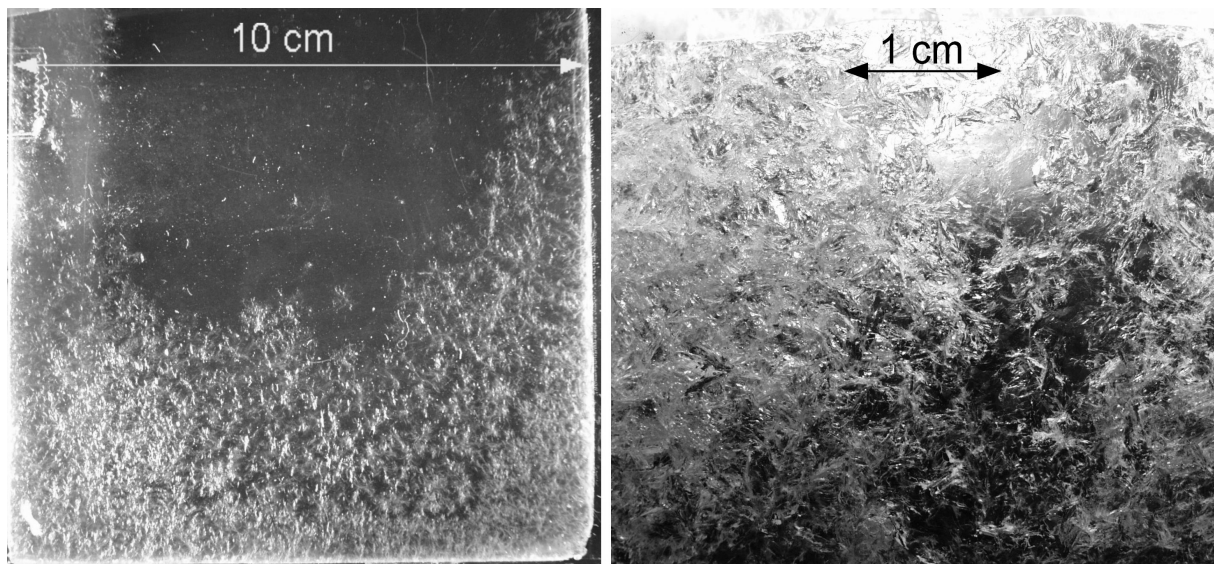


Abbildung 5.9: Beginn des Erstarrungsprozesses beim *RT25* (links) und Ausschnittsvergrößerung nach Abschluss der Erstarrung (rechts) bei einer Schichtdicke von 1,6 mm.

In der flüssigen Phase des *RT25* bilden sich beim Erstarren einzelne feste Bereiche, die sich aufgrund der höheren Dichte im allgemeinen unten ansammeln und dabei zusammenwachsen (s. Abbildung 5.9 links). Der Erstarrungsvorgang verläuft dabei entlang einer diffusen Front von unten nach oben. An den Seitenwänden des Behälters bilden sich Aufschüttungen, welche die Phasenfront nach oben verbiegen. Ist das Material komplett erstarrt, weist es eine einigermaßen homogene Struktur auf, in der Luftporen aber auch Festkörpergrenzflächen vorhanden sind. Je dicker der Behälter, desto homogener ist das optische Erscheinungsbild des festen *RT25* (s. Abbildung 2.2). Die Festkörperstruktur des *RT25* ist in Abbildung 5.10 vergrößert dargestellt.

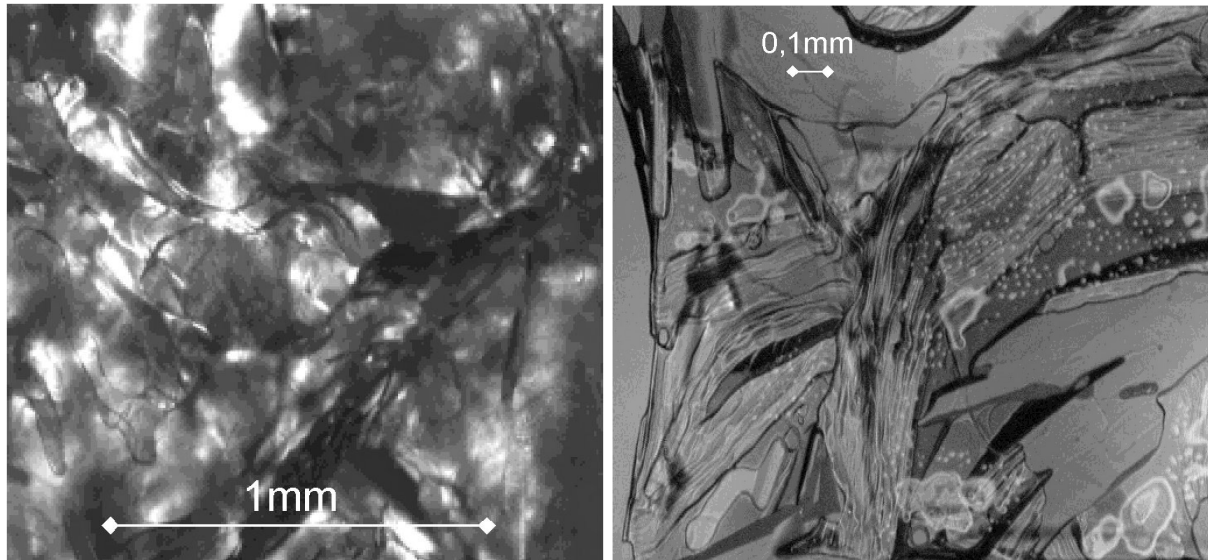


Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Festkörperstruktur des RT25 bei einer Schichtdicke von 1,6 mm (links) und 0,1 mm (rechts).

Unter dem Lichtmikroskop erkennt man unregelmäßig geformte Strukturen in der Größenordnung einiger Zehntel Millimeter. Die Strukturen bei einer Schichtdicke von 1,6 mm (Abbildung 5.10 links) wirken etwas verwaschener, ihre Form runder. In Abbildung 5.10 rechts sind kantigere Grenzflächen zu erkennen. Die Strukturen zeigen im Inneren linienförmige Muster, was auf weitere Grenzflächen und die Ausbildung einer Mikrostruktur hindeutet. Die hellen Punkte könnten durch die Fokussierung durch kleine kugelförmige Strukturen (z.B. Luftporen) verursacht werden.

Bringt man eine Probe des RT25 in die Lichtstreuapparatur *Lisa*, so erhält man eine rotationssymmetrische Intensitätsverteilung ohne Vorzugsrichtung. Eine solche Streuverteilung kann auf zwei Arten entstehen: durch kugelförmige Streustrukturen, oder durch homogen in alle Raumrichtungen orientierte nichtkugelförmige Streustrukturen. Da aus den Mikroskopaufnahmen keine eindeutigen Aussagen zur Form der Streustrukturen ableitbar sind, wurde zur Auswertung der gemessenen Intensitätsverteilungen die Mie-Theorie in Kugelgeometrie (s. 3.2.2) verwendet. Als Brechungsindex des RT25 wurden die in Abschnitt 5.2 ermittelten Werte von  $n = 1,394$  und  $k = 5,65 \cdot 10^{-9}$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 543$  nm verwendet. Einen freien Parameter zur Durchführung der Monte-Carlo-Simulationen stellt noch die optische Dicke  $\tau_0$  der Probe dar. Zur Bestimmung von  $\tau_0$  wurde der gerichtet-gerichtete Transmissionsgrad  $T_{gg}$  mit der Lichtstreuanlage bestimmt, indem bei jeder Messung für  $\theta = 0^\circ$  die Intensität mit Probe  $I_{PCM}$  mit der Intensität der Leermessung  $I_0$  verglichen wurde.  $I_{PCM}$  muss noch korrigiert werden, um den Einfluss der als Behälter verwendeten Glasküvette zu berücksichtigen. Für RT25 an Luft hat man zwei Grenzflächen Luft-PCM, an denen Reflexionen auftreten. Der Brechungsindexunterschied ist jeweils  $\Delta n_0 = n_{PCM} - n_{Luft} = 0,394$ . Beim System Glas-PCM-Glas hat man vier Grenzflächen mit den Brechungsindexunterschieden  $\Delta n_1 = n_{Glas} - n_{Luft} = 0,526$  bzw.  $\Delta n_2 = n_{Glas} - n_{PCM} = 0,132$ . Für  $\Delta n_2$  wurde angenommen, dass das feste RT25 direkt (also ohne Luftspalt) an das Glas der Küvette grenzt. Zwei Grenzflächen mit jeweils  $\Delta n_0$  ergeben einen Gesamtreflexionsgrad von  $R_0 = 0,053$ , wohingegen sich für vier Grenzflächen mit  $\Delta n_1$  bzw.  $\Delta n_2$  ein Gesamtreflexionsgrad von  $R_1 = 0,087$  berechnet. In vereinfachter Näherung beträgt die gemessene Transmission somit nur 96,6% ( $1 - (R_1 - R_0)$ ) des wahren Wertes. Die optische Dicke erhält man demnach aus:

$$\tau_0 = -\ln(T_{gg}) = -\ln\left(\frac{I_{PCM}}{0,966 \cdot I_0}\right). \quad (5.1)$$

Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass die Messungen mit einem endlichen Öffnungswinkel des Detektors von  $0,6^\circ$  durchgeführt wurden. Der hierdurch entstehende Fehler wurde dergestalt minimiert, dass in den Monte-Carlo-Simulationen die sich ergebende optische Dicke für den gleichen Öffnungswinkel mit berechnet wurde. Der Eingabewert der optischen Dicke wurde dann so lange variiert, bis der Rechenwert mit dem Messwert übereinstimmte. Die Monte-Carlo-Simulationen wurden mit jeweils  $10^7$  Strahlen durchgeführt.

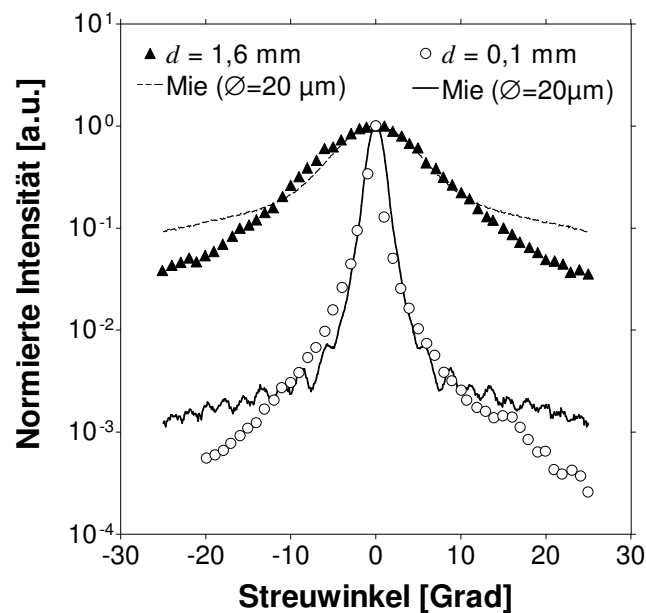


Abbildung 5.11: Gemessene Winkelverteilung der transmittierten Intensität von RT25-Proben unterschiedlicher Dicken  $d$ . Zum Vergleich sind mit der Mie-Theorie in Kugelgeometrie berechnete Intensitätsverteilungen für einen Kugeldurchmesser von  $20 \mu\text{m}$  mit eingezeichnet. Die Intensität ist auf 1 normiert.

Während bei dünnen Proben ein schmaler Vorwärtspeak der Streuverteilung gemessen wird, verbreitert sich die Streuverteilung bei dickeren Proben. Für kleine Streuwinkel im direkten Bereich des Vorwärtspeaks zeigt die Mie-Theorie bei einem Kugeldurchmesser von  $20 \mu\text{m}$  eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Zu größeren Streuwinkeln hin laufen die Kurven auseinander. Weiterhin zeigen sich in den Rechenwerten für  $d = 0,1$  mm Oszillationen der Intensität, die in der Messung nicht auftreten. Sowohl das Fehlen der Oszillationen bei der Messung, als auch die Abweichung der Rechenwerte für größere Streuwinkel weisen darauf hin, dass im RT25 keine einheitliche Größe der Streupartikel gegeben ist, sondern diese in Form einer breiteren Größenverteilung vorliegen. Bei dickeren Proben treten diese Oszillationen auch im berechneten Intensitätsverlauf, der ja von einer einheitlichen Kugelgröße ausgeht, aufgrund von Vielfachstreuprozessen nicht auf.

Eine eindeutige Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus den gemessenen Intensitätsverläufen war nicht möglich. Aus der Übereinstimmung der Kurven im Peakbereich kann jedoch geschlossen werden, dass der mittlere Durchmesser der für die

Streuung verantwortlichen Partikel in der Größenordnung von 20  $\mu\text{m}$  liegt, unabhängig von der Probendicke.

### 5.3.2.2 Salzhydrate *S27* und *L30*

Die beiden Salzhydrate *S27* und *L30* besitzen eine ähnliche Kristallstruktur. Während das  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  des *S27* in hexaedrischer Anordnung kristallisiert, bilden sich beim  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  des *L30* oktaedrische Strukturen (s. Abbildung 5.12). Das prinzipielle Verhalten der beiden Materialien beim Kristallisationsprozess ist jedoch vergleichbar, so dass die weiteren Strukturuntersuchungen nur am Beispiel des *L30* dargestellt sind.

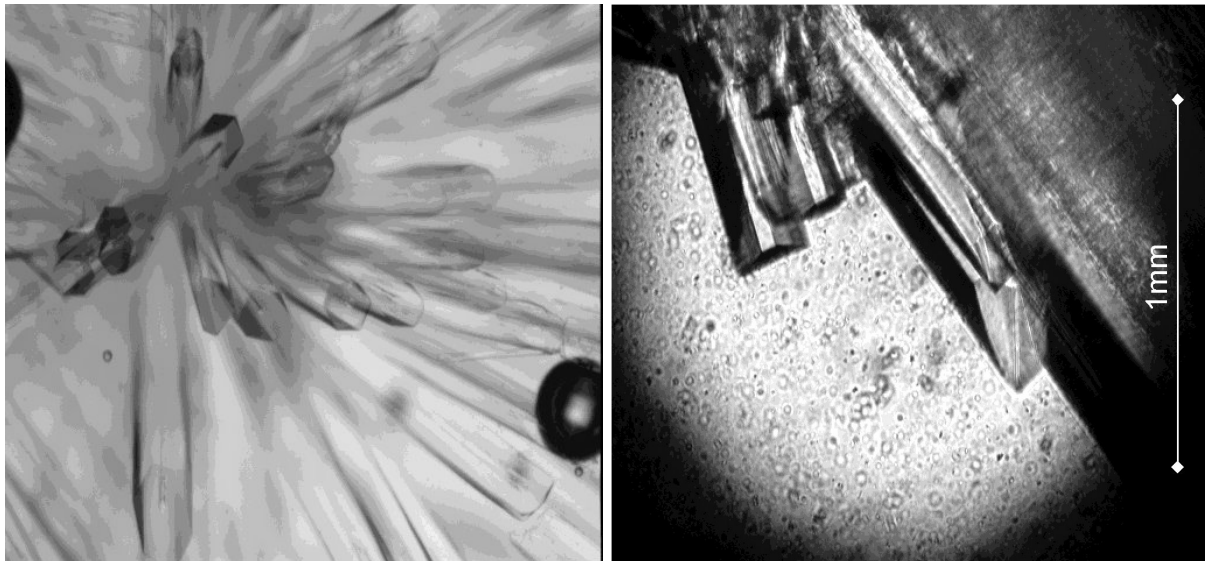


Abbildung 5.12: Kristallstrukturen des *S27* (links) und *L30* (rechts) beim Kristallisationsprozess. Das  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  des *S27* bildet hexagonale Kristalle, während das  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  des *L30* in Oktaederform kristallisiert.

Einen optischen Eindruck des Erstarrungsprozesses beim *L30* vermittelt Abbildung 5.13. Kühlen die Salzhydrate unter die Schmelztemperatur ab, so setzt der Erstarrungsprozess nicht sofort ein. Es bildet sich eine unterkühlte Schmelze, deren Erstarrungstemperatur oft 30 Kelvin oder mehr unter der Schmelztemperatur der Materialien liegen kann. Die Beigabe von Keimbildnern hilft, den Kristallisationsprozess in Gang zu setzen und die Unterkühlung auf wenige Kelvin zu reduzieren. Oft besitzen die Keimbildner eine höhere Dichte als das *PCM* und setzen sich am Boden der flüssigen Phase ab. Von dort ausgehend beginnt dann das Kristallwachstum (s. Abbildung 5.13 links). Am rechten Rand des Bildes erkennt man einen Kristall, der von der Behälterwandung ausgehend wächst. Offenbar waren aufgrund von Verunreinigungen oder Kratzern Oberflächenstrukturen gegeben, welche auch ohne Keimbildner zum Einsetzen des Kristallisationsprozesses führten.



Abbildung 5.13: Beginn des Erstarrensprozesses beim L30 (links) und Ausschnittsvergrößerung nach Abschluss der Erstarrung (rechts) bei einer Schichtdicke von 1,6 mm.

Einmal entstanden, fungieren die Festkörperkristalle selbst als weitere Keimbildner, so dass sich nadelförmige Strukturen bilden, welche die Flüssigkeit durchziehen. Diese lagern weitere Kristalle an, bis der Erstarrensprozess abgeschlossen ist. Das Material weist dann eine relativ inhomogene Struktur auf. Aufgrund der Dichteänderung beim Erstarren entstehen makroskopische Lufteinschlüsse im cm-Bereich (s. Abbildung 5.13 am linken Rand des rechten Bildes). Im Festkörper selbst sind kleinere Luftbläschen zu sehen und die linienförmigen Strukturen im Material deuten auf Festkörpergrenzflächen hin. Je dicker der Behälter, desto homogener ist das optische Erscheinungsbild der festen Salzhydrate (s. Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4). Die Festkörperstruktur des L30 ist in Abbildung 5.14 vergrößert dargestellt.

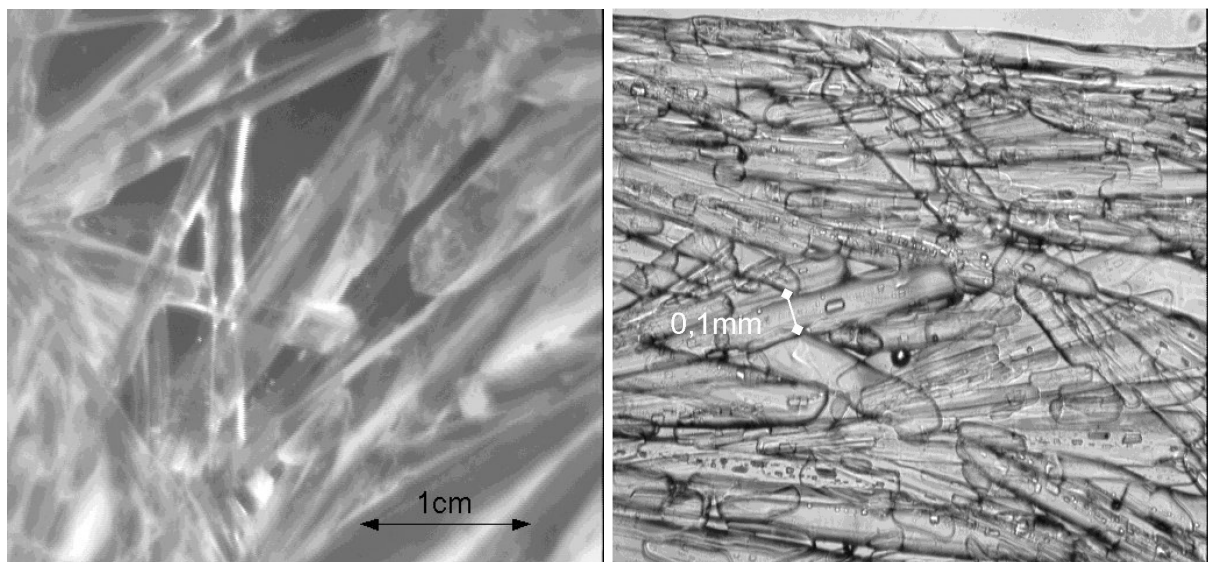
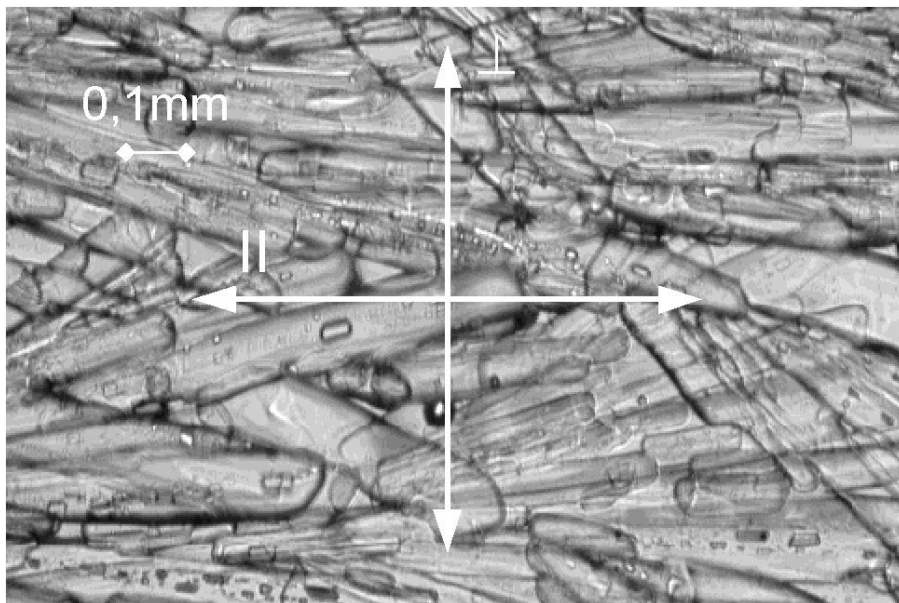


Abbildung 5.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Festkörperstruktur des L30 bei einer Schichtdicke von 1,6 mm (links) und 0,1 mm (rechts).

Unter dem Lichtmikroskop erkennt man deutlich die nadelförmige Struktur der Kristalle. Vergleicht man die Größe der Kristallnadeln, so scheint diese mit der Dicke des

Behälters zu korrelieren. Während in Abbildung 5.14 rechts der maximale Kristalldurchmesser bei 0,1 mm liegt, zeigt die linke Aufnahme viele Kristalle mit Durchmessern im mm-Bereich. Die Kristalle lagern also keine weiteren Atome mehr senkrecht zur Kristallachse an, wenn die Behälterwandungen erreicht werden, obwohl ein Wachstum parallel zur Behälterwand möglich wäre. Die größeren Kristalle im linken Bild von Abbildung 5.14 sind wohl hauptsächlich durch Zusammenwachsen einzelner kleinerer Kristalle entstanden. Darauf deuten die sternförmigen Knotenpunkte hin, von denen einer links oben im Bild zu sehen ist. Weiterhin zeigen sich unter entsprechender Vergrößerung (Abbildung 5.14 rechts) im Inneren der Kristallnadeln feinere Strukturen, die auf Luftbläschen und Festkörpergrenzflächen zurückzuführen sind.

Bringt man eine Probe der Salzhydrate in die Lichtstreuapparatur *Lisa*, so zeigt sich ein Streuband mit einer deutlichen Vorzugsrichtung der gestreuten Intensität. Die zylinderförmigen Kristalle streuen das Licht in erster Linie senkrecht zur Kristallachse, während in paralleler Richtung keine Streuung erfolgt. In Abbildung 5.14 rechts ist zu sehen, dass benachbarte Kristalle ihre Ausrichtung einander angleichen. Die mit dem Laserstrahl beleuchtete Fläche ist relativ klein (ca. 1 mm), so dass sich innerhalb dieser Fläche eine Vorzugsrichtung ergibt, die sich im Streuverhalten niederschlägt (s. Abbildung 5.15).



*Abbildung 5.15: Ausbildung einer Vorzugsrichtung für die gestreute Intensität bei den Salzhydraten am Beispiel von L30. Streuung findet hauptsächlich senkrecht zu den Kristallachsen statt.*

Die gemessenen Streuverteilungen sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

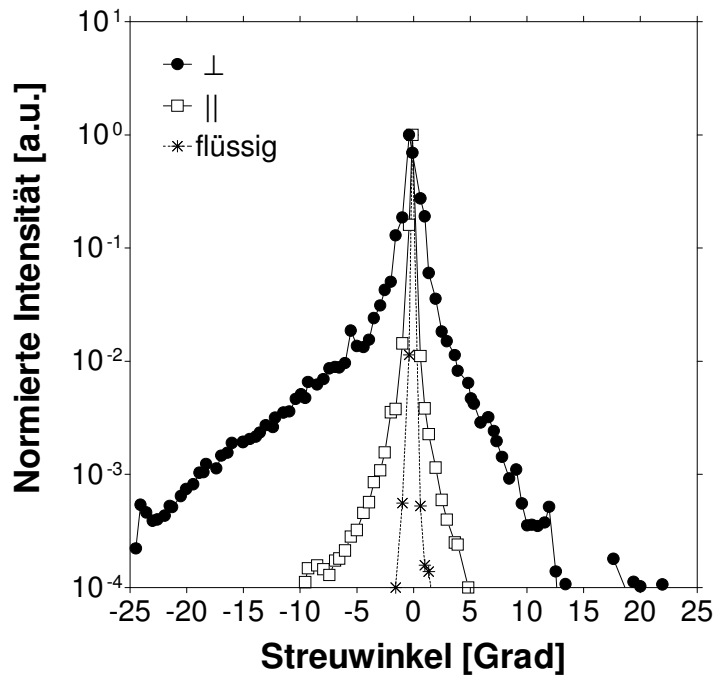


Abbildung 5.16: Gemessene Winkelverteilung der transmittierten Intensität einer L30-Probe der Dicke 0,1 mm senkrecht und parallel zur Vorzugsrichtung der Kristallachsen. Zum Vergleich ist die Winkelverteilung einer flüssigen (nicht-streuenden) Probe mit eingezeichnet. Die Intensität ist auf 1 normiert.

Die senkrecht zur Ausrichtung der Kristallzylinder gemessenen Intensitäten nehmen zu größeren Streuwinkeln nur langsam ab. Bei den Werten in waagrechter Anordnung geht der Abfall deutlich schneller vonstatten. Senkrecht zu den Zylinderachsen tritt also stärkere Streuung auf. Der Vergleich mit einer nichtstreuenden, flüssigen Probe zeigt, dass auch parallel zu den Zylinderachsen leichte Streuung auftritt. Hierfür sind wohl die kleinen Strukturen im Inneren der Kristalle verantwortlich. Diese weisen teilweise kugelähnliche Geometrie auf und streuen demnach auch parallel zur Kristallachse.

Zur Auswertung der Streumessungen wurde wieder auf die Mie-Theorie zurückgegriffen. Für die Salzhydrate wurde aufgrund ihrer Kristallstruktur Zylindergeometrie gewählt. Mit den entsprechenden Werten des Brechungsindex von L30 bei 543 nm ( $n = 1,420$  und  $k = 2,19 \cdot 10^{-7}$ ) und der in Abschnitt 5.3.2.1 beschriebenen Korrektur zur Bestimmung der optischen Dicke wurden Monte-Carlo-Simulationen mit jeweils  $10^7$  Strahlen durchgeführt. Bei den zylinderförmigen Strukturen wurde als weiterer Freiheitsgrad der Drehwinkel  $\Delta\theta$  vorgegeben (s. 3.2.2). Dieser wurde für die einzelnen Proben aus der Orientierung der Kristallzylinder (Mikroskopaufnahme oder Betrachteten mit bloßem Auge) abgeschätzt.

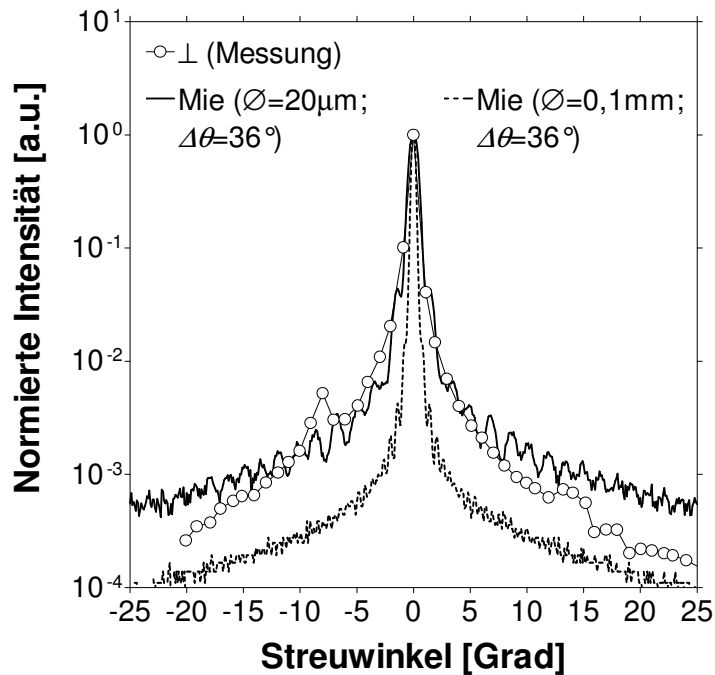


Abbildung 5.17: Gemessene Winkelverteilung der transmittierten Intensität einer L30-Probe der Dicke 0,1 mm senkrecht zur Vorzugsrichtung der Kristallachsen. Zum Vergleich sind mit der Mie-Theorie in Zylindergeometrie berechnete Intensitätsverteilungen für Zylinderdurchmesser von 0,1 mm und 20  $\mu\text{m}$  mit eingezeichnet. Als Orientierung der Zylinderachsen wurde nach Abbildung 5.15  $\Delta\theta = 36^\circ$  gewählt. Die Intensität ist auf 1 normiert.

Die Rechenwerte für Zylinderdurchmesser von 0,1 mm stimmen nicht mit den Messwerten überein. Der Peak ist vergleichsweise schmaler und für größere Streuwinkel fällt die Intensität schneller ab. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Streuung nicht von den makroskopischen Kristallen mit 0,1 mm Durchmesser verursacht wird, sondern von der innerhalb dieser Kristalle ausgebildeten Mikrostrukturierung herrührt (vgl. Abbildung 5.15). Wird der Zylinderdurchmesser auf 20  $\mu\text{m}$  verkleinert, so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung von berechneter mit gemessener Intensitätsverteilung. Die Größe der für die Streuung verantwortlichen Strukturen liegt somit eher im Mikrometerbereich. Die Ausbildung einer Vorzugsrichtung deutet darauf hin, dass die Mikrostruktur ebenfalls in Zylindergeometrie vorliegt. Möglicherweise bilden sich während des Kristallwachstums bevorzugt Grenzflächen oder Gitterfehler parallel zu den Kristallachsen. Auch die Entstehung von Streustrukturen auf den „Zylinder“-Oberflächen könnte für diesen Effekt verantwortlich zeichnen.

Zur Überprüfung dieser Theorie wurde die Intensitätsverteilung einer Probe mit  $d = 1,6$  mm untersucht (s. Abbildung 5.18). Während sich die makroskopische Struktur der zunehmenden Probendicke anpasst und ebenfalls vergrößert (vgl. Abbildung 5.14), tritt diese Vergrößerung bei der Mikrostruktur nicht auf. Die Ergebnisse zeigen, dass die Größe der Mikrostrukturen sich im Vergleich zur 0,1 mm-Probe sogar etwas verkleinert.



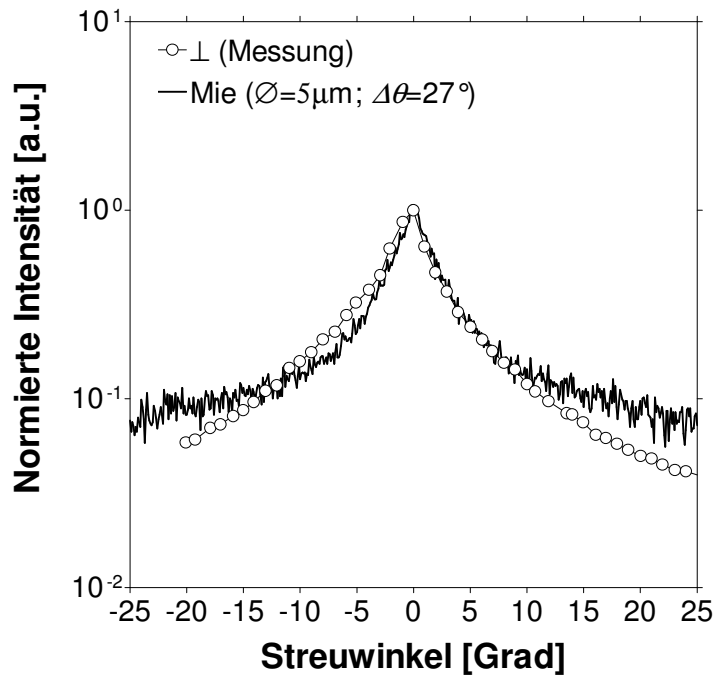


Abbildung 5.18: Gemessene Winkelverteilung der transmittierten Intensität einer L30-Probe der Dicke 1,6 mm senkrecht zur Vorzugsrichtung der Kristallachsen. Zum Vergleich ist die mit der Mie-Theorie in Zylindergeometrie berechnete Intensitätsverteilung für einen Zylinderdurchmesser von  $5\mu\text{m}$  bei  $\Delta\theta = 27^\circ$  mit eingezeichnet. Die Intensität ist auf 1 normiert.

Anhand der Strukturuntersuchungen lässt sich sagen, dass die Salzhydrate in zylinderförmigen Strukturen kristallisieren. Es bilden sich Makrostrukturen aus, deren Zylinderdurchmesser sich bei Küvetten bis zu Dicken von ungefähr 1 cm oder weniger der Behälterdicke anpasst. Innerhalb dieser Kristallzylinder bildet sich eine Mikrostruktur aus, die für die Streuung verantwortlich ist. Die Größen der Mikrostrukturen liegen im Mikrometerbereich und weisen eine Größenverteilung auf, die sich aus den durchgeführten Messungen nicht eindeutig bestimmen lässt. Die Orientierung der Mikrostrukturen folgt der Ausrichtung der makroskopischen Kristalle und führt zu einer Vorzugsrichtung der Streuung.

### 5.3.2.3 Abhängigkeit der Festkörperstruktur der PCM<sub>s</sub> von der Erstarrungsgeschwindigkeit

Sowohl beim Paraffin RT25, als auch bei den Salzhydraten S27 und L30 wurde eine Abhängigkeit der Festkörperstruktur von der Abkühlrate festgestellt. Bereits mit bloßem Auge waren deutliche Unterschiede im Streuverhalten der Materialien zu erkennen, wenn diese bei Raumtemperatur langsam abgekühlt oder im Kühlschrank schnell erstarrt waren. Die abgeschreckten Proben waren weißlicher und weniger transparent, was auf stärkere Streuung hindeutet. Abbildung 5.19 zeigt die Kristallstruktur von zwei L30-Proben bei unterschiedlicher Erstarrung. In Abbildung 5.20 ist die Auswertung der Intensitätsverteilung dargestellt.

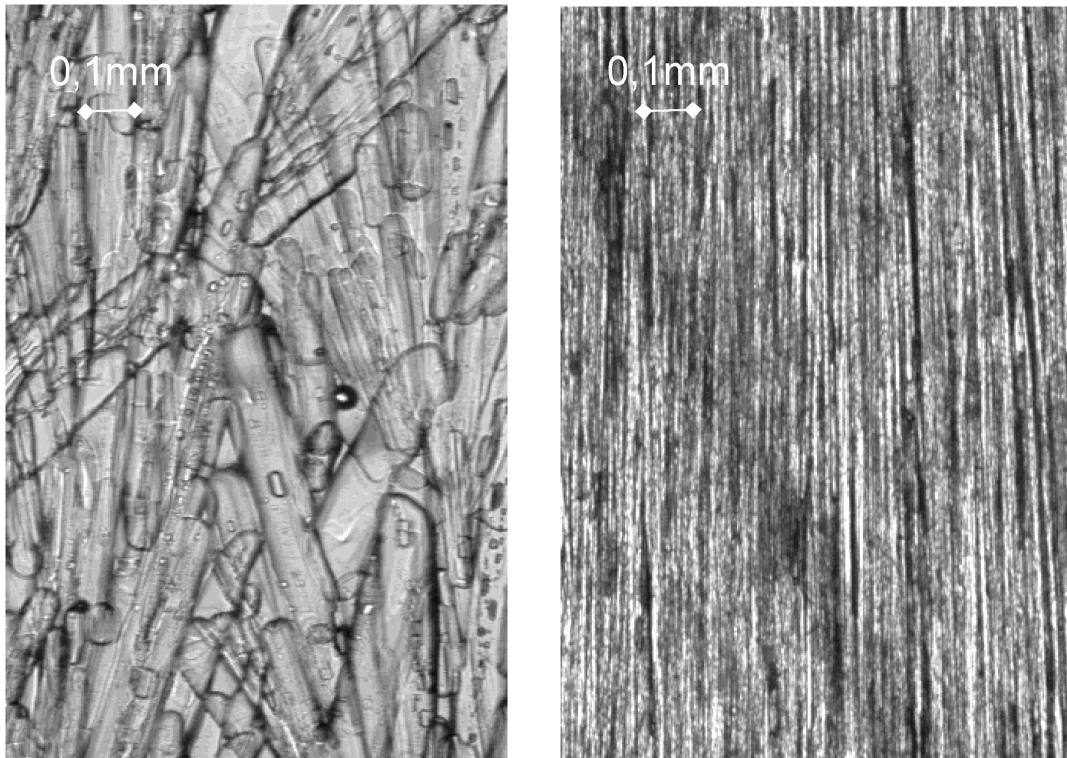


Abbildung 5.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristallstruktur des L30 bei einer Schichtdicke von 0,1 mm für langsame Abkühlung bei Raumtemperatur (links) und schnelles Erstarren im Kühlschranks (rechts).

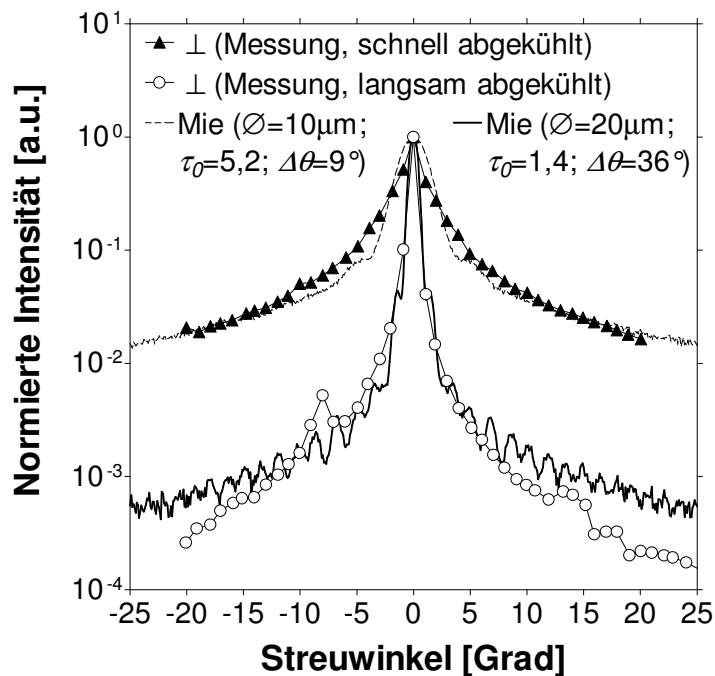


Abbildung 5.20: Gemessene Winkelverteilung der transmittierten Intensität der unterschiedlich abgekühlten L30-Proben aus Abbildung 5.19 bei einer Dicke von 0,1 mm senkrecht zur Vorzugsrichtung der Kristallachsen. Zum Vergleich sind die mit der Mie-Theorie in Zylindergeometrie berechneten Intensitätsverteilungen mit eingezeichnet. Die Intensität ist auf 1 normiert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Makrostrukturen kleiner ausbilden, wenn das Material schneller erstarrt. Eine Auswertung der Intensitätsverteilung zeigt, dass die Größe der Mikrostrukturen sich jedoch nur unwesentlich ändert (von  $20\mu\text{m}$  auf  $10\mu\text{m}$ ). Die Verbreiterung der Streuverteilung sowie die Zunahme der optischen Dicke bei der schnell erstarrten Probe belegen aber, dass sich mehr Streustrukturen ausbilden als im Fall langsamer Abkühlung. Während also Form und Größe der Mikrostrukturen durch den Erstarrungsprozess kaum beeinflusst werden, hat dieser entscheidende Auswirkungen auf ihre Quantität. Dies gilt auch für das *RT25*. In Abbildung 5.19 führt dies dazu, dass bei der rasch abgekühlten Probe die Mikrostrukturen so dicht an dicht entstehen, dass sie die Bildung einer übergeordneten Makrostruktur verhindern.

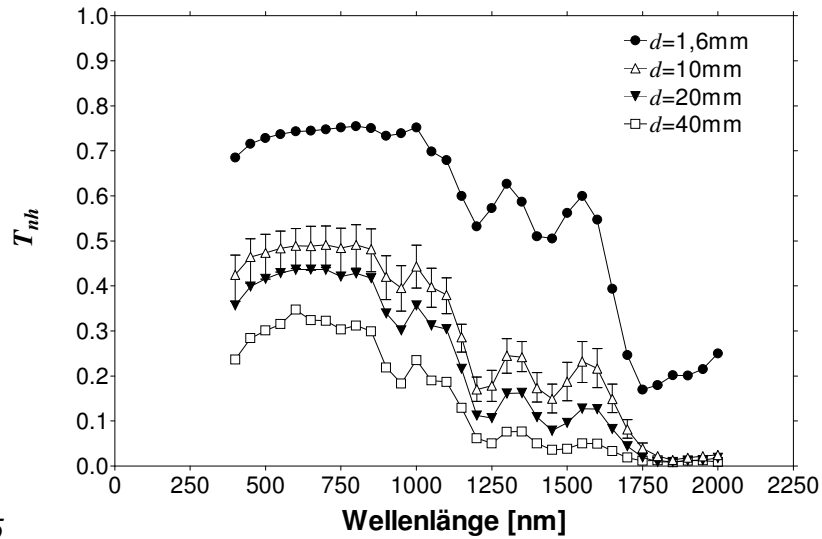
### 5.3.3 Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

Sowohl bei den Salzhydraten, als auch beim Paraffin *RT25*, bildet sich infolge des Dichteunterschieds zwischen fest und flüssig beim Erstarren der Materialien eine Makrostruktur aus. Diese wird durch Grenzflächen zwischen Festkörper und Luft gebildet. Die Größe der Makrostrukturen passt sich vor allem bei den Salzhydraten der Behälterdicke an. Innerhalb der Makrostruktur entsteht eine Mikrostrukturierung aus sehr feinen Lufteinschlüssen und Grenzflächen innerhalb des Festkörpergerüsts. Diese Mikrostruktur ist in erster Linie für die Streueigenschaften der Materialien verantwortlich. Die Form der Streupartikel ist beim *RT25* eher kugelförmig, während bei den Salzhydraten Formen entstehen, deren Geometrie der Kristallstruktur der Materialien entsprechen dürfte (hexagonal beim *S27* und oktagonale beim *L30*) und durch Zylinder angenähert werden kann. Sowohl die Behälterdicke, als auch die Abkühlgeschwindigkeit haben keinen nennenswerten Einfluss auf die Größe der Streustrukturen. Schnellere Abkühlgeschwindigkeiten bewirken jedoch, dass sich mehr Streupartikel ausbilden.

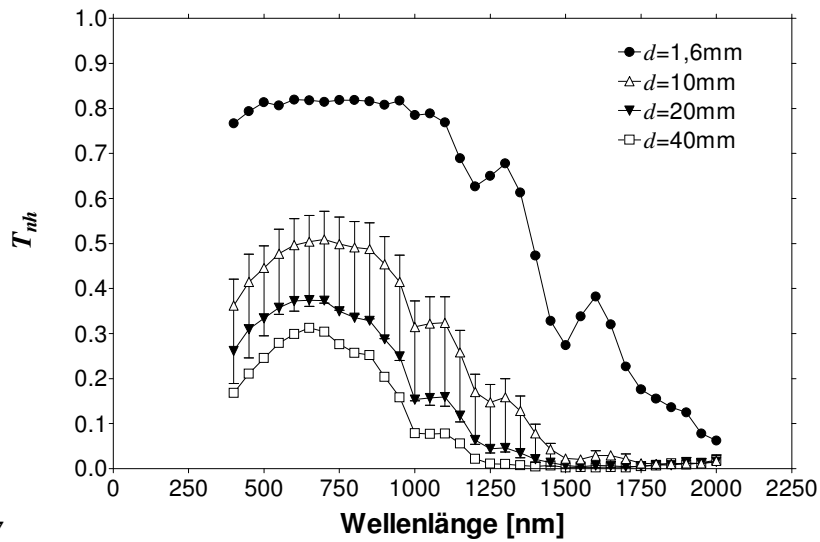
Die Streupartikel liegen nicht in einer einheitlichen Größe vor, sondern in Form einer Größenverteilung. Lediglich die mittlere Größe der Streupartikel lässt sich bestimmen. Diese liegt bei allen drei Materialien im Bereich zwischen  $5\mu\text{m}$  und  $20\mu\text{m}$ . Die genaue Größenverteilung konnte mit der Mie-Theorie nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wird für die weiteren Berechnungen auf die 3-Fluss-Rechnung zurückgegriffen.

### 5.3.4 Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten $S^*$

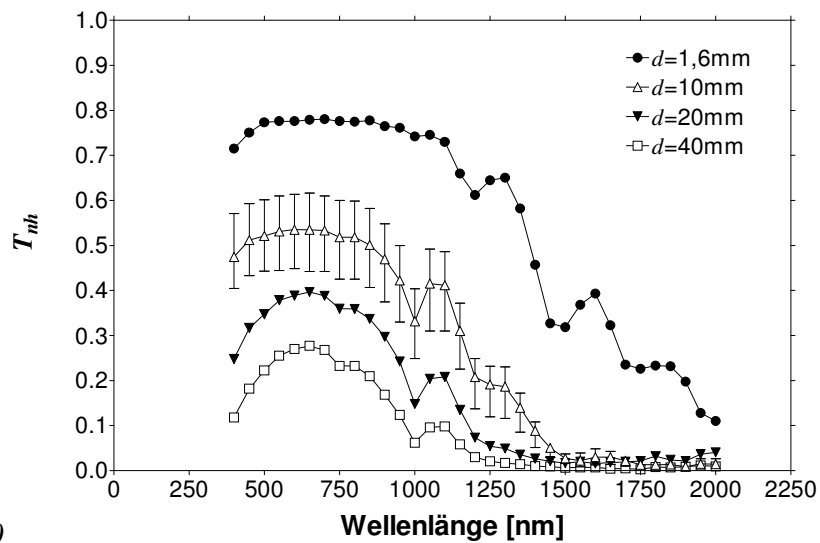
Zur Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten  $S^*$  wurden die festen *PCMs* in Küvetten aus Plexiglas® (Wandstärke  $1,6\text{ mm}$ ) bei unterschiedlichen Dicken im Spektrometer *Milka* vermessen. Aufgrund der stark inhomogenen Struktur der festen Materialien (s. Abbildung 2.2 bis Abbildung 2.4), wurden für jede Probendicke mehrere Messungen des normal-hemisphärischen Transmissionsgrades  $T_{nh}$  durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Um Effekte der Abkühlgeschwindigkeit auf das Erstarrungsverhalten auszuschließen, wurden die Proben alle bei Raumtemperatur langsam abgekühlt. Allerdings war es vor allem bei den *RT25*-Proben teilweise nötig, diese vor den Messungen im Kühlschrank weiter abzukühlen, damit der ansonsten einsetzende Aufschmelzprozess die Messung nicht verfälschte. Es konnten keine sichtbaren Veränderungen der Festkörperstruktur durch diese Probenbehandlung beobachtet werden (das Material war bereits komplett erstarrt, bevor es weiter abgekühlt wurde). Die Ergebnisse sind für die einzelnen Materialien nachfolgend dargestellt.



a) RT25



b) S27

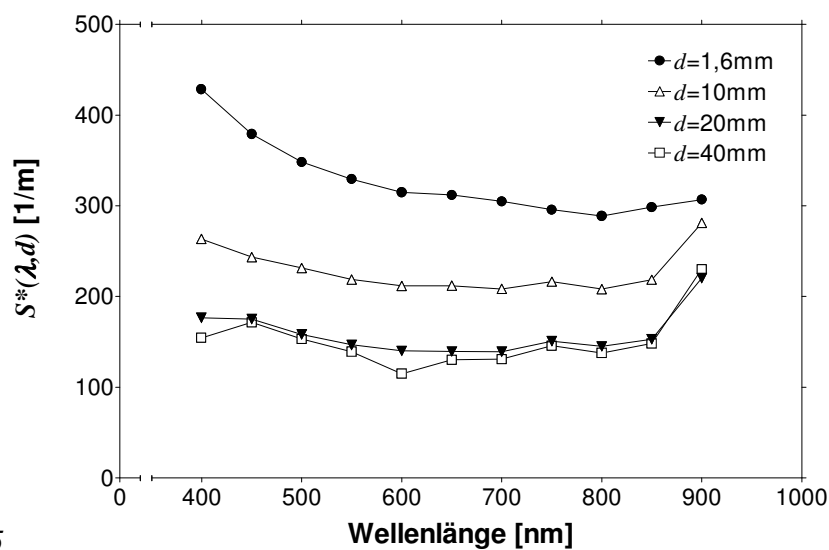


c) L30

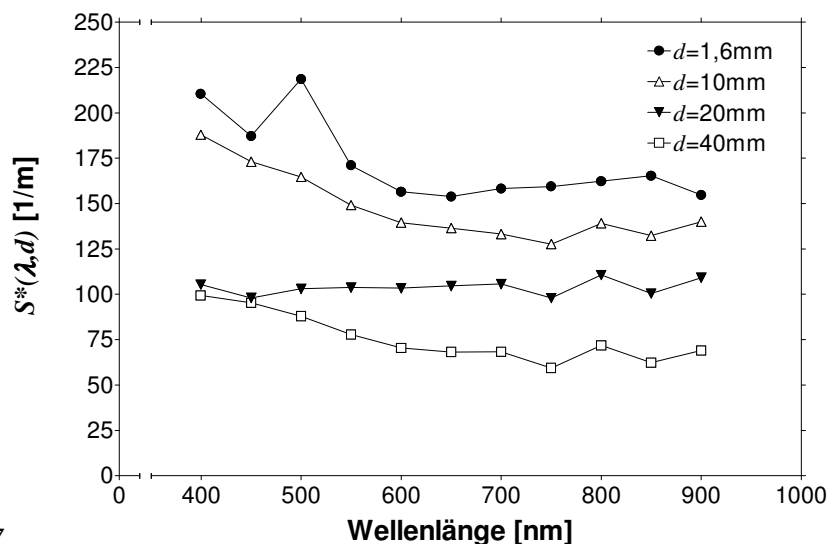
Abbildung 5.21: Mittelwerte der gemessenen normal-hemisphärischen Transmissionsgrade  $T_{nh}$  von festem RT25 (a), S27 (b) und L30 (c) in Plexiglas<sup>®</sup>-Küvetten bei unterschiedlichen Dicken. Für Probendicken von 10 mm sind jeweils die gemessenen Maximal- und Minimalwerte von  $T_{nh}$  mit eingezeichnet.

Die Transmissionsgrade der einzelnen *PCMs* unterscheiden sich im sichtbaren Wellenlängenbereich nur wenig. Auch bei sehr großen Dicken von 40 mm ist noch ein optischer Transmissionsgrad zwischen 0,25 und 0,32 gegeben. Aufgrund der stärker werdenden Absorption der Materialien bei größeren Wellenlängen ist die Transmission im Nahinfraroten deutlich geringer. Vor allem die Salzhydrate sind für Wellenlängen über 1500 nm aufgrund ihres Wasseranteils schon bei Dicken ab 10 mm undurchlässig.

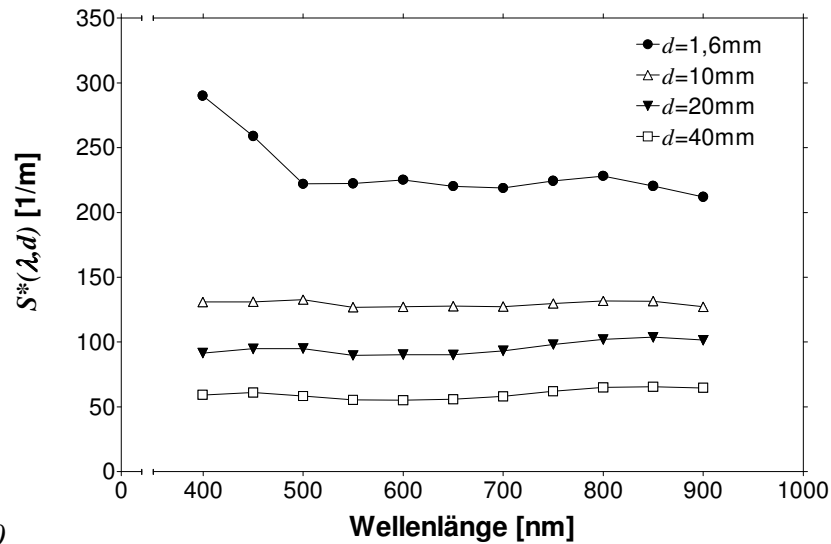
Aus den mittleren Transmissionsgraden der festen Materialien wurde mit der 3-Fluss-Rechnung der effektive spektrale Streukoeffizient in Abhängigkeit der Probendicke  $S^*(d, \lambda)$  bestimmt. Als weitere Eingangsdaten wurden die Brechungsindizes nach 5.3.1 verwendet. Aufgrund der geringen Transmissionswerte im Nahinfraroten erfolgte die Auswertung nur für Wellenlängen bis 900 nm (s. Abbildung 5.22).



a) RT25



b) S27



c) L30

Abbildung 5.22: Aus den mittleren Werten von  $T_{nh}$  mit der 3-Fluss-Näherung berechneter effektiver spektraler Streukoeffizient  $S^*(\lambda, d)$  für RT25 a), S27 b) und L30 c) in Abhängigkeit der Probendicke.

Die Werte der effektiven Streukoeffizienten werden mit zunehmender Probendicke kleiner. Zudem weisen sie über den betrachteten Spektralbereich nur eine geringe Wellenlängenabhängigkeit auf. Aus diesem Grund wird der spektrale Streukoeffizient durch einen wellenlängenunabhängigen mittleren Streukoeffizienten  $S^*(d) \neq f(\lambda)$  ersetzt (s. Abbildung 5.23).

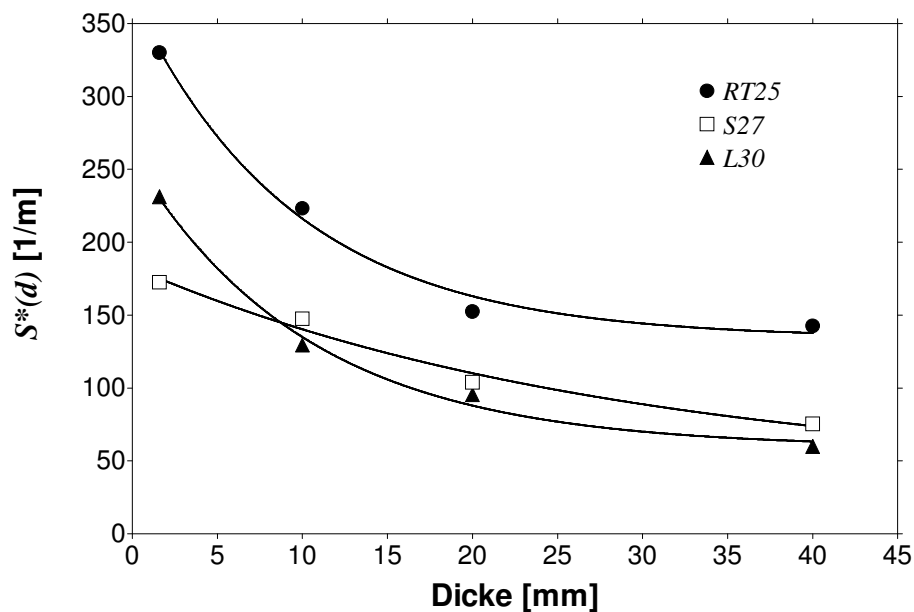
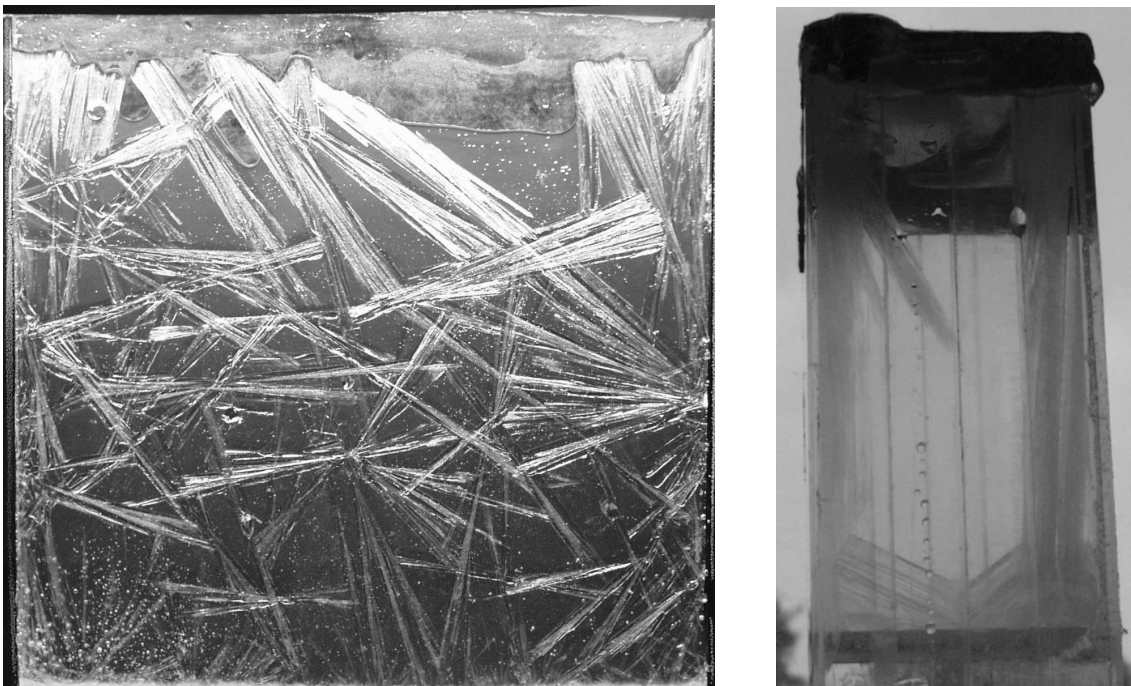


Abbildung 5.23: Mittlerer effektiver Streukoeffizient  $S^*(d)$  von RT25, S27 und L30 in Abhängigkeit der Materialdicke. Zur Interpolation von Zwischenwerten sind die jeweiligen Fitkurven (durchgezogene Linien) mit eingezeichnet.

Als Materialkonstante sollte  $S^*$  keine Dickenabhängigkeit aufweisen. Die Streukoeffizienten in Abbildung 5.23 werden jedoch mit zunehmender Probendicke kleiner und

nähern sich erst bei Dicken  $>20$  mm einem konstanten Grenzwert an. Der Kurvenverlauf kann mit einer Exponentialfunktion gut beschrieben werden. Die Dickenabhängigkeit von  $S^*$  ist wohl hauptsächlich durch das verwendete Modell bedingt. Das 3-Fluss-Verfahren setzt die Ausbildung eines näherungsweise isotropen Strahlungsfeldes voraus, wie es bei Proben mit großer optischer Dicke ( $\tau_0 \gg 1$ ) gegeben ist. Die hier vermessenen Materialien erfüllen diese Bedingung bei kleinen Probendicken nicht mehr in ausreichendem Maße, was zu einer systematischen Zunahme der berechneten Streukoeffizienten bei geringeren Probendicken führt.

Bei den Salzhydraten wird die Dickenabhängigkeit der Streukoeffizienten noch zusätzlich durch ihre Kristallstruktur verstärkt. Bei kleinen Probendicken richten sich die Kristalle immer parallel zur Vorder- und Rückseite der Küvette aus und damit senkrecht zum normal einfallenden Licht. Auf diese Weise tragen alle vorhandenen Strukturen zur Streuung bei und der Streukoeffizient ist am größten. Nimmt die Probendicke zu, so wachsen immer mehr Kristalle schräg zu den Behälterwänden (s. Abbildung 5.24). Diese Kristalle tragen bei normal einfallendem Licht nicht mehr so stark zur Streuung bei, so dass der Streukoeffizient insgesamt kleiner wird. Irgendwann ist der Grenzwert der Materialdicke erreicht, ab dem sich die Kristalle unabhängig von den Behälterwänden immer zufällig in alle Raumrichtungen orientieren können, so dass dieser Effekt keine Rolle mehr spielt.



*Abbildung 5.24: Ausrichtung des Kristallwachstums an den Behälterwänden am Beispiel des S27. Während sich die Kristalle bei schmalen Küvetten überwiegend parallel zu den Vorder- und Rückseiten der Küvette orientieren (Frontansicht der 1,6 mm-Küvette links), ist das Kristallwachstum bei dickeren Küvetten eher über alle Raumrichtungen verteilt (Seitenansicht der 40 mm-Küvette rechts). Kristalle senkrecht zur Vorder-/Rückwand tragen bei normal einfallendem Licht nicht zur Streuung bei.*

Trotz der Grenzwertigkeit des Genauigkeitsbereichs für das 3-Fluss-Modell bei dünnen Proben, lassen sich unter Berücksichtigung der Dickenabhängigkeit der effektiven Streukoeffizienten die optischen Eigenschaften der festen *PCMs* im Mittel gut

beschreiben. Ein Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Transmissionsgraden ist in Abbildung 5.25 dargestellt.

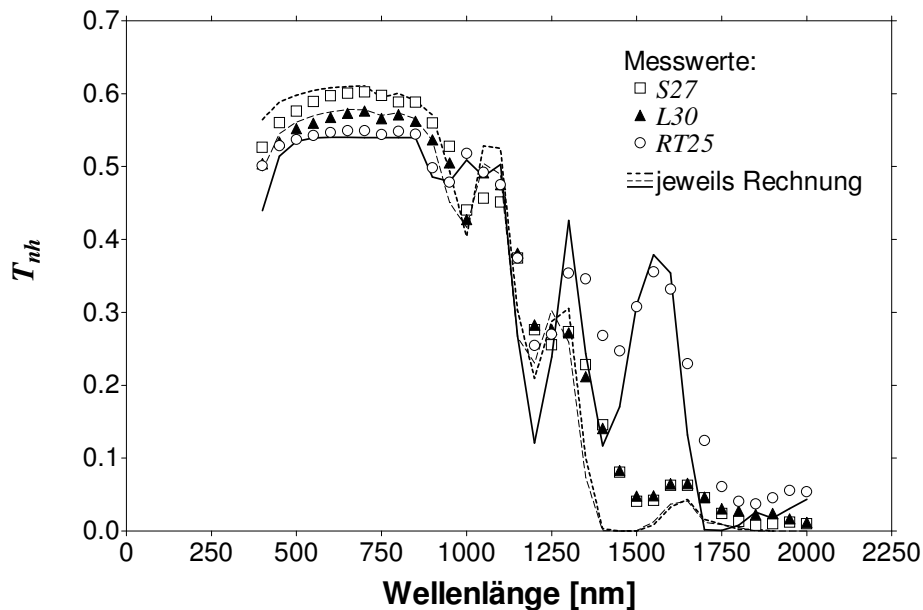


Abbildung 5.25: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten von  $T_{nh}$  für RT25, S27 und L30 im festen Zustand bei einer Probendicke von 6,4 mm. Die Messwerte stellen Mittelwerte über mehrere Messungen dar.

Betrachtet man wieder Mittelwerte über viele Messungen, so stimmen im sichtbaren Spektralbereich die berechneten mit den gemessenen Werten sehr gut überein, während im Nahinfraroten leichte Abweichungen auftreten. Für die spektral gemittelten Transmissionsgrade betragen die absoluten Abweichungen  $\pm 0,01$  im sichtbaren und  $\pm 0,02$  im solaren Spektralbereich.



## 6 Das *PCM*-Tageslichtelement

Der prinzipielle Systemaufbau des untersuchten *PCM*-Tageslichtelements wurde bereits in Abbildung 1.5 dargestellt. Als Behälter für das *PCM* werden in dieser Arbeit Stegdoppelplatten (*SDP*) aus Plexiglas® verwendet. Diese Hohlkammerbehälter sind auf der Unterseite mit einem Plexiglasstreifen dicht verklebt und mit *PCM* befüllt. Es wurden zwei Funktionsmuster hergestellt und untersucht, eines mit *RT25* und eines mit *S27*. Um den Druckaufbau durch die Volumenausdehnung der Latentwärmespeichermaterialien beim Phasenübergang zu vermeiden, wurden die *SDP* bei Verwendung des Paraffins *RT25* oben offen gelassen. Da Salzhydrate im allgemeinen hygroscopisch wirken und ihre Funktion bei Änderung des Wassergehalts nachteilig beeinflusst wird, wurde die mit *S27* befüllte *SDP* oben ebenfalls mit einem Plexiglasstreifen verklebt. Um dennoch einen Druckausgleich zu ermöglichen, wurde der Plexiglasstreifen mit Öffnungen versehen, die mit Gummipfropfen verschlossen wurden. Die beiden Funktionsmuster wurden im Außenmessstand des ZAE Bayern in Würzburg eingebaut und unter natürlichen Bedingungen vermessen. Einen optischen Eindruck der beiden Funktionsmuster vermittelt Abbildung 6.1.



Abbildung 6.1: Innenansicht der Tageslichtelemente mit *PCM* bei Verwendung von *RT25* im halbgeschmolzenen Zustand (links) und *S27* im festen Zustand (rechts).

### 6.1 Systemcharakterisierung

#### 6.1.1 Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang

In Abschnitt 5 erfolgte die Materialcharakterisierung für die flüssigen und festen *PCMs*. Infolge der Aufschmelz- und Erstarrungsprozesse treten im System auch Mischzustände auf. Ein prinzipieller Unterschied im Aufschmelzverhalten von Paraffin und Salzhydrat wird in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 deutlich. Während das

*RT25* von oben nach unten aufschmilzt (s. Abbildung 6.1 links), bildet sich beim *S27* eine homogene Verteilung fester und flüssiger Bereiche aus (s. Abbildung 6.2).



*Abbildung 6.2: Aufschmelzprozess beim S27. Auch wenn das S27 schon stark aufgeschmolzen ist, bleibt das Festkörpergerüst bestehen (oberes Bild). Erst wenn die Kristallnadeln so weit abgeschmolzen sind, dass sie das Eigengewicht nicht mehr tragen können, beginnt das Festkörpergerüst zusammenzusacken (Mitte). Innerhalb kurzer Zeit sinkt das feste Material zu Boden und schmilzt dort auf (unteres Bild). Die Bilder entstanden im Abstand von jeweils 40 Minuten.*

Das *RT25* bildet als Festkörper kein festes Gerüst aus, sondern besteht aus vielen kleinen Bereichen, die beim Erstarren zu einem Festkörper „zusammenbacken“. Während des Aufschmelzvorgangs wird das feste *RT25* langsam weich, so dass sich der Festkörper von den Behälterwandungen ablöst und als Block in der Flüssigkeit bewegen kann. Aufgrund des Dichteunterschiedes sinken die festen Bereiche nach unten ab, während die Flüssigkeit nach oben steigt. Auf diese Weise bildet sich eine horizontale Schmelzfront von oben nach unten aus.

Bei den Salzhydraten entsteht aufgrund der Kristallstruktur ein verzweigtes Gerüst, welches dem Festkörper auch während des Aufschmelzvorgangs ausreichende Stabilität verleiht. In den Hohlräumen zwischen den Kristallnadeln kann sich das flüssige Material ansammeln, so dass der optische Eindruck während des Aufschmelzvorgangs homogener ist. Erst wenn das Material nahezu komplett geschmolzen ist, reicht die Stabilität des verbleibenden Kristallgerüsts nicht mehr aus; das Gerüst bricht zusammen und die festen Anteile sinken nach unten (s. Abbildung 6.2). Die letzten Reste schmelzen dann am Behälterboden auf. Dieses Verhalten lässt sich also eher mit einer vertikalen Schmelzfront von außen nach innen beschreiben.

Die optische Beschreibung der Systeme muss somit für das Paraffin *RT25* und die Salzhydrate *S27* und *L30* differenziert erfolgen. In Abbildung 6.3 ist der Aufschmelzvorgang der unterschiedlichen Materialien schematisch dargestellt.

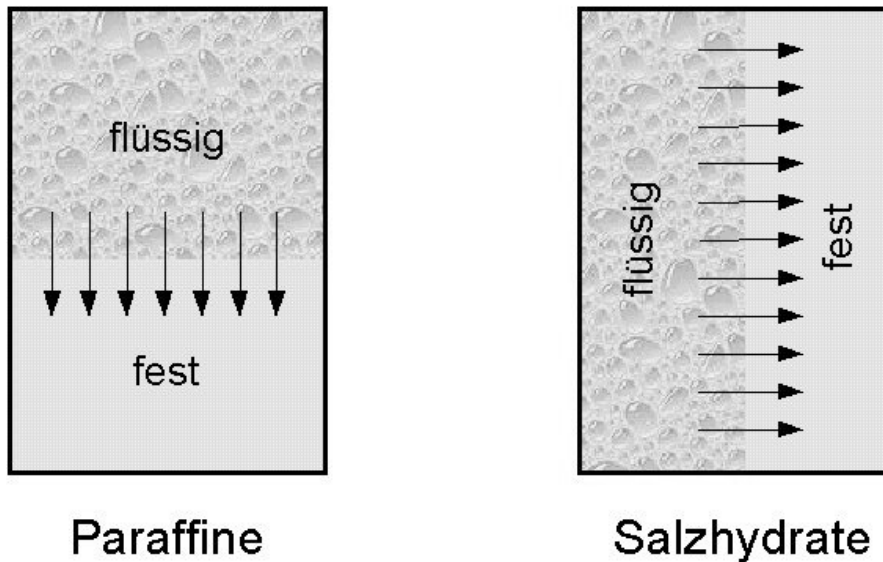


Abbildung 6.3: Schematischer Verlauf der Phasenfront beim Aufschmelzvorgang von Paraffinen und Salzhydraten in Stegdoppelplatten. Während die Paraffine von oben nach unten aufschmelzen, wandert die Phasenfront bei den Salzhydraten eher von außen nach innen durch das Material.

Der Verlauf der Schmelzfront wirkt sich auf den Transmissionsgrad und die Absorption im Material aus.

Verläuft die Phasengrenze wie beim Paraffin von oben nach unten, so setzt sich das *PCM* immer aus zwei Anteilen, nämlich der festen und flüssigen Phase, mit jeweils gleichbleibender Dicke zusammen. Während des Aufschmelzvorgangs ändert sich lediglich die Zusammensetzung der beiden Anteile. Eine geeignete Größe zur Beschreibung der jeweiligen Anteile stellt der Ladezustand dar. Dieser beschreibt den Anteil der flüssigen Phase und nimmt Werte zwischen 0 (komplett fest) und 1 (komplett flüssig) an. Näherungsweise kann das Paraffin beschrieben werden, indem man die optischen Größen im festen und flüssigen Zustand bei gegebener Behälterdicke bestimmt und für die Mischzustände mit den jeweiligen Anteilen der beiden Phasen gewichtet. Man erhält somit einen linearen Verlauf über den Ladezustand (s. Abbildung 6.4).

Verläuft die Phasengrenze von außen nach innen wie bei den Salzhydraten, so müssen die optischen Daten für jeden Ladezustand gesondert berechnet werden, da sich die Dicke der beiden Schichten fest und flüssig während des Phasenwechsels ständig ändert. Dies führt zu einem nichtlinearen Verlauf über den Ladezustand.

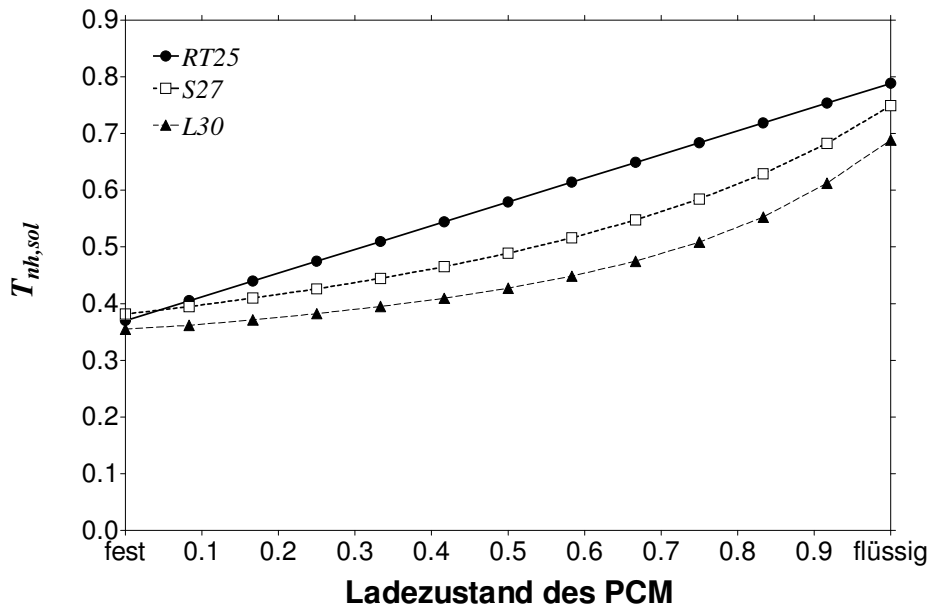


Abbildung 6.4: Rechenwerte von  $T_{nh}$  einer 12 mm dicken *PCM*-Schicht als Funktion des Ladezustands. Für das RT25 wurde eine Schmelzfront von oben nach unten, für die Salzhydrate S27 und L30 ein Verlauf der Phasenfront von außen nach innen zugrunde gelegt.

Die optischen Daten ändern sich bei den Salzhydraten aufgrund dieses Effektes am Anfang des Aufschmelzvorgangs nur schwach. Für Ladezustände nahe 1 wirken sich geringe Änderungen des Ladezustands stark auf die optischen Eigenschaften der Salzhydrate aus.

### 6.1.2 Einfluss der Stegdoppelplatten (*SDP*)

Im Gegensatz zu den für die optische Charakterisierung in Abschnitt 5 verwendeten Plexiglas<sup>®</sup>-Küvetten weisen die *SDP* zahlreiche vertikale Stege auf, welche die optischen Eigenschaften des Behälters beeinflussen. Unter Azimutwinkeln von 0° einfallende Strahlung wird kaum beeinflusst, während die Stege vor allem für größere Azimutwinkel als Barrieren im direkten Strahlengang wirken. Befindet sich *PCM* im festen Zustand in der *SDP*, so dominiert die Streuwirkung des *PCM* die optischen Eigenschaften des Gesamtsystems und der Einfluss der Stege ist vernachlässigbar. Befindet sich das *PCM* jedoch in der flüssigen Phase, so wirkt sich die Azimutabhängigkeit der Stege deutlich auf das Gesamtsystem aus (s. Abbildung 6.5).

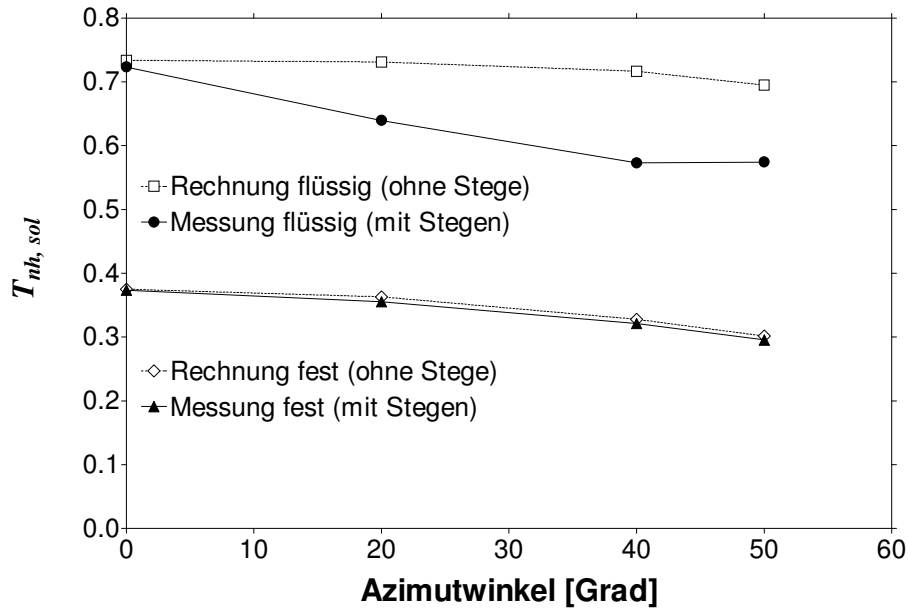


Abbildung 6.5: Einfluss der Stege einer mit S27 gefüllten SDP (Wandstärke 2 mm, PCM-Dicke 12 mm) auf  $T_{nh,sol}$  als Funktion des Azimutwinkels der einfallenden Strahlung. Die berechneten Werte berücksichtigen die Stege nicht, während die Messwerte am realen System mit Stegen gemacht wurden.

Zur Berücksichtigung dieses Effekts wird ein Korrekturfaktor  $\xi_l$  eingeführt, der die Änderung des Transmissionsgrades mit dem Azimutwinkel durch die Stege im flüssigen Zustand beschreibt (s. Abbildung 6.6):

$$\xi_l = \frac{T_{nh,sol,gemessen}}{T_{nh,sol,berechnet}}. \quad (6.1)$$

Beim Paraffin darf dieser Korrekturfaktor zur Beschreibung der optischen Eigenschaften nur bei der flüssigen Phase eingerechnet werden. Bei den Salzhydraten wird angenommen, dass sich aufgrund des Verlaufs der Phasenfront von außen nach innen die Stege bei kleinen Ladezuständen nur schwach auswirken, da hier ja immer noch ein Großteil streuender Feststoff vorhanden ist. Erst bei Ladezuständen nahe 1 dürfte sich der Einfluss der Stege stärker bemerkbar machen. Der Korrekturfaktor  $\xi_l$  dürfte bei den Salzhydraten also eine Abhängigkeit vom Ladezustand aufweisen, die dem Kurvenverlauf in Abbildung 6.4 ähnlich ist. Deshalb wird für  $\xi_l$  noch folgende Abhängigkeit vom Ladezustand eingeführt:

$$\xi_l^* = 1 + (\xi_l - 1) \cdot \xi^* = 1 + (\xi_l - 1) \cdot \left( 1 - \frac{T_{nh,sol,l} - T_{nh,sol,Ladezustand}}{T_{nh,sol,l} - T_{nh,sol,s}} \right). \quad (6.2)$$

$T_{nh,sol,l}$  und  $T_{nh,sol,s}$  stellen die solaren normal-hemisphärischen Transmissionsgrade im flüssigen und festen Zustand nach Abbildung 6.4 dar,  $T_{nh,sol,Ladezustand}$  ist der Transmissionsgrad entsprechend des aktuellen Ladezustands im PCM.  $\xi^*$  beschreibt somit die Abnahme von  $\xi_l^*$  vom Wert 1 im festen bis zum Minimalwert  $\xi_l$  im flüssigen Zustand des PCM (s. Abbildung 6.7).

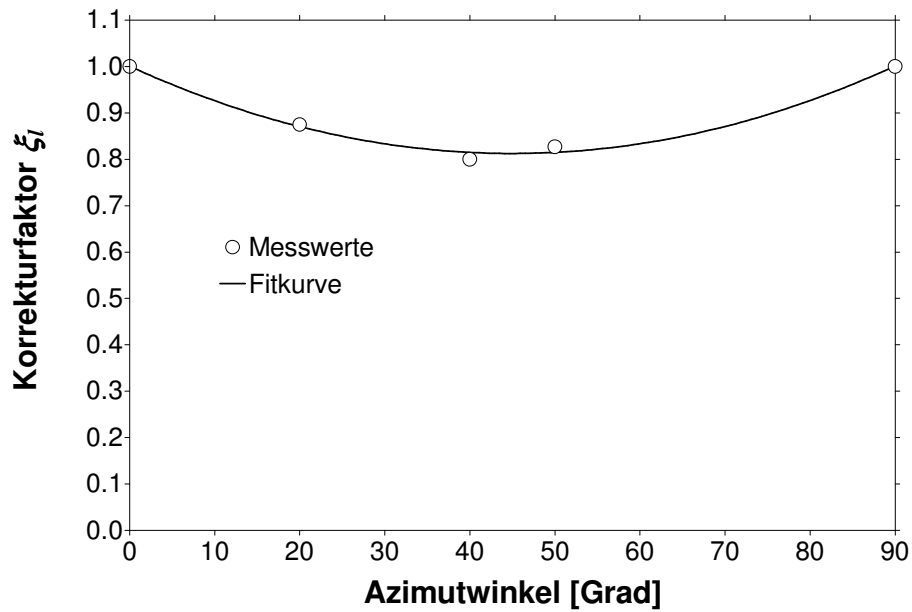


Abbildung 6.6: Korrekturfaktor  $\xi_l$  nach Gl. (6.1) als Funktion des Azimutwinkels mit Fitkurve (Polynom 2. Ordnung) zur Interpolation von Zwischenwerten. Der Wert für  $90^\circ$  wurde nicht aus Messwerten sondern anhand theoretischer Überlegungen ermittelt.

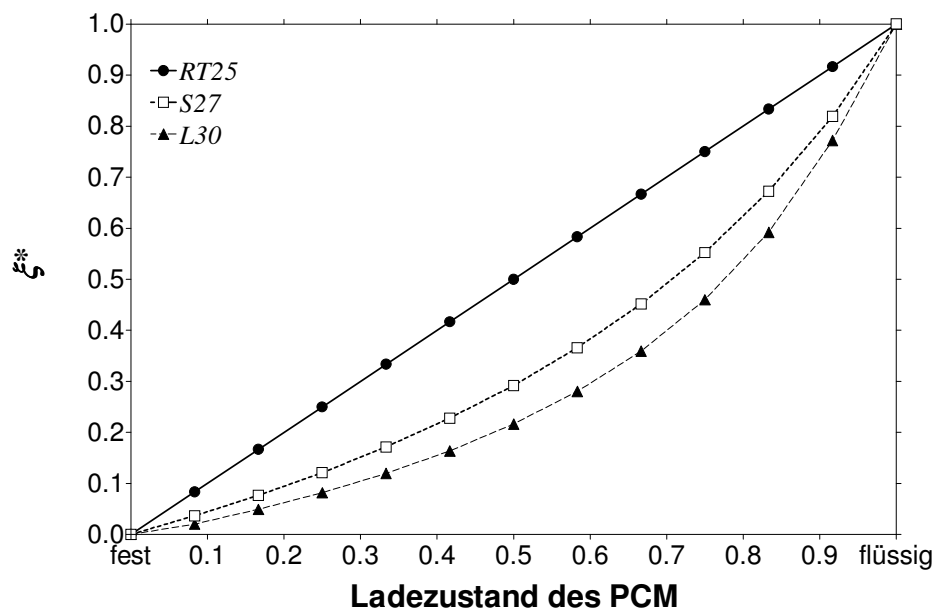


Abbildung 6.7:  $\xi^{**}$  als Funktion des Ladezustands für die unterschiedlichen PCMs.

## 6.2 Messergebnisse

Am Außenmessstand des ZAE Bayern wurden die beiden *PCM*-Tageslichtelemente mit *RT25* und *S27* vermessen. Beide *PCMs* befanden sich in einer *SDP* hinter einer Wärmeschutzverglasung. Beim *RT25* war die Schichtdicke 12 mm, beim *S27* 8,6 mm. Die Wandstärke der *SDP* betrug beim *RT25* 2 mm und beim *S27* 0,7 mm. Die Fassade war nach Süden ausgerichtet. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 6.8 dargestellt. Neben Sensoren zur Messung von Außenluft-, Innenluft-, Scheiben- und *PCM*-Temperatur standen zwei Solarimeter zur Messung der Global- und Diffusstrahlung auf die Fassade zur Verfügung. Ein weiteres Solarimeter im Innenraum diente zur Bestimmung der transmittierten Globalstrahlung. Ein transparenter Wärmeflussmesser ermittelte die Wärmeströme durch das System.

Um zu verhindern, dass die Temperatur der Raumluft im unbeheizten Außenmessstand zu stark schwankt, wurde die Innenseite des Systems nachträglich mit einer Dämmung thermisch vom dahinterliegenden Raum entkoppelt. Über wasserdurchströmte Kapillarmatten auf der Dämmung ließ sich die Innenluft der Messbox temperieren. Die Temperierung stand nur während der Messungen am *S27* zur Verfügung.

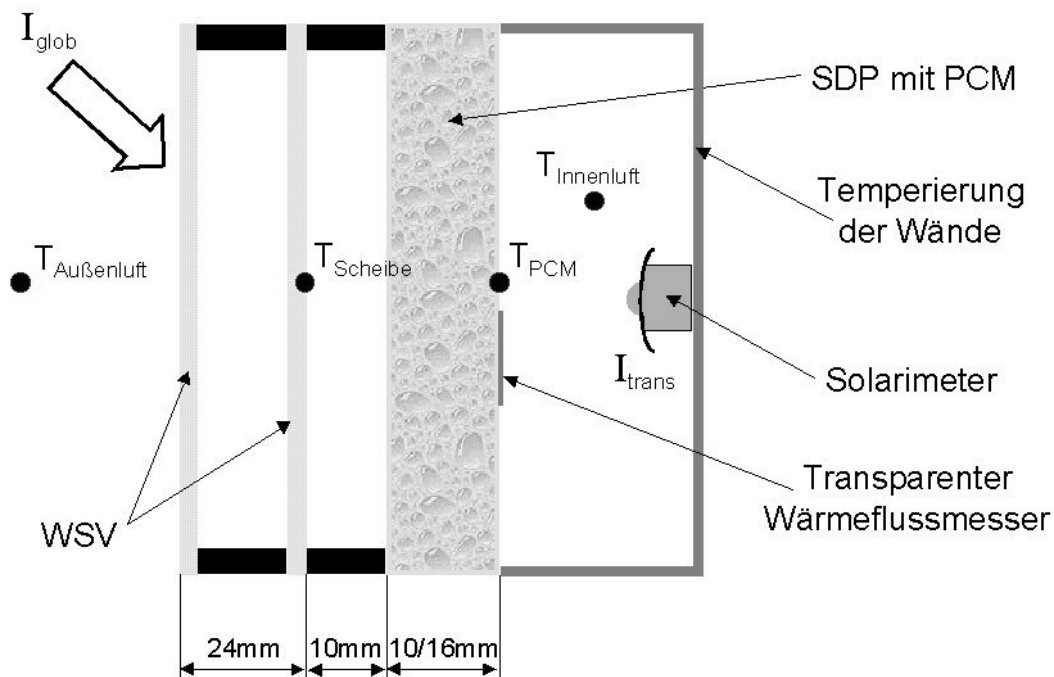


Abbildung 6.8: Schematischer Messaufbau zur Untersuchung der *PCM*-Tageslichtelemente. Hinter einer Wärmeschutzverglasung (*WSV*) befindet sich die *PCM*-befüllte Stegdoppelplatte (*SDP*). Beim *RT25* betrug die Dicke der *SDP* 16 mm, beim *S27* 10 mm. Für die Messungen des Systems mit *S27* wurde auf der Innenseite eine temperierbare Messbox errichtet.

### 6.2.1 PCM-Tageslichtelement mit RT25

Die Messungen mit RT25 fanden im Frühjahr 2001 statt. In Abbildung 6.9 sind die gemessenen Systemtemperaturen während einiger kalter und sonniger Apriltage dargestellt. Abbildung 6.10 zeigt Messwerte der Globalstrahlung.

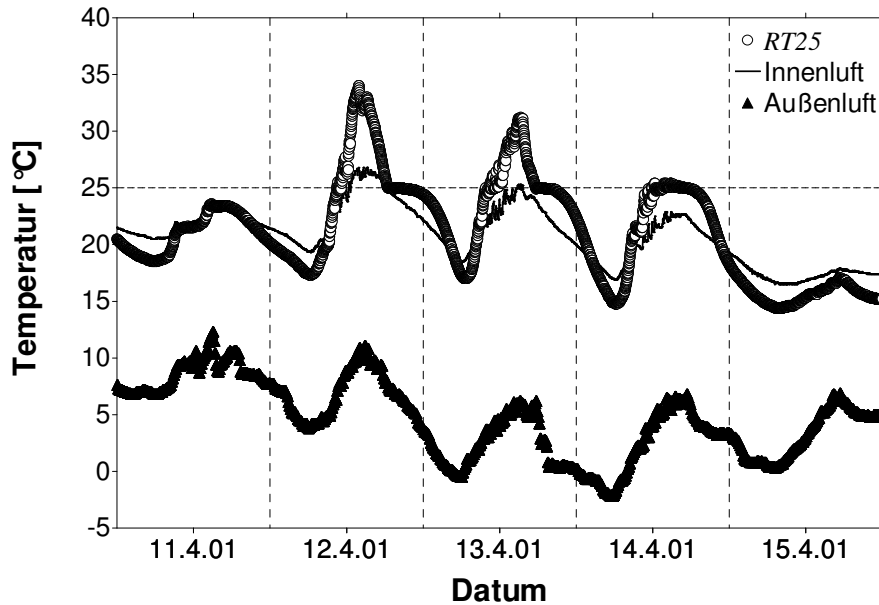


Abbildung 6.9: Gemessene Temperaturen am PCM-Tageslichtelement mit RT25. Die gestrichelte Linie bei 25 °C stellt die Schmelztemperatur des RT25 dar.

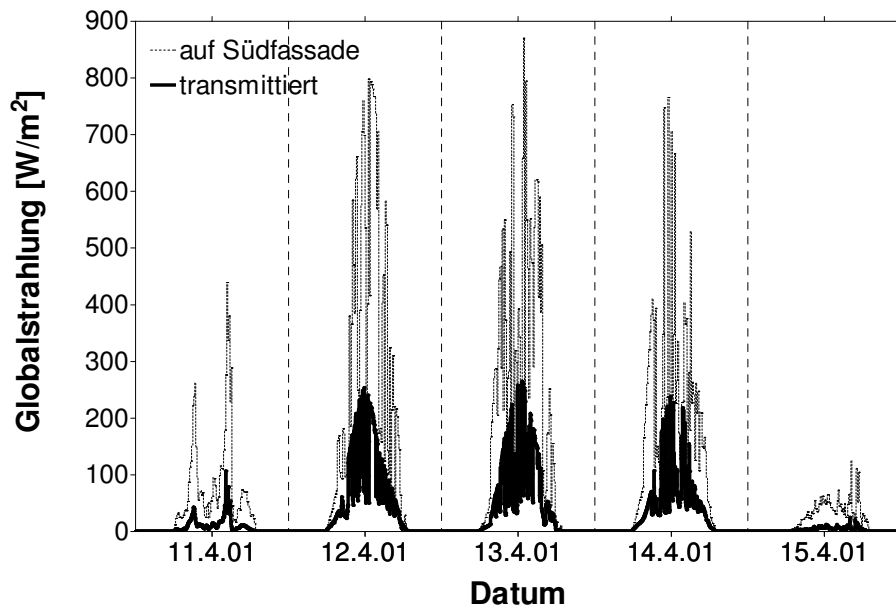


Abbildung 6.10: Messwerte der auf die Südfassade auftreffenden sowie der durch das PCM-Tageslichtelement in den dahinter liegenden Raum transmittierten Globalstrahlung.



In Abbildung 6.9 erkennt man an den sonnigen Tagen vom 12.-14. April die Temperaturpufferwirkung des *RT25* im Verlauf des Phasenwechsels. Dauert der Aufschmelzvorgang bei hoher solarer Einstrahlung nur wenige Stunden, so zieht sich der Erstarrungsprozess teilweise bis Mitternacht hin. Während dieser Zeit ist das *RT25* auf Schmelztemperatur, so dass ein Energieeintrag in den kühleren Raum erfolgt. Der Außenmessstand war zu diesem Zeitpunkt noch nicht temperierbar, weshalb sich in der Innenluft die täglichen Temperaturschwankungen stark niederschlagen. Aus den Messwerten der Wärmeströme vom Innenraum nach außen ergibt sich über die 5 dargestellten Messtage ein resultierender  $U$ -Wert für die Wärmeverluste von  $U_{Verlust} = 0,32 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Summiert man über alle Wärmeströme, erhält man  $U_{Netto} = 0,05 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Bezieht man die direkt transmittierten solaren Wärmegewinne noch mit ein, errechnet sich ein äquivalenter  $U$ -Wert von  $U_{\ddot{a}q} = -1,4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

Die Messwerte der Globalstrahlung ergeben einen mittleren Transmissionsgrad des *PCM*-Tageslichtelements von rund 0,25. Dies entspricht dem theoretischen Wert der Transmission für den festen Zustand des *RT25* bei senkrechtem Einfall. Es muss jedoch beachtet werden, dass aufgrund des Schmelzvorgangs beim *RT25* von oben nach unten in der Regel nicht der mittlere Transmissionsgrad des Systems gemessen wird, sondern je nach Höhe der Schmelzfront entweder die transmittierte Strahlungsleistung der festen oder flüssigen Phase. Das Solarimeter war auf halber Höhe des Systems angebracht. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Schmelzfront konstant bleibt und sich auch die Einstrahlung während des Aufschmelzvorgangs nur wenig ändert, führt diese Anordnung an Tagen, an denen das *PCM* komplett aufschmilzt, näherungsweise zu richtigen Mittelwerten. Schmilzt das *PCM* nicht völlig auf, werden in der Regel zu geringe solare Strahlungsleistungen detektiert. Deshalb stellt der Messwert von 0,25 wohl eher eine untere Abschätzung des mittleren Transmissionsgrades dar. Anhand der spektralen Daten des Systems ergibt sich aus dem gemessenen mittleren solaren Transmissionsgrad als untere Abschätzung für den mittleren sichtbaren Transmissionsgrad ein Wert von 0,35.

### 6.2.2 *PCM*-Tageslichtelement mit *S27*

Das *PCM*-Tageslichtelement mit *S27* wurde im Januar und Februar 2003 vermessen. Zur Dämpfung der starken Temperaturschwankungen im nicht beheizten Außenmessstand wurde das System mit einer gedämmten Messbox vom Innenraum entkoppelt. Die Wände der Messbox ließen sich über Kapillarmatten temperieren, die von einem Thermostat gespeist wurden. Die Thermostatterperatur wurde fest auf 22 °C eingestellt.

Abbildung 6.11 stellt die gemessenen Systemtemperaturen während einiger kalter und sonniger Januartage dar. Abbildung 6.12 zeigt die dazugehörigen Messwerte der Globalstrahlung.

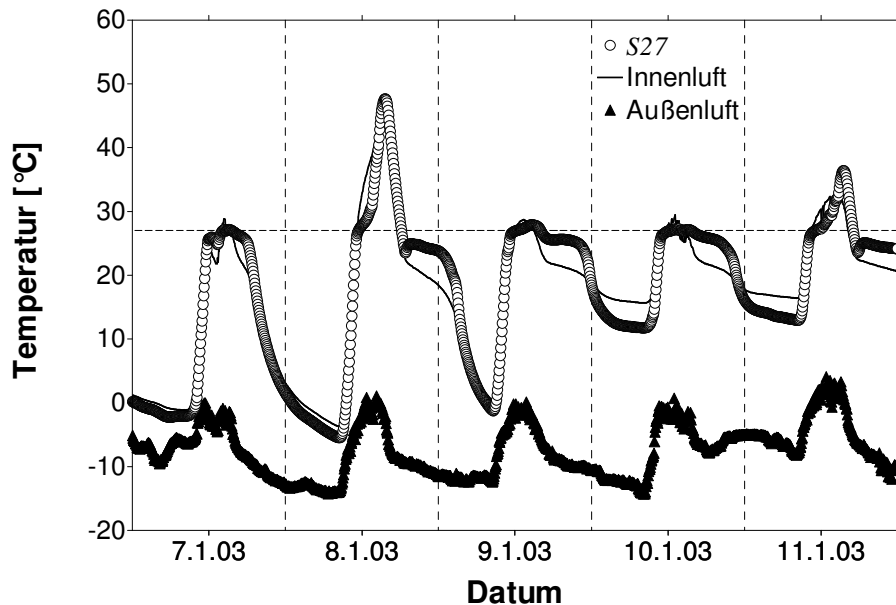


Abbildung 6.11: Gemessene Temperaturen des PCM-Tageslichtelements mit S27. Die gestrichelte Linie bei 27°C stellt die Schmelztemperatur des S27 dar. Am 9. Januar mittags wurde die Temperierung der Messbox in Betrieb genommen.

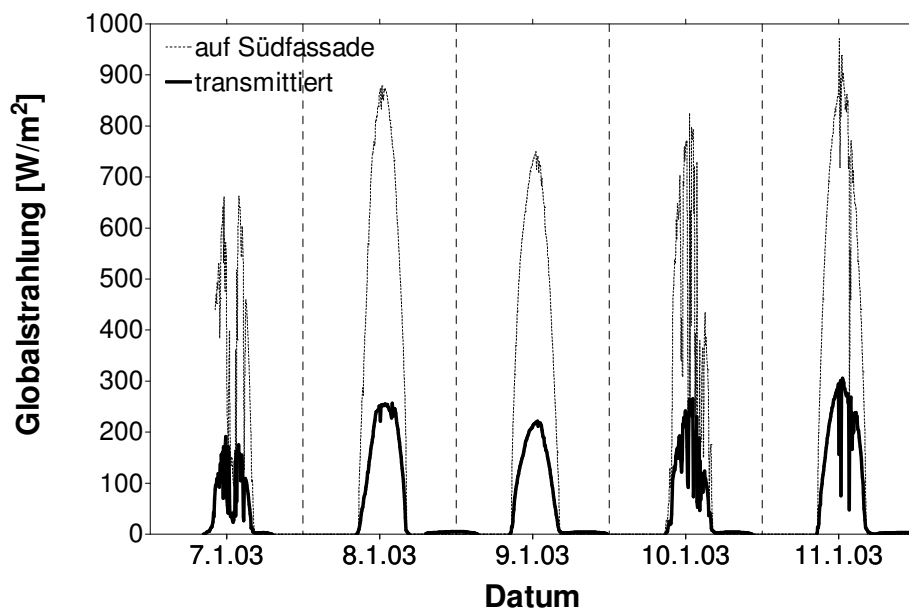


Abbildung 6.12: Messwerte der auf die Südfassade auftreffenden sowie der durch das PCM-Tageslichtelement in den dahinter liegenden Raum transmittierten Globalstrahlung.

Auch beim S27 erkennt man den Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang am relativ konstanten Temperaturverlauf um die Schmelztemperatur von 27°C (s. Abbildung 6.11). Aufgrund der höheren Speicherdichte des S27 im Vergleich zum RT25 zieht sich der Erstarrungsvorgang ebenfalls bis Mitternacht hin, obwohl die Schichtdicke des S27 nur  $\frac{3}{4}$  der Dicke des RT25 beträgt. Am 8.1. und 11.1. ist das S27 im Verlauf

des Tages komplett aufgeschmolzen, so dass bei der Erstarrung eine leichte Unterkühlung auftritt. An den anderen Tagen ist keine Unterkühlung zu sehen, da das *S27* hier nicht komplett aufschmilzt und der verbliebene Feststoff als Kristallisationskeim für die Flüssigkeit wirkt.

Die Temperierung der Messbox, die gegen Mittag des 9. Januar in Betrieb genommen wurde, schlägt sich in einem deutlich gleichmäßigeren Temperaturverlauf nieder. Dennoch treten aufgrund des kleinen Volumens und der geringen thermischen Masse der Messbox vor allem tagsüber immer noch Temperaturerhöhungen auf, die sich auch mit dem Thermostaten nicht eliminieren lassen. Das starke Absinken der Temperaturen während der kalten Nächte kann jedoch vermieden werden.

Aus den Messwerten der Wärmeströme vom Innenraum nach außen ergibt sich über den kompletten ausgewerteten Messzeitraum vom 9. Januar bis zum 18. Februar 2003 ein resultierender  $U$ -Wert für die Wärmeverluste von  $U_{Verlust} = 0,78 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ; der  $U_{Netto}$ -Wert beträgt  $0,42 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Unter Berücksichtigung der direkt transmittierten solaren Wärmegewinne errechnet sich ein äquivalenter  $U$ -Wert von  $U_{\ddot{a}q} = -0,92 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

Die Messwerte der Globalstrahlung ergeben einen mittleren Transmissionsgrad des *PCM*-Tageslichtelements von rund 0,33. Dieser Wert liegt etwas über dem theoretischen Wert der Transmission für den festen Zustand des *S27* bei senkrechtem Einfall von 0,28 und sollte aufgrund des Verlaufs der Phasenfront von außen nach innen und des damit verbundenen homogenen Aufschmelzprozesses verlässlicher sein als beim System mit *RT25*. Der mittlere sichtbare Transmissionsgrad lässt sich aus dem gemessenen mittleren solaren Transmissionsgrad anhand der spektralen Daten des Systems zu etwa 0,49 abschätzen.

### 6.3 Validierung des Simulationsprogramms

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der *PCMs* wurden in das in Abschnitt 3.4 vorgestellte Simulationsprogramm implementiert und anhand der Messergebnisse validiert. Vergleiche zwischen gemessenen und berechneten Daten der *PCM*-Tageslichtelemente sind in Abbildung 6.13 bis Abbildung 6.16 dargestellt.

Sowohl Temperaturen (Abbildung 6.13) als auch Wärmeströme (Abbildung 6.14) der *PCM*-Tageslichtelemente können mit dem Simulationsprogramm gut nachgebildet werden. Die Validierung des Simulationsprogramms hinsichtlich der thermischen Beschreibung kann somit als gesichert gelten.

Aufgrund der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Probleme bei der Messung der transmittierten Globalstrahlung kann diese für das Tageslichtelement mit *RT25* nur im festen Zustand genau modelliert werden (Abbildung 6.15; z.B. am 11. und 15.4.). Im komplett oder teilweise aufgeschmolzenen Zustand ergeben sich Abweichungen, die aus der Position von Schmelzfront und Solarimeter resultieren (vgl. Nachmittage vom 12. bis 14.4.). Beim Tageslichtelement mit *S27* sind die Abweichungen infolge des homogenen Aufschmelzvorgangs deutlich geringer (Abbildung 6.16), so dass das Simulationsprogramm auch hinsichtlich der optischen Eigenschaften als validiert gelten kann.

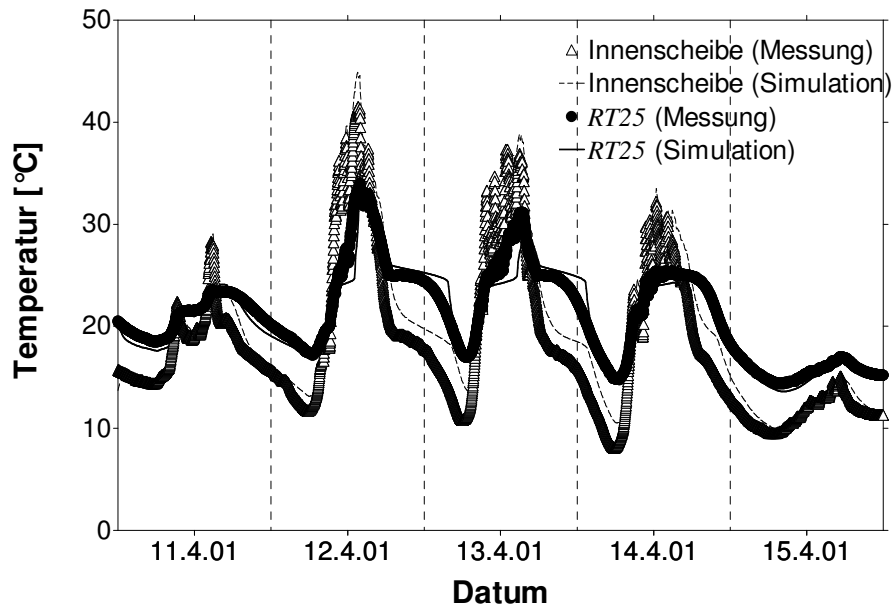


Abbildung 6.13: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Temperaturverläufen von Innenscheibe und PCM für das Tageslichtelement mit RT25.

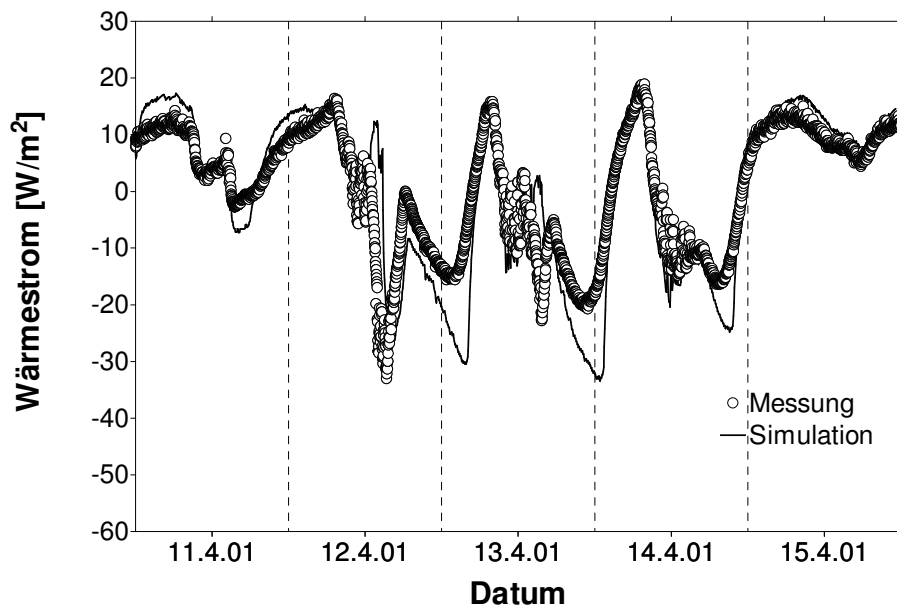


Abbildung 6.14: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten des Wärmestroms für das Tageslichtelement mit RT25.

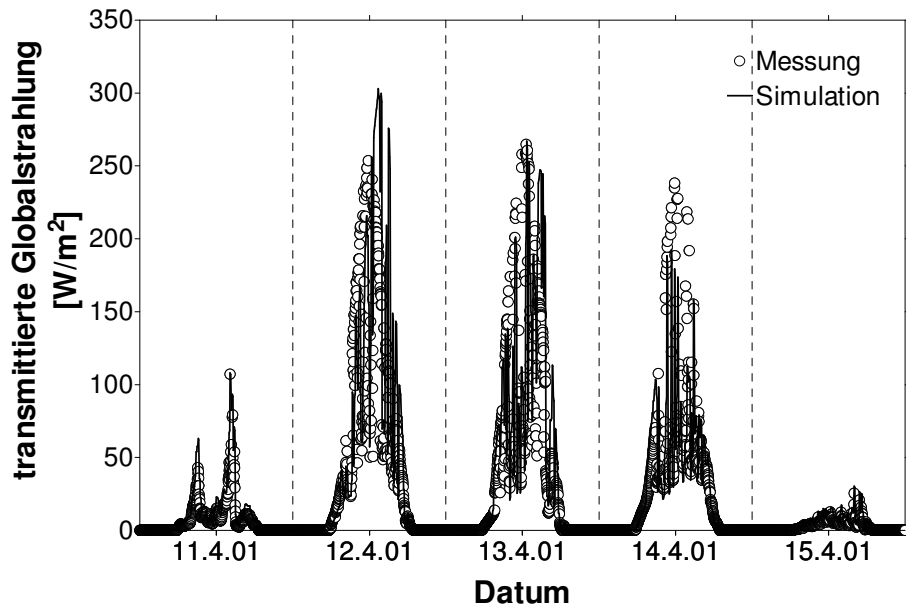


Abbildung 6.15: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten der transmittierten Globalstrahlung für das Tageslichtelement mit RT25.

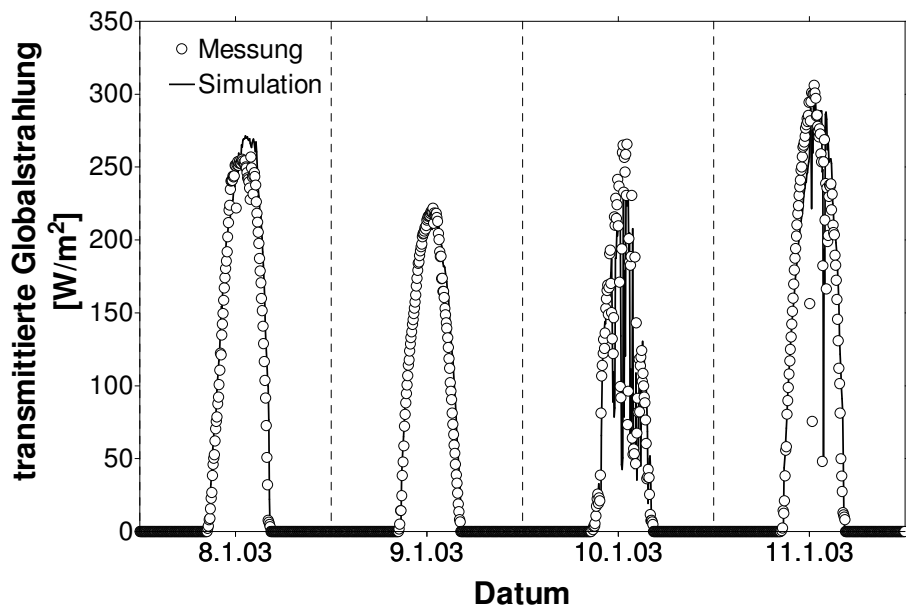


Abbildung 6.16: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten der transmittierten Globalstrahlung für das Tageslichtelement mit S27.

## 6.4 Simulationsergebnisse

Zur Ermittlung der Systemeigenschaften der *PCM*-Tageslichtelemente ist es sinnvoll, Daten für die komplette Heizperiode unter Normbedingungen zu generieren. Deshalb wurden Jahressimulationsrechnungen durchgeführt, in denen die thermischen und optischen Kennwerte der *PCM*-Tageslichtelemente mit den drei untersuchten Materialien *RT25*, *S27* und *L30* ermittelt wurden. Zum Vergleich wurden entsprechende Daten für eine Wärmeschutzverglasung als Referenz berechnet.

Die Simulationsrechnungen wurden mit den Wetterdaten des Testreferenzjahres für Würzburg durchgeführt [Blüm '86]. Die Daten der *WSV* wurden von der Firma Glaswerke Arnold zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um eine Doppelverglasung mit Argonfüllung und einer IR-reflektierenden Schicht des Markennamens N41 ( $\varepsilon = 0,04$ ) auf Position 3. Hinter der *WSV* befindet sich eine *SDP* mit 12 mm *PCM*. *SDP* und *WSV* sind durch einen Luftspalt von 10 mm getrennt. Die optischen Daten der *SDP* mit *PCM* wurden anhand der in dieser Arbeit erstellten Modelle selbst berechnet. Sie dienen als Eingangsdaten für das Programm Advanced Windows Information System [AWIS '96] mit dem die winkelabhängigen optischen Daten der Gesamtsysteme *WSV* + *SDP* berechnet wurden. Das Programm berücksichtigt dabei Mehrfachreflexionen zwischen den einzelnen Schichten. Die optischen Kenndaten der Systeme und Komponenten sowie ihre *U*-Werte nach [DIN 4108] sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: In den Simulationsrechnungen verwendete Kenndaten der *PCM*-Tageslichtelemente und Einzelkomponenten.

Kennwert	WSV	SDP mit 12 mm PCM			Gesamtsystem		
		RT25	S27	L30	RT25	S27	L30
$T_{nh,sol,l}$	0,566	0,791	0,702	0,689	0,505	0,471	0,460
$T_{nh,sol,s}$		0,382	0,359	0,355	0,270	0,258	0,252
$T_{nh,vis,l}$	0,805	0,920	0,889	0,866	0,749	0,723	0,704
$T_{nh,vis,s}$		0,465	0,482	0,468	0,403	0,409	0,395
$U_l$ [W/m <sup>2</sup> K]	1,14	4,01	4,88	4,96	0,89	0,93	0,93
$U_s$ [W/m <sup>2</sup> K]		4,13	5,12	5,21	0,89	0,94	0,94

### 6.4.1 Systemverhalten im Winter

Zur Systemcharakterisierung während der kalten Jahreszeit wurden die Monate November bis Februar herangezogen. Dieser Zeitraum entspricht in etwa der Heizperiode eines sehr gut gedämmten Gebäudes. Mit dem Simulationsprogramm wurden für Südorientierung die Wärmeverluste (Wärmeströme durch das System vom Raum nach außen), Wärmegewinne (Wärmeströme durch das System von außen in den Raum) und der Strahlungseintrag (durch das System direkt transmittierte Solarstrahlung) berechnet. Die *PCM*-Schicht der Tageslichtelemente mit *PCM* stellt im Vergleich zur reinen *WSV* eine zusätzliche Dämmschicht dar. Um zwischen dem Einfluss der latenten Speicherefähigkeit der *PCMs* und ihrer Dämmwirkung trennen zu können, wurden die Berechnungen der *PCM*-Systeme zweimal durchgeführt; einmal mit und

einmal ohne Phasenübergang. Die Raumtemperatur wurde dabei mit konstant 20°C angenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 dargestellt.

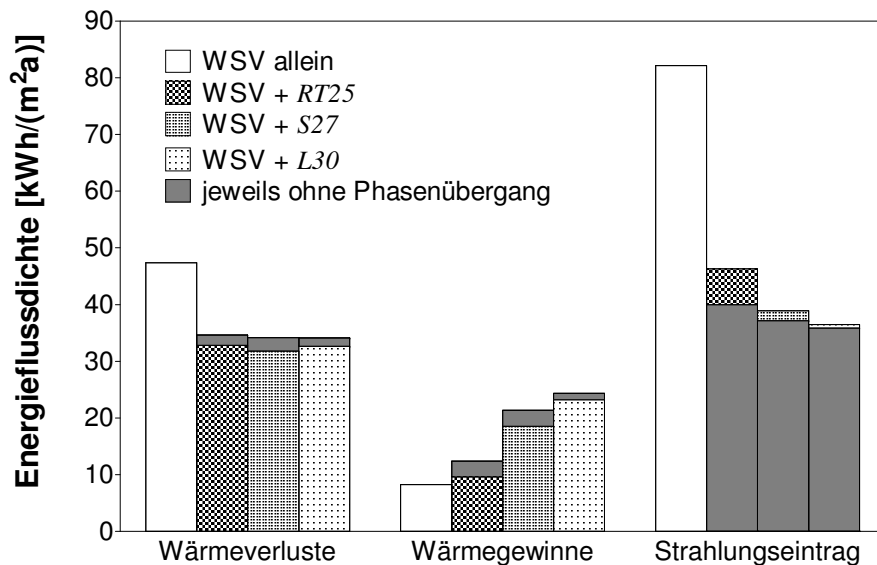


Abbildung 6.17: Berechnete Wärmeverluste, -gewinne und Strahlungseintrag der WSV und der *PCM*-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung für den Zeitraum November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg. Für die *PCM*-Tageslichtelemente sind zum Vergleich die Daten eingezeichnet, die sich bei identischem Systemaufbau ohne Phasenübergang ergeben (d.h. das *PCM* ist immer fest). Die Schichtdicke des *PCM* beträgt 12 mm.

Die Integration des *PCM* hinter eine WSV verringert die Wärmeverluste fast unabhängig vom *PCM* um gut 30%. Dieser Effekt rührt hauptsächlich von der zusätzlichen Dämmwirkung der *PCM*-Schicht. Der latente Speichereffekt im *PCM* spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle (schwarze Flächen in Abbildung 6.17).

Die Wärmegewinne hängen stark vom verwendeten *PCM* ab und sind ohne Berücksichtigung des Phasenübergangs generell höher als bei der WSV allein. Dies ist auf die zusätzliche Absorption in der *PCM*-Schicht zurückzuführen. Während bei der WSV nur rund 13% der einfallenden Solarstrahlung im System absorbiert werden, liegen die Werte beim Tageslichtelement mit *RT25* bei 21%, beim *S27* und *L30* sogar bei 29% bzw. 31%. Wird der Phasenübergang im *PCM* mit berücksichtigt, so sinken die Wärmegewinne. Dies liegt an der geringeren Absorption des *PCM* im flüssigen Zustand und am Konstanthalten der Temperatur beim Aufschmelzprozess. Dadurch heizt sich das System bei Sonneneinstrahlung nicht so stark auf und es resultieren geringere Wärmeströme in den Raum.

Der Strahlungseintrag in den Raum über direkte Transmission wird durch die zusätzliche *PCM*-Schicht auf rund 50% reduziert. Da der Transmissionsgrad des Systems ansteigt, wenn das *PCM* in die flüssige Phase übergeht, liegen die Werte des Strahlungseintrags bei Berücksichtigung des Phasenübergangs generell etwas höher. Für  $U_{\dot{a}q}$  ergeben sich bei den *PCM*-Systemen Werte von -0,43 W/(m<sup>2</sup>K) (*RT25*), -0,48 W/(m<sup>2</sup>K) (*S27*) und -0,50 W/(m<sup>2</sup>K) (*L30*); für die Wärmeschutzverglasung ergibt sich  $U_{\dot{a}q} = -0,80$  W/(m<sup>2</sup>K).

Aus Abbildung 6.17 kann keine Information über den zeitlichen Verlauf der Wärmeströme gewonnen werden. Deshalb wurden für den gesamten Berechnungszeitraum

von November bis Februar Stundenmittelwerte über den Tagesverlauf gebildet und die drei Beiträge aufsummiert. Die Wärmeverluste wurden dabei negativ gezählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18 dargestellt.

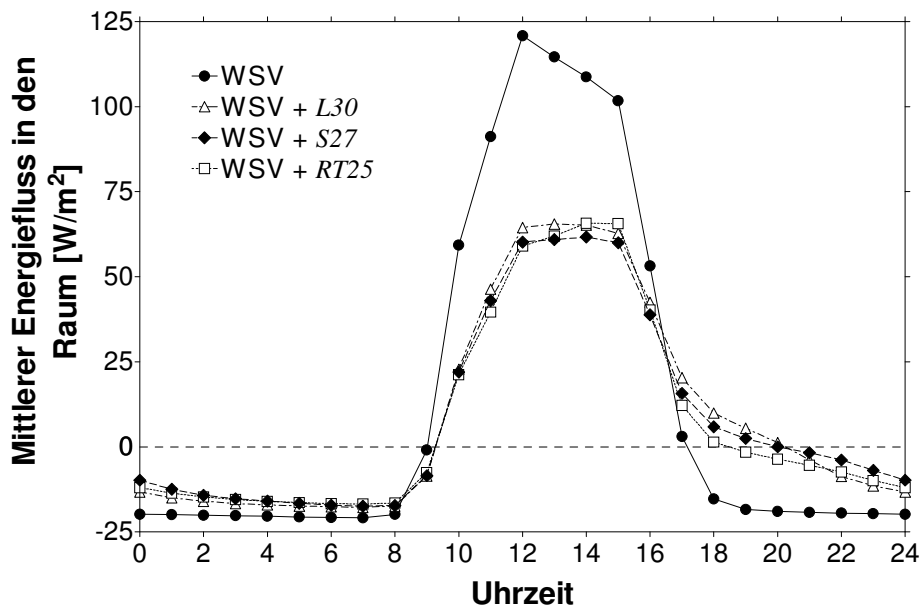


Abbildung 6.18: Berechneter Tagesverlauf der mittleren Energieflüsse (Transmissionswärmeströme + Strahlungseintrag) der WSV und der *PCM*-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von November bis Februar dar. Negative Energieflüsse bedeuten Wärmeverluste. Die Schichtdicke des *PCM* beträgt 12 mm.

Während bei der *WSV* starke zeitliche Schwankungen – tagsüber große Energieeinträge in den Raum und nachts hohe Wärmeverluste – auftreten, ist dieses Verhalten bei den *PCM*-Tageslichtelementen gedämpft. Die Energieeinträge tagsüber sind infolge des reduzierten Strahlungseintrags geringer. In den Abendstunden kommt die Speicherwirkung des *PCM* zum Tragen, so dass die Energieflüsse durch die beim Erstarrungsprozess freiwerdende Kristallisationswärme erhöht sind. Dieser Effekt hält bis in die frühen Morgenstunden an. Ab ca. 2 Uhr weisen die Energieflüsse der *PCM*-Tageslichtelemente einen Verlauf parallel zur *WSV* auf. Durch die Dämmwirkung der *PCM*-Schichten liegen die Energieflüsse aber auf einem höheren Niveau, es treten also geringere Verluste auf. Nachdem die Reduktion des Strahlungseintrags bei allen *PCM* ähnlich ist, resultiert die unterschiedliche Lage der Kurven in den Abendstunden hauptsächlich aus den Schmelztemperaturen. Höhere Schmelztemperaturen bedingen eine größere Temperaturdifferenz zum Innenraum und damit größere Wärmeströme, so dass die Kurven für das *L30* am höchsten und für das *RT25* am niedrigsten liegen.

Zur Beurteilung des Einflusses der *PCM*-Tageslichtelemente auf die thermische Behaglichkeit wird die raumseitige Oberflächentemperatur der Systeme herangezogen. Diese ist in Abbildung 6.19 dargestellt.



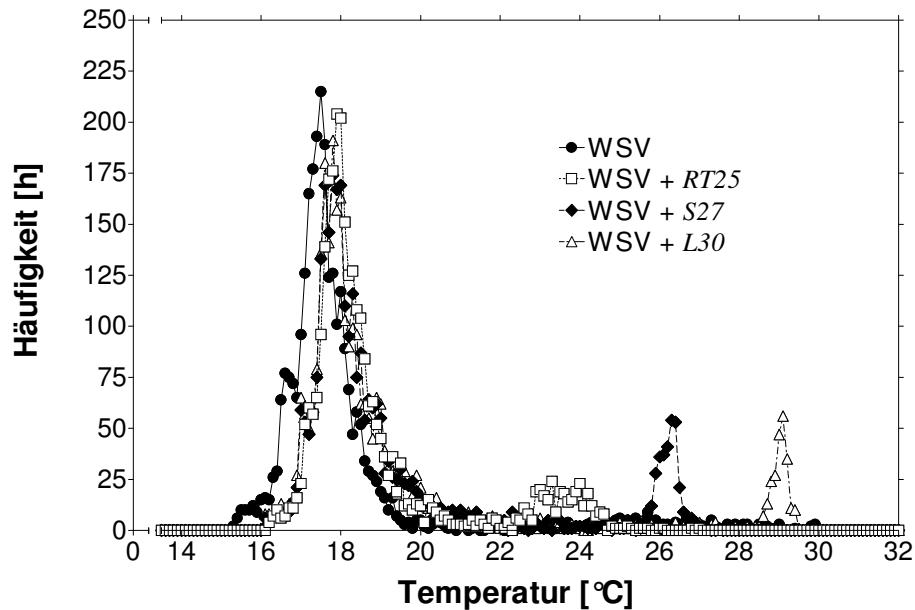


Abbildung 6.19: Berechnete Häufigkeit der auftretenden raumseitigen Oberflächentemperaturen der *WSV* und der *PCM*-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung für den Zeitraum November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Schichtdicke des *PCM* beträgt 12 mm.

Bedingt durch den *U*-Wert und die kalten Außenlufttemperaturen des betrachteten Zeitraumes weist die raumseitige Oberflächentemperaturverteilung der *WSV* ein Maximum bei 17,5°C auf; die Minimaltemperaturen liegen knapp unter 16°C. Temperaturen über Raumtemperatur (20°C) können aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität des Glases nur zeitgleich mit solarer Einstrahlung auftreten. Bei den *PCM*-Tageslichtelementen ist die Häufigkeitsverteilung durch die bessere Dämmwirkung um rund 0,5 K zu höheren Temperaturen verschoben. Hierdurch wird die thermische Behaglichkeit in Systemnähe auch ohne latente Speicherwirkung des *PCM* etwas verbessert. Je nach Schmelztemperatur der *PCMs* zeigen sich in der Häufigkeitsverteilung ausgeprägte Nebenmaxima bei 23°C, 26°C und 29°C durch die Phasenumwandlungsprozesse. Diese höheren Oberflächentemperaturen treten vor allem in den Abendstunden auf, wenn das *PCM* nach sonnigen Tagen geladen ist (s. Abbildung 6.20).

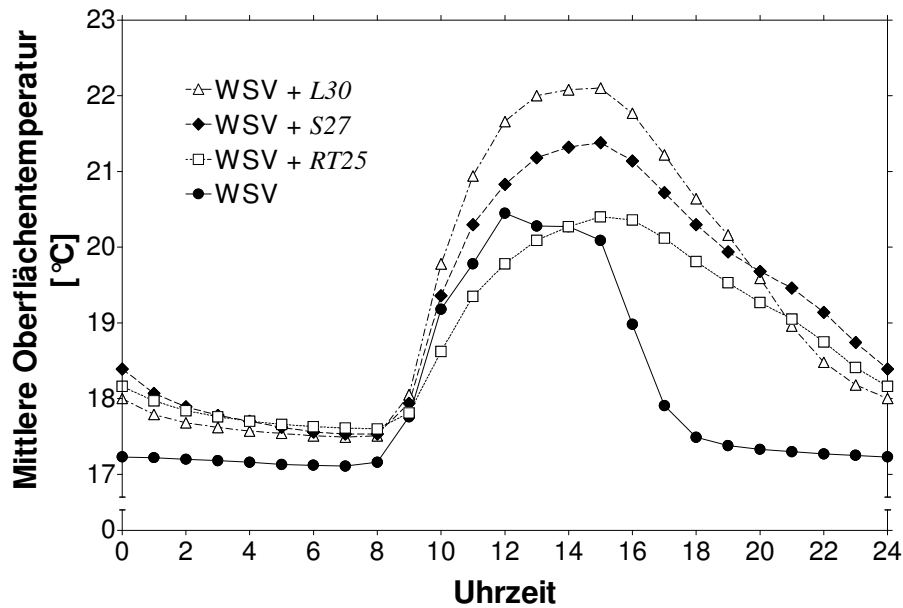


Abbildung 6.20: Berechneter Tagesverlauf der mittleren raumseitigen Oberflächentemperaturen der WSV und der *PCM*-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von November bis Februar dar. Die Schichtdicke des *PCM* beträgt 12 mm.

Nachdem die Oberflächentemperaturen der Systeme im Verlauf des Tages ein Maximum durchlaufen, zeigt sich in den Abendstunden die latente Speicherwirkung der *PCMs*. Während die mittlere Temperatur der *WSV* sehr schnell auf Werte knapp über 17°C absinkt, wird dieser Abfall bei den *PCM*-Systemen deutlich verzögert. Die mittleren Oberflächentemperaturen der *PCM*-Tageslichtelemente liegen während der Abendstunden um rund 1-4 K höher als bei der *WSV*. Betrachtet man nur die Abendstunden an sonnigen Wintertagen, so erhöht sich der Temperaturunterschied je nach Phasenumwandlungstemperatur des *PCM* auf 6-12 K. Die Schmelztemperatur des *PCM* ist auch für den Kurvenverlauf während des Tages verantwortlich. So liegen die mittleren Oberflächentemperaturen mit *RT25* teilweise unter denen der *WSV*, während die Systeme bei Verwendung der Salzhydrate auch tagsüber wärmer sind.

#### 6.4.2 Systemoptimierung

Neben dem energetischen Verhalten der *PCM*-Systeme und ihrem Einfluss auf die thermische Behaglichkeit wurde untersucht, inwieweit die latente Speicherfähigkeit des *PCM* ausgeschöpft wird. Da die Latentwärmespeichermaterialien das Tageslichtsystem verteuern, sollte die Schichtdicke so gewählt werden, dass kein überflüssiges Material anfällt, d.h. an sonnigen Wintertagen sollte das *PCM* komplett aufschmelzen. In Abbildung 6.21 ist der Verlauf des Ladezustands im *PCM* über den Berechnungszeitraum dargestellt.

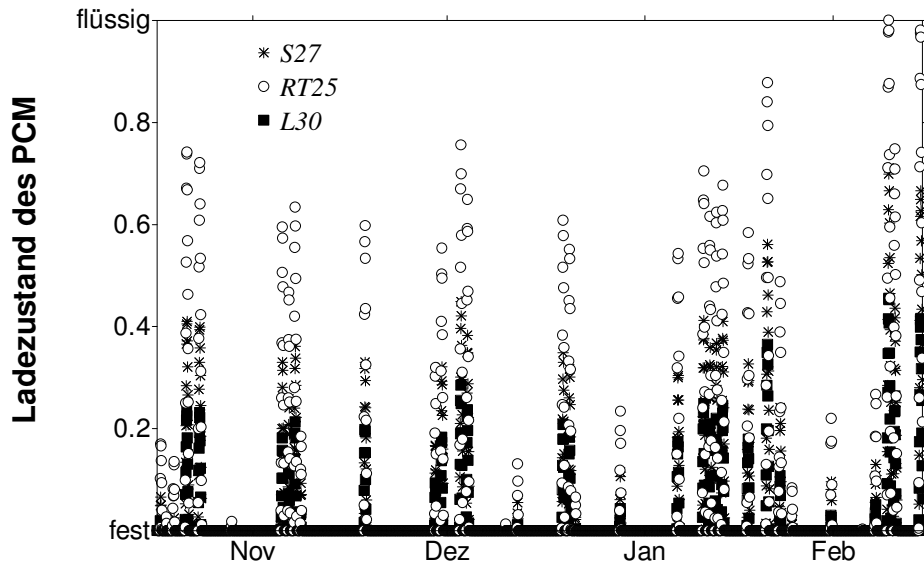


Abbildung 6.21: Berechneter Ladezustand der unterschiedlichen Latentwärmespeichermaterialien in den *PCM*-Tageslichtelementen aus Tabelle 6.1 bei Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Schichtdicke des *PCM* beträgt 12 mm.

Bei einer Schichtdicke von 12 mm zeigen die Rechenwerte, dass alle *PCMs* während der Wintermonate nur unvollständig aufschmelzen. Dies scheint zunächst im Widerspruch zu den Messungen in Abschnitt 6.2 zu stehen, bei denen ein komplettes Aufschmelzen sowohl beim *RT25*, als auch beim *S27* beobachtet wurde. Allerdings muss der Temperaturunterschied im Innenraum zwischen Simulation (konstant 20°C) und Messung (teilweise bis 30°C) berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit des Ladezustands von der Innenraumtemperatur zeigt Abbildung 6.22 am Beispiel des *S27*.

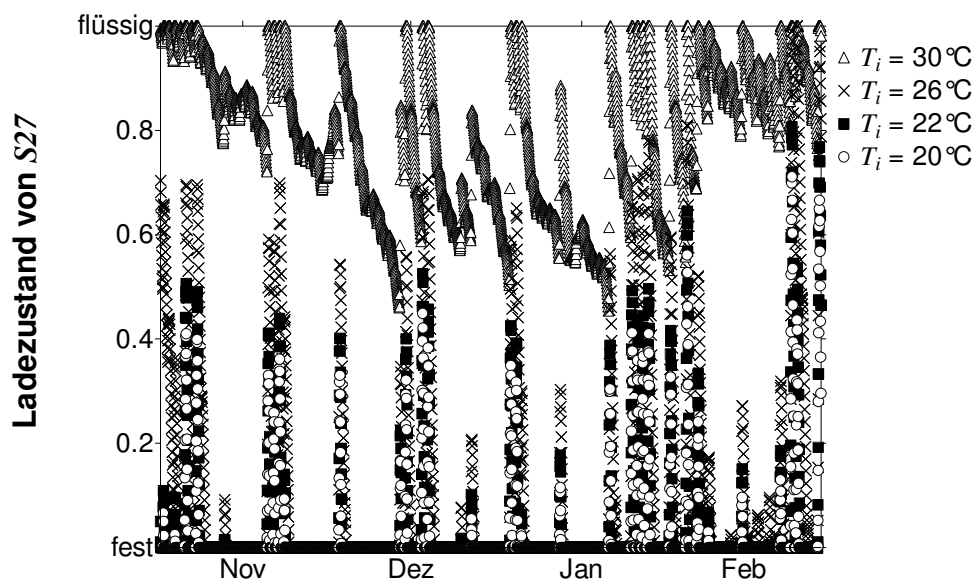


Abbildung 6.22: Berechneter Ladezustand von *S27* im *PCM*-Tageslichtelement aus Tabelle 6.1 für unterschiedliche Innenraumtemperaturen  $T_i$  bei Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Schichtdicke des *S27* beträgt 12 mm.

Für Innenraumtemperaturen bis 26°C zeigt sich beim *S27* nur eine geringfügige Abhängigkeit des Ladezustands. Deutliche Auswirkungen zeigen sich erst dann, wenn die Innenraumtemperaturen im Bereich der Schmelztemperatur des *PCM* oder darüber liegen. Unter der Annahme, dass die Innenraumtemperaturen in Gebäuden an kalten Wintertagen auch bei hoher solarer Einstrahlung kaum über 24°C ansteigen, also immer unter den Schmelztemperaturen der drei untersuchten Materialien liegen, dürften die Simulationsergebnisse für  $T_i = 20^\circ\text{C}$  somit in guter Näherung die realen Ladezustände beschreiben. Die latente Speicherfähigkeit der Materialien wird dementsprechend nur unvollständig ausgenutzt. Der Gedanke liegt deshalb nahe, die Dicke der *PCM*-Schicht zu verringern. Dies stellt jedoch keine Lösung des Problems dar, wie Abbildung 6.23 zeigt.

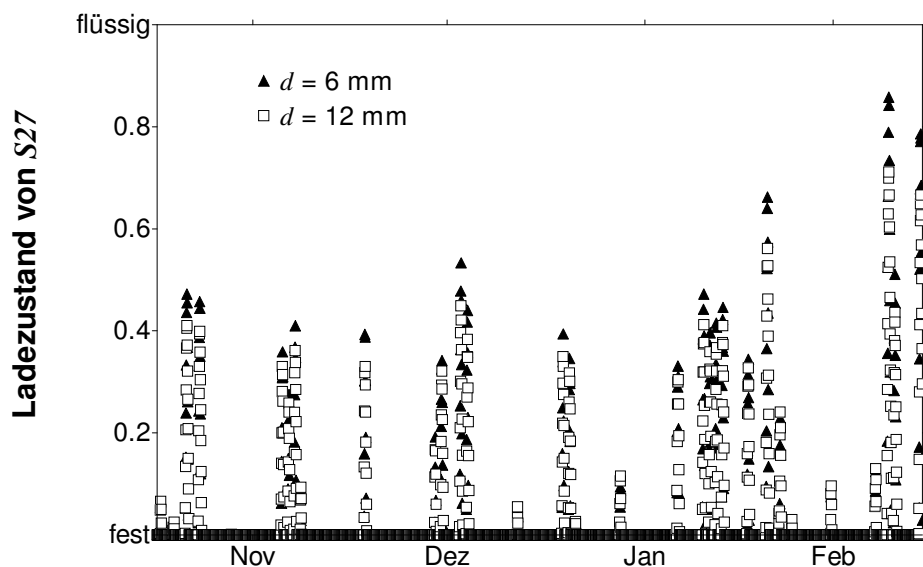


Abbildung 6.23: Berechneter Ladezustand von *S27* im *PCM*-Tageslichtelement für unterschiedliche Dicken  $d$  der *PCM*-Schicht bei Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Innenraumtemperatur beträgt  $20^\circ\text{C}$ .

Selbst eine Halbierung der Schichtdicke hat nur einen geringen Einfluss auf den Ladezustand und damit die Ausnutzung des *PCM*. Dies liegt daran, dass bei einer Reduktion der Schichtdicke auch die Absorption im *PCM* abnimmt. Werden bei einem Systemaufbau mit 12 mm *S27* rund 13% der einfallenden Solarstrahlung im festen *PCM* absorbiert, so geht dieser Wert bei einer Schichtdicke von 6 mm auf knapp 8% zurück.

Eine Reduktion der Schichtdicke verschlechtert zudem das thermische Systemverhalten. Die Oberflächentemperatur kann bei dünneren *PCM*-Schichten aufgrund der geringeren Speicherkapazität nicht so lange in die Abendstunden hinein gehalten werden (s. Abbildung 6.24). Vor allem im Zeitraum zwischen 20 und 22 Uhr macht sich dies bemerkbar. Verglichen mit einer Schichtdicke des *S27* von 12 mm liegt die mittlere Oberflächentemperatur während dieser Zeit bei einer Schichtdicke von 6 mm um 1K tiefer.

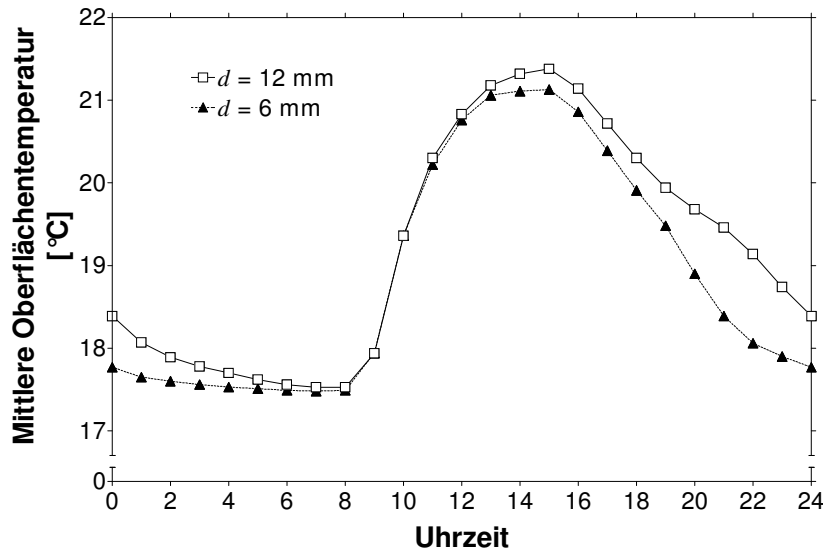


Abbildung 6.24: Berechneter Tagesverlauf der mittleren raumseitigen Oberflächentemperaturen des *PCM*-Tageslichtelements mit S27 in Südorientierung bei unterschiedlichen Dicken  $d$  der *PCM*-Schicht. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg dar.

Verbessern lässt sich dies, indem die Energieeinkopplung in die *PCM*-Schicht erhöht wird. Dies kann beispielsweise durch stärker absorbierende Behälter oder durch Beimengung absorbierender Materialien in das *PCM* geschehen. Die Auswirkungen entsprechender Maßnahmen für ein Tageslichtelement mit 6 mm S27 sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 6.25 bis Abbildung 6.27). Dabei wurde die Absorption der *PCM*-Schicht pauschal um 0,1 erhöht, während die Transmission des Systems um den gleichen Wert gesenkt wurde.

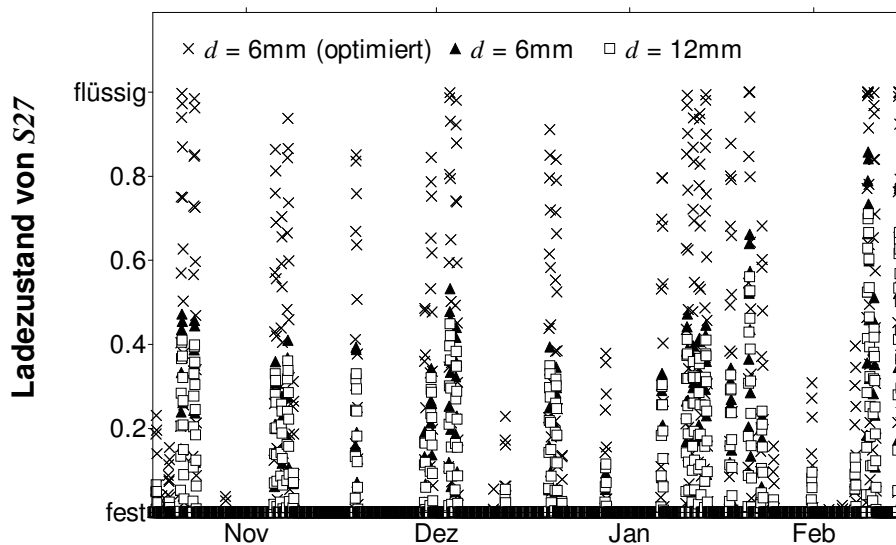


Abbildung 6.25: Vergleich des berechneten Ladezustands von S27 im *PCM*-Tageslichtelement für unterschiedliche Dicken  $d$  der *PCM*-Schicht und für das optimierte Element bei Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Innenraumtemperatur beträgt 20 °C.

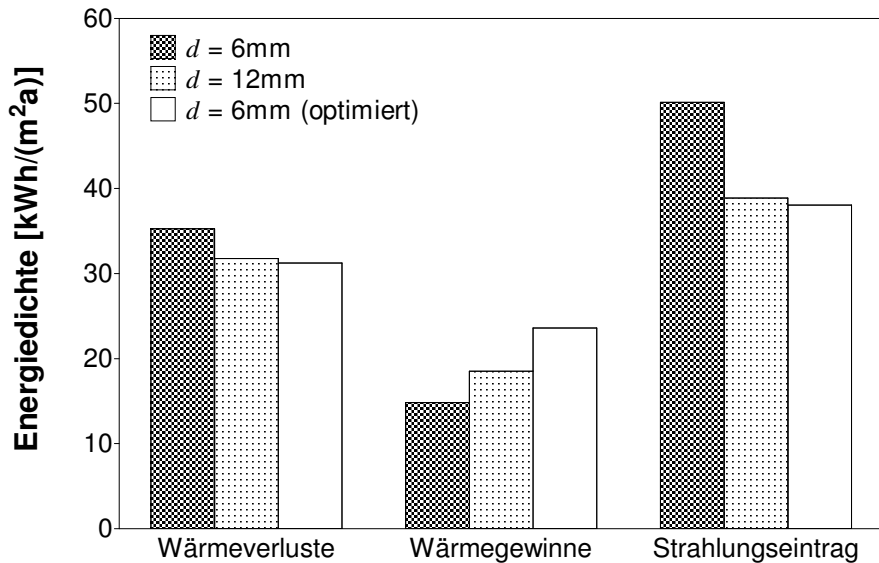


Abbildung 6.26: Berechnete Wärmeverluste, -gewinne und Strahlungseintrag für PCM-Tageslichtelemente mit S27 unterschiedlicher Dicken und für das optimierte Tageslichtelement in Südorientierung für den Zeitraum November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Innenraumtemperatur beträgt 20 °C.

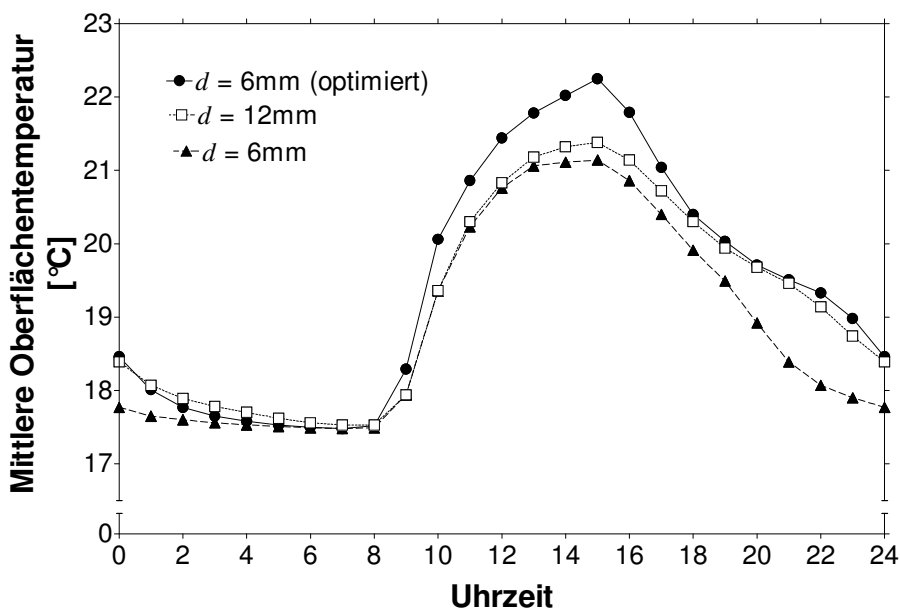


Abbildung 6.27: Berechneter Tagesverlauf der mittleren raumseitigen Oberflächentemperaturen für PCM-Tageslichtelemente mit S27 in Südorientierung bei unterschiedlichen Dicken  $d$  der PCM-Schicht und für das optimierte Tageslichtelement. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von November bis Februar nach Testreferenzjahr Würzburg dar. Die Innenraumtemperatur beträgt 20 °C.

Die Ladezustände im optimierten Tageslichtelement (s. Abbildung 6.25) steigen an sonnigen Tagen in der Regel auf 1 an, d.h. das PCM schmilzt vollständig auf und

wird somit effizient genutzt. Hierdurch erhöht sich auch die nutzbare latente Speicherkapazität, so dass das optimierte Tageslichtelement mit 6 mm *S27* ein vergleichbares oder sogar besseres Systemverhalten aufweist als das Tageslichtelement mit 12 mm *S27*. Dies erkennt man an den geringeren Wärmeverlusten und den höheren Wärmegewinnen des optimierten Systems in Abbildung 6.26. Die Strahlungseinträge beim optimierten Tageslichtelement und beim System mit 12 mm *S27* liegen nahezu identisch, wohingegen das Tageslichtelement mit 6 mm *S27* aufgrund der höheren Transmissions-eigenschaften deutlich mehr Strahlungsgewinne aufweist. In der Summe gleicht sich dies jedoch nahezu wieder aus, so dass die Systeme mit 6 mm *S27* äquivalente U-Werte von  $-0,55 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  (nicht optimiert) und  $-0,57 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  (optimiert) aufweisen, während dieser beim System mit 12 mm *S27* bei  $-0,48 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  liegt. Die thermische Behaglichkeit im Winter wird beim optimierten System ebenfalls deutlich verbessert, wie die mittleren Oberflächentemperaturen in Abbildung 6.27 zeigen. Diese liegen beim optimierten System sowohl tagsüber, als auch in den Abend- und frühen Nachtstunden über den Temperaturen der beiden anderen Systeme.

### 6.4.3 Systemverhalten im Sommer

Ein wichtiger Punkt für die Anwendung ist eine fundierte Kenntnis des Systemverhaltens der *PCM*-Tageslichtelemente im Sommer. Deshalb wurden weitere Simulationen mit den Wetterdaten des Testreferenzjahres Würzburg für die Sommermonate von Juni bis September durchgeführt. Die Temperatur der Innenraumluft  $T_i$  wurde dabei gleitend an die Außenlufttemperatur  $T_a$  angepasst:

$$T_i = \begin{cases} 20^\circ\text{C} & \text{für } T_a \leq 20^\circ\text{C} \\ T_a & \text{für } 20^\circ\text{C} < T_a \leq 26^\circ\text{C} \\ 26^\circ\text{C} & \text{für } 26^\circ\text{C} < T_a \leq 32^\circ\text{C} \\ T_a - 6\text{K} & \text{für } T_a > 32^\circ\text{C} \end{cases} \quad (6.3)$$

Zum Vergleich wurde wieder die *WSV* ohne Sonnenschutz herangezogen. Die Ergebnisse der Energiebilanz sind in Abbildung 6.28 dargestellt.

Während die Wärmeverluste im Sommer keine wesentliche Rolle spielen, erhöhen die *PCM*-Tageslichtelemente die Wärmegewinne teilweise um mehr als das Doppelte. Für den sommerlichen Überhitzungsschutz wirkt sich dies negativ aus. Vorteilhaft ist die Reduktion des Strahlungseintrags um etwa 50%. Summiert man alle drei Beiträge auf, so liegt der Nettoenergieeintrag bei Verwendung der *PCM*-Tageslichtelemente im betrachteten Zeitraum rund 25% niedriger als bei der unverschatteten *WSV*.

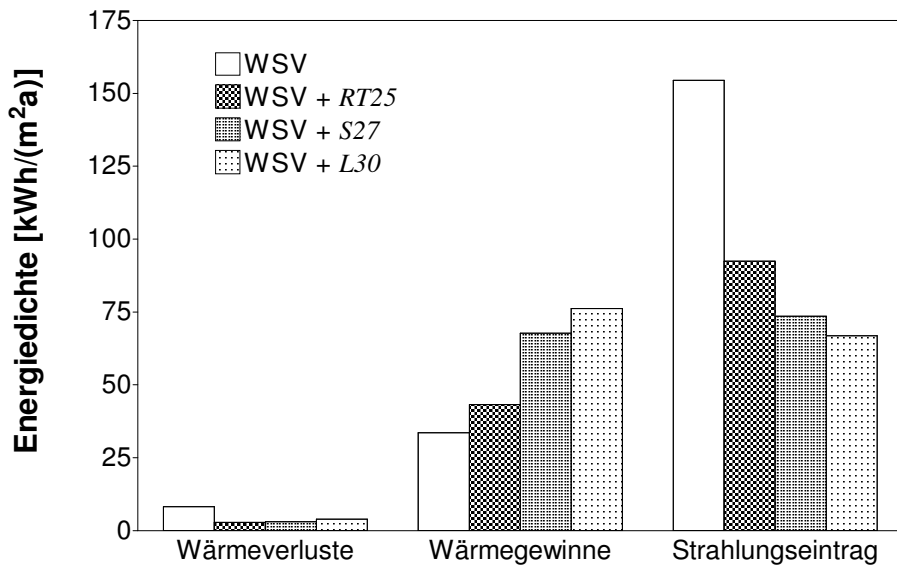


Abbildung 6.28: Berechnete Wärmeverluste, -gewinne und Strahlungseintrag der WSV und der PCM-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung für den Zeitraum Juni bis September nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Schichtdicke des PCM beträgt 12 mm. Die Temperatur der Innenraumluft wurde nach Gl. (6.3) berechnet.

Den Tagesverlauf der raumseitigen Oberflächentemperaturen zeigt Abbildung 6.29.

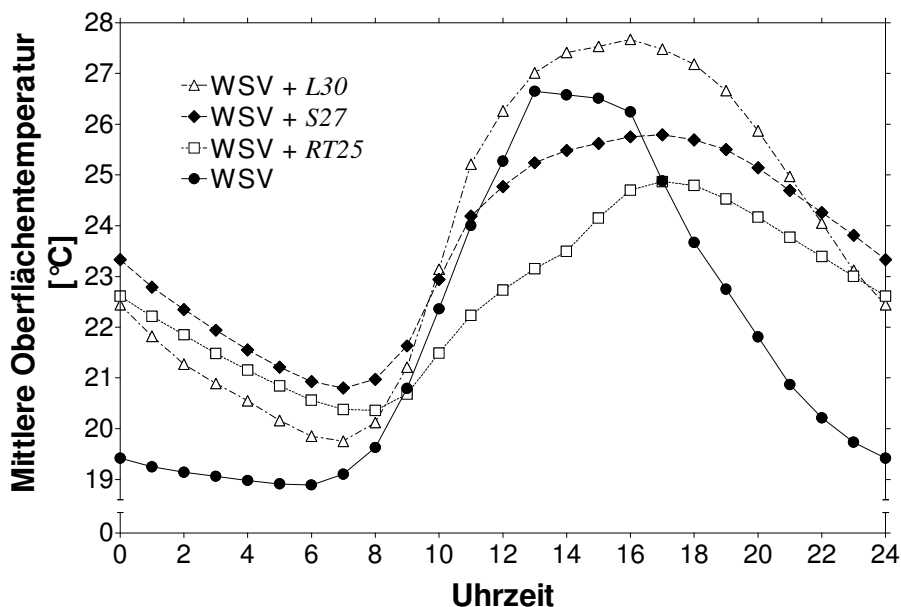


Abbildung 6.29: Berechneter Tagesverlauf der mittleren raumseitigen Oberflächentemperaturen der WSV und der PCM-Tageslichtelemente aus Tabelle 6.1 in Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von Juni bis September dar. Die Schichtdicke des PCM beträgt 12 mm. Die Temperatur der Innenraumluft wurde nach Gl. (6.3) berechnet.



Auch im Sommer tritt der Speichereffekt der *PCMs* zu Tage, der bewirkt, dass die Oberflächen der *PCM*-Systeme wesentlich langsamer abkühlen als die *WSV*. Hierdurch wird die thermische Behaglichkeit in Systemnähe während der Abendstunden verschlechtert. Tagsüber hängt die Erwärmung der Systeme stark von der Schmelztemperatur des verwendeten *PCM* ab. Um die Mittagszeit liegen die Systemtemperaturen beim *RT25* am niedrigsten, während beim *L30* die höchsten Temperaturen auftreten. Durch Wahl eines geeigneten *PCM* mit niedrigem Schmelzpunkt kann somit die thermische Behaglichkeit im Sommer tagsüber verbessert werden. Dies gilt nicht nur im Vergleich mit einer unverschatteten Wärmeschutzverglasung, sondern ebenfalls bei Verwendung innenliegender Sonnenschutzsysteme. Diese können bei solarer Einstrahlung Lamellentemperaturen von über 40 °C erreichen [Merk '03].

Die Wirkungsweise der *PCM*-Tageslichtelemente reduziert also auch im Sommer den Energieeintrag tagsüber und verschiebt diesen teilweise in die Abendstunden und die Nacht. Werden die entsprechenden Räume vorwiegend tagsüber genutzt (z.B. Büroräume), so reduziert dies die anfallenden Kühllasten und verbessert die thermische Behaglichkeit. Für Personen in der Nähe der *PCM*-Tageslichtelemente können die erhöhten Systemtemperaturen an Sommerabenden eine Verschlechterung des Raumklimas bewirken. Die in den Abend- und Nachtstunden zusätzlich anfallenden Kühllasten lassen sich über Lüftungsmaßnahmen mit der kalten Nachtluft gut abführen.

Im Sommer zeigt die Optimierung der *PCM*-Tageslichtelemente (s. 6.4.2) leicht nachteilige Effekte. Infolge der erhöhten Absorption im *PCM* wird mehr Energie in das System eingekoppelt; die Wärmegewinne steigen an (Abbildung 6.30). Aus gesamtenergetischer Sicht hat dies zwar keine Auswirkungen, da die Erhöhung der Wärmegewinne durch den reduzierten Strahlungseintrag aufgrund der geringeren Transmission des Systems kompensiert wird. Die Oberflächentemperaturen sind jedoch beim optimierten System leicht erhöht, was die thermische Behaglichkeit verschlechtert (Abbildung 6.31). Beim optimierten System zeigt sich zwischen 14 und 18 Uhr ein ausgeprägtes Maximum im Verlauf der mittleren Oberflächentemperatur. Dies deutet darauf hin, dass die latente Speicherkapazität des *PCM* beim optimierten System im Verlauf des Tages erschöpft ist (Abbildung 6.32). Im Gegensatz hierzu schmelzen die nicht optimierten Systeme wesentlich seltener komplett auf.

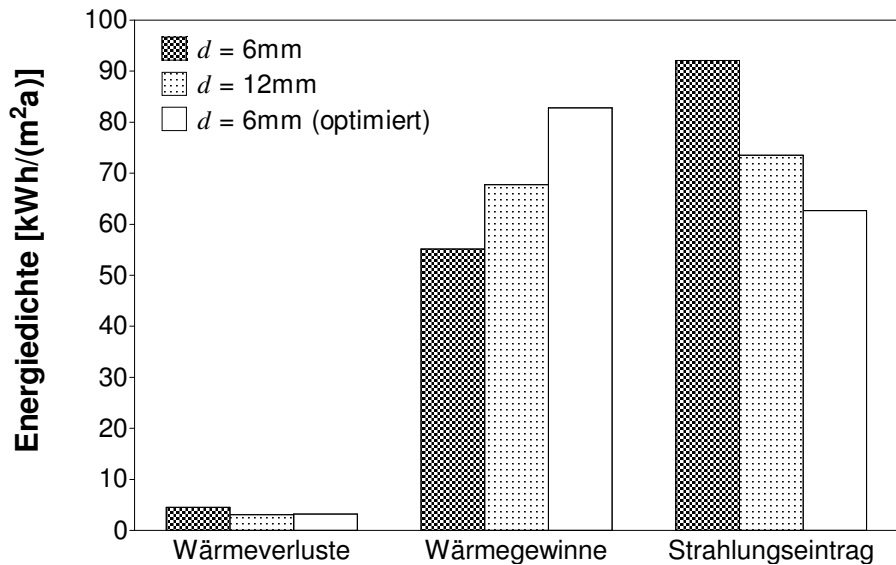


Abbildung 6.30: Berechnete Wärmeverluste, -gewinne und Strahlungseintrag für PCM-Tageslichtelemente unterschiedlicher Dicken und für das optimierte Tageslichtelement in Südorientierung für den Zeitraum Juni bis September nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Temperatur der Innenraumluft wurde nach Gl. (6.3) berechnet.

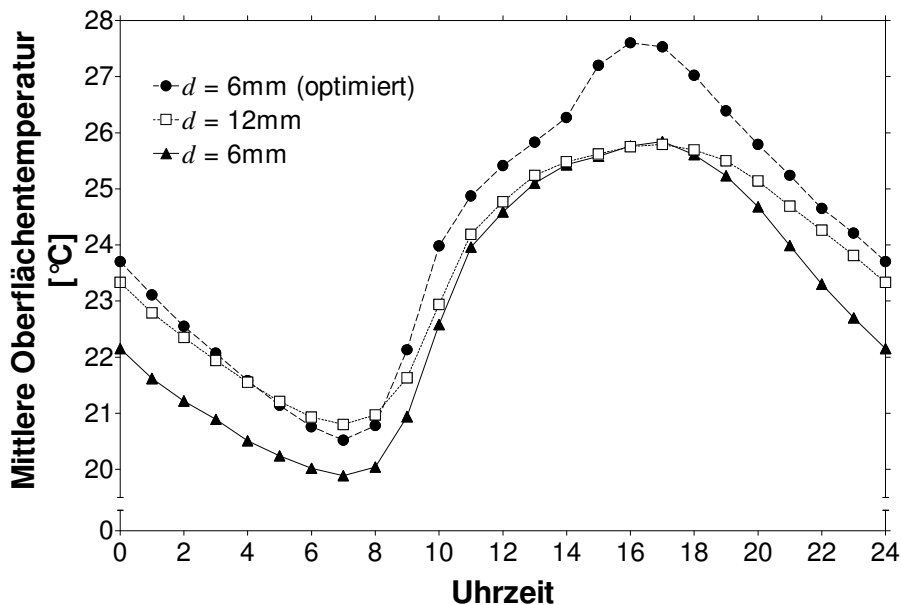


Abbildung 6.31: Berechneter Tagesverlauf der mittleren raumseitigen Oberflächentemperaturen für PCM-Tageslichtelemente mit S27 in Südorientierung bei unterschiedlichen Dicken  $d$  der PCM-Schicht und für das optimierte Tageslichtelement. Die Werte stellen stündliche Mittelwerte für den Zeitraum von Juni bis September nach Testreferenzjahr Würzburg dar. Die Temperatur der Innenraumluft wurde nach Gl. (6.3) berechnet.

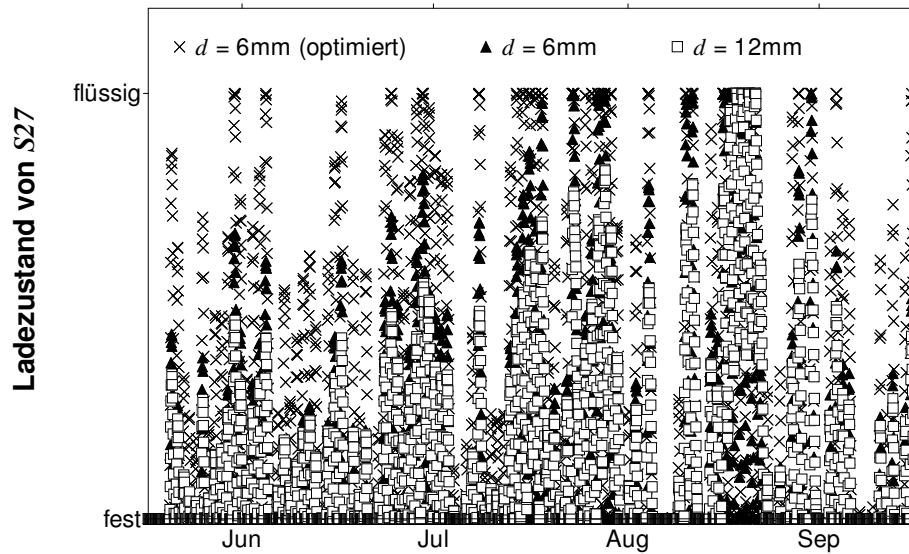


Abbildung 6.32: Vergleich des berechneten Ladezustands von S27 im *PCM*-Tageslichtelement für unterschiedliche Dicken  $d$  der *PCM*-Schicht und für das optimierte Element bei Südorientierung nach Testreferenzjahr Würzburg. Die Temperatur der Innenraumlufte wurde nach Gl. (6.3) berechnet.

#### 6.4.4 Optisches Erscheinungsbild der *PCMs*

Neben den energetischen Effekten und Behaglichkeitsbetrachtungen ist bei Tageslichtelementen natürlich auch der visuelle Eindruck von Bedeutung. Im Rahmen eines vom *BMWA* geförderten Leitprojektes [BMWA '99] wurden an der TU-München Untersuchungen zum optischen Erscheinungsbild der unterschiedlichen *PCMs* durchgeführt. Hierzu wurden mit den *PCMs* S27, L30 und RT26<sup>1</sup> befüllte Stegdoppelplatten hinter einer Wärmeschutzverglasung als Oberlichter in einen Modellraum eingebracht. Eine Kamera mit Zeitauslöser hielt den Aufschmelz- und Erstarrungsvorgang der Materialien im Minutentakt fest. Aufgrund der geringen thermischen Masse des Modellraums und des Untersuchungszeitraums von Mai bis Juni 2002 wurden die *PCMs* tagsüber komplett flüssig.

Prinzipiell tritt bei allen Latentwärmespeichermaterialien durch den Phasenübergang fest-flüssig und den damit verbundenen Wechsel zwischen streuendem und nicht-streuendem Zustand eine starke Änderung des optischen Eindrucks auf. Im festen Zustand streut das *PCM* nahezu diffus und es ist kein Sichtkontakt durch das Material möglich. Im flüssigen Zustand wird das *PCM* transparent und es bleibt der Sichtkontakt zur Außenwelt erhalten, sofern der Behälter dies zulässt. In diesem Phasen-zustand kann allerdings auch direkte Blendung auftreten.

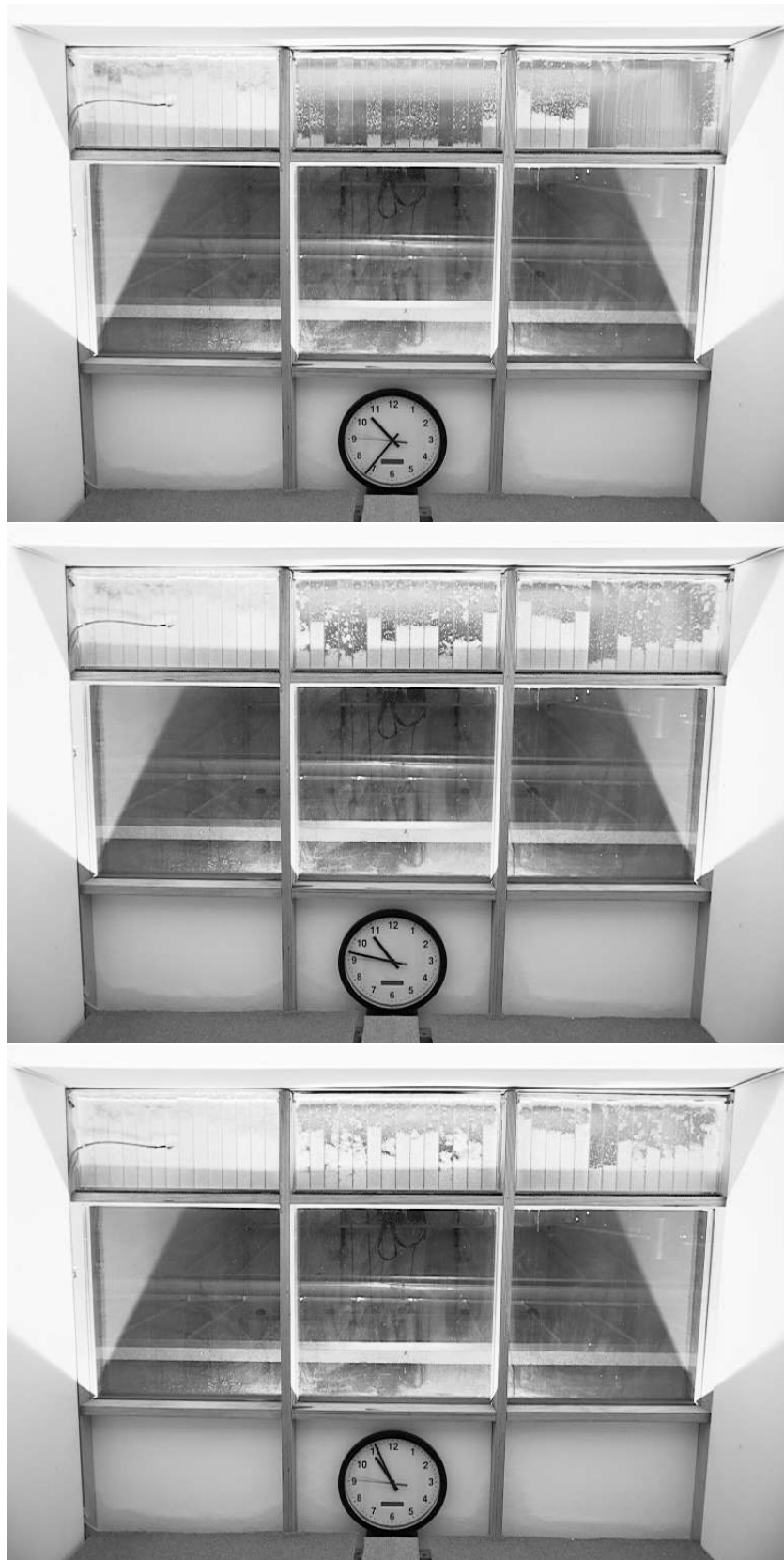
In Abschnitt 6.1.1 wurde ja bereits das unterschiedliche Aufschmelzverhalten der beiden Materialgruppen Paraffine und Salzhydrate diskutiert. Dies korrespondiert direkt mit dem optischen Erscheinungsbild der *PCMs*. Bei den Paraffinen entsteht eine Schmelzfront, die sich von oben nach unten durch das Material zieht. Es bilden sich somit zwei Bereiche mit stark unterschiedlichem optischem Eindruck. Bei den

<sup>1</sup> Das RT25 ist mittlerweile nicht mehr im Produktprogramm der Rubitherm GmbH. Die optischen Eigenschaften des RT26 sind aber nahezu identisch, so dass dieses Material für die Versuche herangezogen wurde

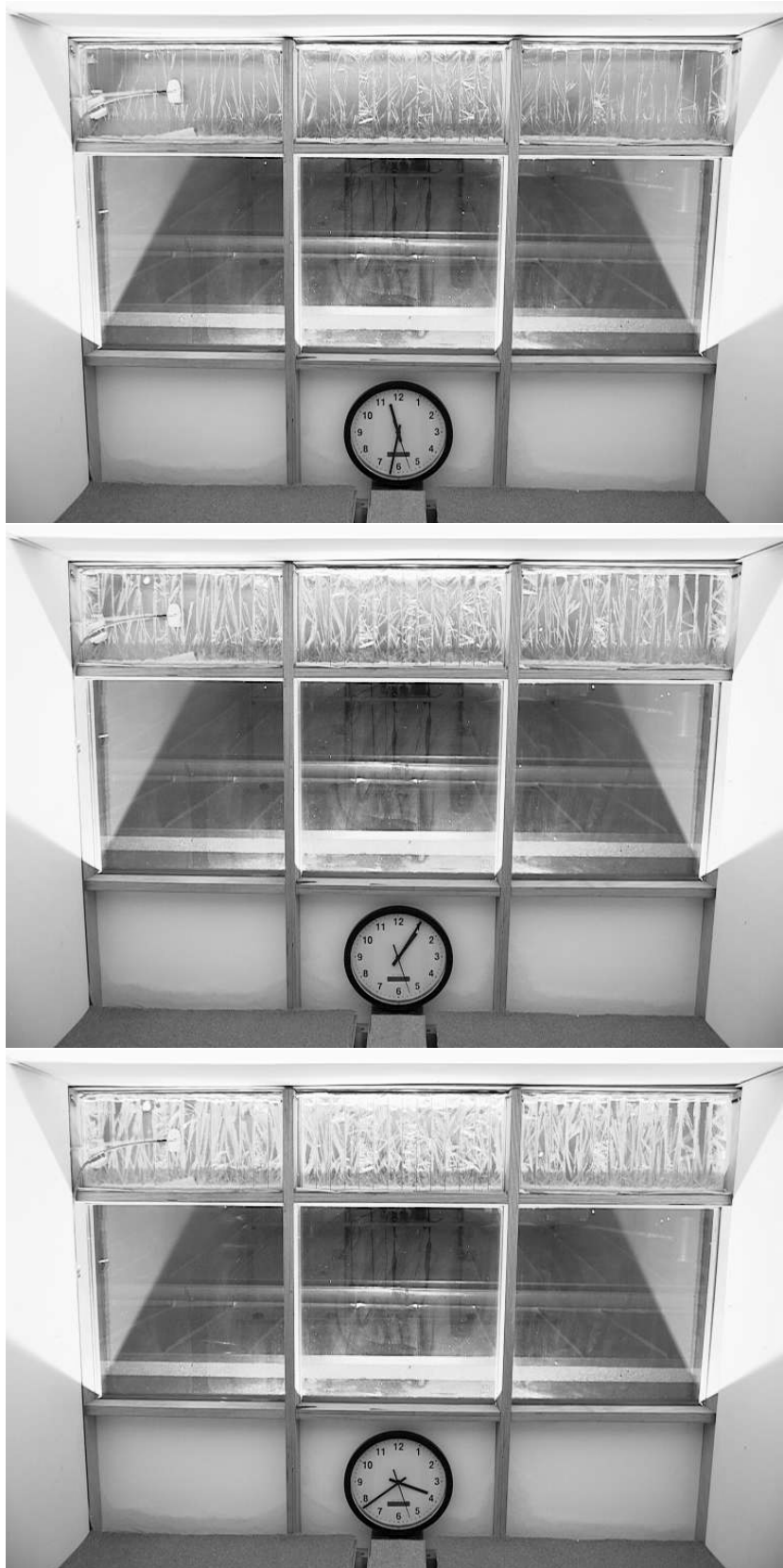
Salzhydraten verläuft die Schmelzfront eher vertikal, so dass der visuelle Gesamteindruck des Systems homogener ist und erst im nahezu komplett aufgeschmolzenen Zustand transparent wird.

Deutlich inhomogener verhält sich der optische Eindruck der Materialien während des Erstarrens. Beim *RT26* bilden sich an den kältesten Stellen (in der Regel sind dies die Behälterwandungen) kleine Bereiche aus festem Material, die dann in Form von „Flocken“ nach unten absinken und dort zusammenbacken (s. Abbildung 6.33). Das feste Material wächst hierdurch reziprok zur Phasenfront des Schmelzprozesses von unten nach oben. Bei den Salzhydraten entstehen aus den Kristallisationskeimen nadelförmige Kristalle, die parallel zu den Wandungen immer weiter wachsen und den Behälter schließlich vollständig durchziehen (s. Abbildung 6.34).

Da dieses stark inhomogene Verhalten bei Tageslichtelementen in der Regel nicht erwünscht ist, sind kaschierende Maßnahmen wohl empfehlenswert. Hierfür kämen zum Beispiel lichtstreuende Siebdrucke auf der Wärmeschutzverglasung oder dem *PCM*-Behälter in Betracht. Werden solche Schichten auf der raumseitigen Oberfläche des *PCM*-Behälters angebracht, so erhöht dies durch Rückstreuungseffekte auch die Absorption in der *PCM*-Schicht. Die optische Kaschierung würde somit gleichzeitig als Optimierungsmaßnahme dienen.



*Abbildung 6.33: Optisches Erscheinungsbild eines PCM-Tageslichtelementes mit RT26 im Oberlichtbereich. Beim Erstarrungsprozess des RT26 entsteht festes Material in Form kleiner „Flocken“. Diese sinken in Richtung Behälterboden ab und bilden durch Zusammenbacken den von unten nach oben wachsenden Festkörper (Bildreihenfolge von oben nach unten).*



*Abbildung 6.34: Optisches Erscheinungsbild eines PCM-Tageslichtelementes mit S27 im Oberlichtbereich. Die nadelförmigen Kristalle des S27 breiten sich beim Erstarrungsprozess langsam im Behälter aus bis sie diesen vollständig durchziehen (Bildreihenfolge von oben nach unten).*

## 6.5 Abschließende Bewertung der *PCM*-Tageslichtelemente

Anhand der durchgeführten Messungen und Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Integration dünner *PCM*-Schichten in eine *WSV* positive Effekte bewirkt, sowohl das energetische Verhalten betreffend, als auch seitens der thermischen Behaglichkeit.

Im Winter werden die Wärmeverluste durch ein System in Südorientierung bei einer 12 mm starken *PCM*-Schicht um rund 30% im Vergleich zur reinen *WSV* reduziert. Die solaren Wärmegewinne werden tagsüber auf etwa die Hälfte reduziert und durch den Speichereffekt im *PCM* teilweise in die Abend- und Nachtstunden verschoben. Dies wirkt sich vor allem in Systemnähe positiv auf die thermische Behaglichkeit aus. In Räumen, bei denen die solaren Energieeinträge tagsüber nicht anderweitig gespeichert werden können, z.B. in sehr gut gedämmten Gebäuden ohne große thermische Speichermassen, bewirkt diese zeitliche Verschiebung zudem eine bessere Nutzung der Wärmegewinne. Vor allem während der Übergangszeit könnten sich in solchen Gebäuden durch den Einsatz von *PCM*-Tageslichtelementen Überhitzungsprobleme entschärfen lassen.

Im Sommer ist die Wirkungsweise der *PCM*-Systeme ähnlich, d.h. auch hier werden die solaren Wärmegewinne tagsüber reduziert und teilweise in die Abend- und Nachtstunden verschoben. Einer Überhitzung der Räume kann hierdurch entgegen gewirkt werden, da am Tag geringere Kühllasten auftreten und die abends auftretenden höheren Wärmeeinträge durch Lüftung abgeführt werden können. Verwendet man niedrigschmelzende Latentwärmespeichermaterialien mit Phasenumwandlungstemperaturen unter 30°C, so lassen sich die Systemtemperaturen bei solarer Einstrahlung unter denen einer *WSV* halten. Lediglich in den Abendstunden können die höheren Oberflächentemperaturen der *PCM*-Systeme die thermische Behaglichkeit nachteilig beeinflussen.





## 7 Ausblick

Haben die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ein prinzipiell positives Systemverhalten der *PCM*-Tageslichtelemente ergeben, so sind einige Punkte noch verbesserungswürdig.

Optimierungspotenzial besteht in der Ausnutzung der *PCM*-Speicherschicht. Bei den untersuchten Systemen schmelzen die Latentwärmespeichermaterialien an sonnigen Wintertagen selten komplett auf, so dass immer nur ein Teil des Materials thermisch genutzt wird. Auch eine Verringerung der Schichtdicke des *PCM* ändert daran kaum etwas. Um eine bessere Ausnutzung der Speicherfähigkeit des *PCM* zu erreichen sind also Maßnahmen zur Steigerung der in die Speicherschicht eingekoppelten Energie notwendig. Dies kann entweder durch Erhöhung des Absorptionsgrades im *PCM* selbst geschehen, z.B. durch Zugabe absorbierender Materialien (Ruß, SiC, etc.), oder durch absorbierende Schichten auf dem Behältnis. Ein elegantes Beispiel für die erste Methode stellen thermochrome Pigmente dar. Diese Materialien sind im kalten Zustand farbig, verlieren bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur jedoch ihre Farbe und werden farblos bzw. weiß [Joa '03]. Diese Änderung der Farbe von farbig nach farblos geht auch mit einer Reduktion des Absorptionsgrades einher. Stimmt man die Umwandlungstemperatur der thermochromen Pigmente auf die Schmelztemperatur des *PCM* ab und mischt die beiden Materialien, so erhält man eine Erhöhung der Absorptionseigenschaften wenn sich das *PCM* im festen Zustand befindet. Wird das *PCM* flüssig, wechseln auch die thermochromen Pigmente in den farblosen Zustand. Der Absorptionsgrad sinkt und die weitere Energieeinkopplung in das Gemisch wird reduziert. Auf diese Weise kann zusätzlich zur besseren Ausnutzung der Speicherkapazität des *PCM* einer Überhitzung der Systeme, z.B. im Sommer, entgegengewirkt werden.

Eine Kaschierung des stark inhomogenen optischen Erscheinungsbildes der Latentwärmespeichermaterialien durch eine streuende Schicht ist empfehlenswert. Idealerweise erfolgt die Integration dieser streuenden Schicht in die raumseitige Oberfläche des *PCM*-Behälters. Infolge der erhöhten Rückstreuung und einer damit verbundenen Zunahme der Absorption in der *PCM*-Schicht würde dies die Funktionen Kaschierung und Optimierung vereinigen.

Problematisch ist im Moment noch die Verkapselung der *PCMs*, speziell was die Dichtigkeit der Behälter angeht. Obwohl die Funktionsmuster oben offen waren, der Druck infolge Volumenänderung beim Phasenübergang der *PCMs* sich also ausgleichen konnte, zeigten sich vor allem bei Verwendung von Salzhydraten an den Klebestellen der Stegdoppelplatten innerhalb kürzester Zeit Rissbildungen. Bei den Paraffinen trat dieses Problem deutlich seltener auf. Dies liegt wohl am Erstarrungsprozess der Materialien. Die Paraffine erstarren in Form von „Flocken“ und verdichten sich dann als Schüttung. Dies führt zu relativ geringen Kräften auf den Behälter. Dagegen stellt das Kristallwachstum der Salzhydrate deutlich größere mechanische Anforderungen an die Behälterwandungen. Insbesondere bei größeren Abmessungen, wie sie in der Praxis Verwendung finden sollen, unterstützt die Gewichtskraft der *PCMs* die Rissbildung. Ab Höhen von ca. 1 m war die Verkapselung der Salzhydrate trotz aufwendiger Maßnahmen schwierig und führte immer wieder zu Leckagen. Verschließt man auch noch das obere Ende der Stegdoppelplatten, wie es für den Einsatz in der Praxis nötig ist, so wird dieses Problem aufgrund der zusätzlich auftretenden Druckschwankungen durch die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung weiter verschärft.

Eine mögliche Alternative zum relativ harten und spröden Plexiglas<sup>®</sup> bieten flexiblere Kunststoffe wie z.B. Polycarbonat. Dieses Material ist im Vergleich zu Plexiglas<sup>®</sup> zwar weniger UV-stabil, dafür jedoch schlagzäher und elastischer. Auch hier zeigten sich in ersten Tests Undichtigkeiten bei Verwendung von Salzhydraten als *PCMs*. Hauptproblem sind die Verschlussstellen der oben und unten offenen Stegdoppelplatten. Diese wurden in den Versuchen mit einer Kunststoffleiste und Spezialkleber verklebt. Positive Erfahrungen beim auslaufsicheren Verschließen von *PCMs* in schmalen Kunststofflamellen wurden in [Merk '03] gesammelt. Dort wurden die Lamellenenden verschweißt. Bei Verwendung eines flexiblen Kunststoffes wie Polycarbonat ließen sich auf diese Weise dichte Abschlüsse erreichen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die sehr viel breiteren Stegdoppelplatten ist prinzipiell denkbar und sollte versucht werden. Die für Polycarbonat schädliche UV-Strahlung könnte durch Verwendung entsprechender Beschichtungen in der *WSV* abgeblockt werden.

Von den möglichen *PCMs* stellen Paraffine neben ihrem behälterfreundlichen Erstarrungsverhalten auch aufgrund ihrer chemischen Reaktionsträgheit vielversprechende Kandidaten dar. Da sie nicht mit Feuchtigkeit reagieren, müssen bei der Verkapselung dieser Materialien keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, was die Dampfdichtigkeit des Behälters angeht. Bei den hygroskopisch wirkenden Salzhydraten können bereits geringe Mengen an Feuchtigkeit ihre Funktionsweise beeinträchtigen. Es gibt noch keine Erfahrungen mit der Langzeitstabilität von Salzhydraten in dünnwandigen Kunststoff-Behältern, wie sie für die *PCM*-Tageslichtelemente eingesetzt werden sollen. Evtl. könnten wasserdampfundurchlässige Beschichtungen ähnlich denen in PET-Flaschen eingesetzt werden. Ein großer Vorteil der Salzhydrate ist ihre größere volumetrische Speicherdichte und vor allem ihr höherer solarer Absorptionsgrad.

So vorteilhaft der Einsatz von *PCM*-Tageslichtelementen anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Betrachtungen auch wäre, müssen für ihren Einsatz noch einige technische Aufgaben gelöst werden. Ein erster Schritt in diese Richtung wird im Rahmen eines vom *BMWA* geförderten Leitprojektes gemacht [BMWA '99], bei dem *PCM*-Tageslichtelemente im Rahmen eines Demonstrationsobjektes realisiert und bezüglich ihres Langzeitverhaltens untersucht werden sollen.

# Anhang A Verzeichnis der verwendeten Symbole

## Formelzeichen:

$A$	Absorptionskoeffizient [1/m]
$\vec{B}$	Magnetische Induktion
<i>BMWA</i>	Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit
$c_p$	spezifische Wärmekapazität [J/(gK)]
$d$	Dicke, Durchmesser [m]
$\vec{D}$	Dielektrische Verschiebung
$E$	Extinktionskoeffizient [1/m]
$\vec{E}$	Elektrisches Feld
$g$	Anisotropiefaktor
$H$	Schmelzenthalpie [J/g]
$\vec{H}$	Magnetfeld
$I$	spektrale Intensität [W/(m <sup>3</sup> sr)]
$I_{\text{Sonne}}$	spektrale Intensität der Solarstrahlung am Erdboden [W/m <sup>3</sup> ]
$J$	Quellterm [W/(m <sup>3</sup> sr)]
$k$	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $n + ik$
$l$	Wärmeleitfähigkeit [W/(mK)]
<i>L30</i>	Bezeichnung des <i>PCM</i> aus LiNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O plus Keimbildner
<i>MDSC</i>	Thermische dynamische Differenzkalorimetrie (MDSC = <u>m</u> odulated <u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry)
$n$	Realteil des komplexen Brechungsindex $n + ik$
$p$	Phasenfunktion
<i>PCM</i>	Latentwärmespeichermaterial (PCM = <u>p</u> hase <u>c</u> hange <u>m</u> aterial)
$r$	Oberflächenreflexionsgrad
<i>RT25</i>	Firmenbezeichnung des Paraffins von Rubitherm
$R$	Reflexionsgrad
$s$	Weglänge [m]
$S$	Streukoeffizient [1/m]
<i>SDP</i>	Stegdoppelplatte
<i>STG</i>	Strahlungstransportgleichung
<i>S27</i>	Firmenbezeichnung des CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O von Cristopia
$t$	Innerer Transmissionsgrad
$T$	Transmissionsgrad, Temperatur [°C]
$U$	Wärmedurchgangskoeffizient [W/(m <sup>2</sup> K)]
<i>WSV</i>	Wärmeschutzverglasung

**Griechische Formelzeichen:**

$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	Optische Tiefe
$\tau_0$	Optische Dicke
$\omega$	Albedo
$\Omega$	Raumwinkel [sr]

**Indizes:**

$\perp$	senkrecht
	parallel
$\ddot{a}q$	äquivalent
$b$	schwarzer Strahler
$d$	diffus
$g$	gerichtet
$l$	im flüssigen Zustand (liquid)
$m$	beim Aufschmelzen (melting)
<i>Netto</i>	Wärmeströme vom Raum nach außen und innen
$nh$	normal-hemisphärisch
$s$	im festen Zustand / beim Erstarren (solid / solidification)
<i>sol</i>	im solaren Spektralbereich (Mittelung nach DIN EN 410)
<i>Verlust</i>	nur Wärmeströme vom Raum nach außen
$vis$	im sichtbaren Spektralbereich (Mittelung nach DIN EN 410)

## Anhang B Materialdaten der *PCMs*

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialdaten wurden am ZAE Bayern gemessen. Schmelztemperatur  $T_m$ , Breite des Schmelzbereichs und Unterkühlung wurden aus Temperaturrampenexperimenten im Wasserbad ermittelt. Die Schmelzenthalpie  $H$  und die Wärmekapazität  $c_p$  wurden mittels thermischer dynamischer Differenzkalorimetrie (*MDSC*) [Wund '66], die Wärmeleitfähigkeit  $l$  mit der dynamischen Hitzdraht-Methode [Ebert '95] bestimmt. Die Dichte im flüssigen Zustand  $\rho_l$  wurde mit einem Pyknometer gemessen, die Dichte im festen Zustand  $\rho_s$  wurde über das Verhältnis von Masse zu Volumen bestimmt. Der Realteil des Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich  $n_{vis,l}$  wurde mit einem Refraktometer anhand des Grenzwinkels für Totalreflexion ermittelt. Die Werte der normalhemisphärischen Transmissionsgrade im sichtbaren und solaren Spektralbereich entstammen Messungen an einem Spektrophotometer mit integrierender Kugel [Ulbr '00]. Im flüssigen Zustand befanden sich die Proben in Glasküvetten mit Wandstärken von 1 mm; die Probendicke der *PCMs* betrug 5 mm. Im festen Zustand befanden sich die Proben in PMMA-Küvetten mit Wandstärken von 1,6 mm; die Probendicke der *PCMs* betrug 1 cm. Um Inhomogenitäten der Kristallstruktur zu berücksichtigen, wurden die Transmissionsgrade im festen Zustand über mehrere Messungen gemittelt.

	<i>RT25</i>	<i>S27</i>	<i>L30</i>
Schmelztemperatur $T_m$ [°C]	25 ± 0,5	27 ± 0,5	30 ± 0,5
Breite des Schmelzbereichs [K]	2,0 ± 0,5	1,0 ± 0,5	1,0 ± 0,5
Unterkühlung [K]	keine	2-3	4-8
Schmelzenthalpie $H$ [J/g]	147 ± 15	190 ± 19	270 ± 27
Wärmeleitfähigkeit fest $l_s$ [W/(mK)]	0,19 ± 0,01	0,79 ± 0,04	1,02 ± 0,05
Wärmeleitfähigkeit flüssig $l_l$ [W/(mK)]	0,17 ± 0,01	0,48 ± 0,03	0,56 ± 0,03
Wärmekapazität fest $c_{p,s}$ [J/(gK)]	2,90 ± 0,15	1,50 ± 0,08	1,23 ± 0,06
Wärmekapazität flüssig $c_{p,l}$ [J/(gK)]	2,11 ± 0,11	2,22 ± 0,11	1,79 ± 0,09
Dichte fest $\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	804 ± 80	1700 ± 170	1556 ± 156
Dichte flüssig $\rho_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	763 ± 40	1530 ± 80	1400 ± 70
Realteil Brechungsindex im Sichtbaren flüssig $n_{vis,l}$	1,434 ± 0,001	1,472 ± 0,001	1,429 ± 0,001
Normalhemisphärischer Transmissionsgrad im Sichtbaren fest $T_{nh,vis,s}$ ( $d_{PCM}=1\text{cm}$ )	0,48 ± 0,10	0,46 ± 0,10	0,51 ± 0,10
Normalhemisphärischer Transmissionsgrad im Sichtbaren flüssig $T_{nh,vis,l}$ ( $d_{PCM}=5\text{mm}$ )	0,92 ± 0,02	0,91 ± 0,02	0,90 ± 0,02
Normalhemisphärischer Transmissionsgrad im Solaren fest $T_{nh,sol,s}$ ( $d_{PCM}=1\text{cm}$ )	0,41 ± 0,10	0,36 ± 0,10	0,41 ± 0,10
Normalhemisphärischer Transmissionsgrad im Solaren flüssig $T_{nh,sol,l}$ ( $d_{PCM}=5\text{mm}$ )	0,85 ± 0,02	0,79 ± 0,02	0,78 ± 0,02



# Anhang C Strahlungstransport in einem 3-Schicht-System

## Nichtstreuende Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien wurden anhand eines 3-Schicht-Aufbaus untersucht wie er in Abbildung C.1 dargestellt ist.

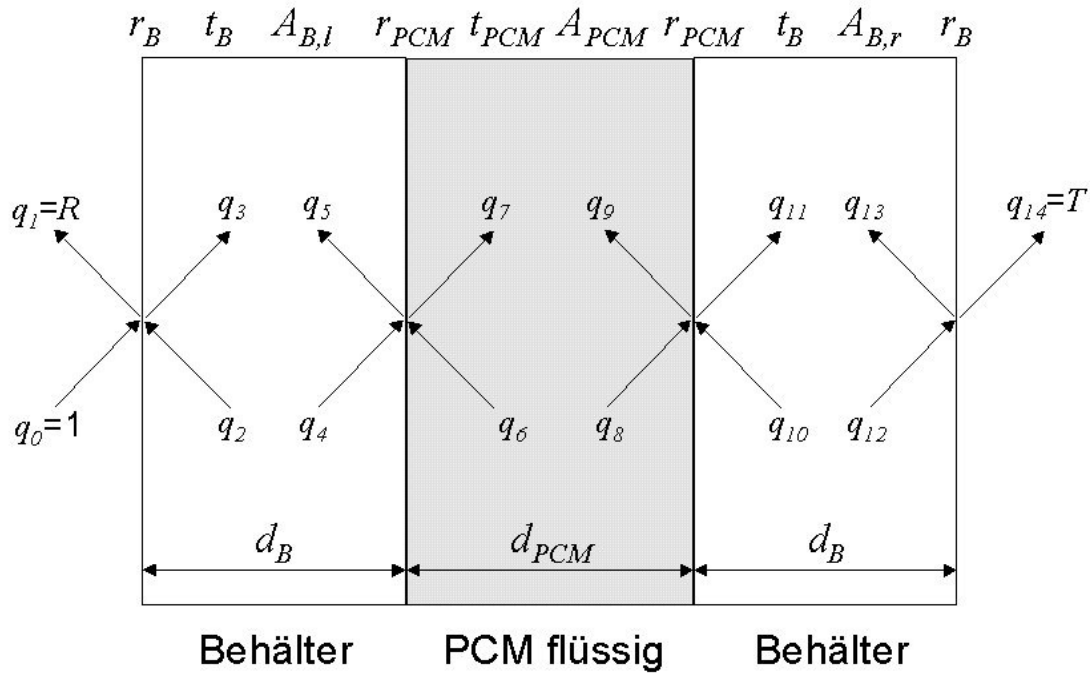


Abbildung C.1: 3-Schicht-Aufbau zur Berechnung von  $T$  und  $R$  nichtstreuender homogener Materialien unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen.

Die Reflexionsgrade der Grenzschichten  $r$  ergeben sich aus den Brechungsindizes der Materialien für beliebige Einfallswinkel anhand der Gl. (3.3)-(3.5). Die inneren Transmissionsgrade  $t$  berechnen sich aus den Gl. (3.5) und (3.6). Die Methode der Nettostrahlung [Sieg '91] betrachtet die Strahlungsflüsse an den Grenzflächen der Materialien. Aus Gründen der Energieerhaltung muss sich der von einer Grenzfläche ausgehende Strahlungsfluss aus dem reflektierten Anteil des gleichseitig einfallenden Strahlungsflusses und dem durch die Grenzschicht transmittierten Strahlungsfluss zusammensetzen. Dies führt auf folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 R &= r_B + (1 - r_B) \cdot q_2 & q_3 &= r_B \cdot q_2 + (1 - r_B) \\
 q_5 &= r_{PCM} \cdot q_4 + (1 - r_{PCM}) \cdot q_6 & q_7 &= r_{PCM} \cdot q_6 + (1 - r_{PCM}) \cdot q_4 \\
 q_9 &= r_{PCM} \cdot q_8 + (1 - r_{PCM}) \cdot q_{10} & q_{11} &= r_{PCM} \cdot q_{10} + (1 - r_{PCM}) \cdot q_8 \\
 q_{13} &= r_B \cdot q_{12} & T &= (1 - r_B) \cdot q_{12} \\
 q_2 &= t_B \cdot q_5 & q_4 &= t_B \cdot q_3 \\
 q_6 &= t_{PCM} \cdot q_9 & q_8 &= t_{PCM} \cdot q_7 \\
 q_{10} &= t_B \cdot q_{13} & q_{12} &= t_B \cdot q_{11} \cdot
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

Für den Transmissionsgrad  $T$  und den Reflexionsgrad  $R$  ergibt sich damit:

$$T = \frac{(1-r_B)^2 \cdot (1-r_{PCM})^2 \cdot t_B^2 \cdot t_{PCM}}{(r_{PCM} + U - 2 \cdot r_B \cdot V)^2 \cdot t_{PCM}^2 - (r_B \cdot V - 1)^2}, \quad (C.2)$$

$$R = \frac{r_B \cdot [X \cdot V - Y \cdot V^2 - 1] + \{W - [r_B \cdot X - 1] \cdot Z \cdot V + r_B \cdot t_B^4 \cdot Y \cdot Z^2\} - V}{(r_{PCM} + U - 2 \cdot r_B \cdot V)^2 \cdot t_{PCM}^2 - (r_B \cdot V - 1)^2}, \quad (C.3)$$

mit  $U = r_B \cdot t_B^2$ ,  $V = r_{PCM} \cdot t_B^2$ ,  $W = r_B \cdot r_{PCM}^2$ ,  $X = 2 + r_B$ ,  $Y = 2 \cdot r_B - 1$  und  $Z = 2 \cdot r_{PCM} - 1$ .

Die Absorption  $A$  in den einzelnen Schichten berechnet sich nach:

$$A_{B,l} = (1-t_B) \cdot (q_3 + q_5) \quad (C.4)$$

$$= \frac{(1-t_B) \cdot (1-r_B) \cdot \left[ \left( 1 + \frac{V}{t_B} \right) \cdot (r_B \cdot V - 1) - (r_{PCM} + t_B \cdot Z) \cdot (U \cdot Z - r_{PCM}) \cdot t_{PCM}^2 \right]}{(r_{PCM} - U \cdot Z)^2 \cdot t_{PCM}^2 - (r_B \cdot V - 1)^2},$$

$$A_{PCM} = (1-t_{PCM}) \cdot (q_7 + q_9) \\ = \frac{(1-r_B) \cdot (1-r_{PCM}) \cdot (1-t_{PCM}) \cdot t_B}{1 - r_{PCM} \cdot t_{PCM} + U \cdot [r_{PCM} \cdot (2 \cdot t_{PCM} - 1) - t_{PCM}]}, \quad (C.5)$$

$$A_{B,r} = (1-t_B) \cdot (q_{11} + q_{13}) \\ = \frac{(1-r_B) \cdot (1-t_B) \cdot (1-r_{PCM})^2 \cdot (1+r_B \cdot t_B) \cdot t_B \cdot t_{PCM}}{(1-r_B \cdot V)^2 - (r_{PCM} - U \cdot Z)^2 \cdot t_{PCM}^2}. \quad (C.6)$$



## Streuende Materialien

Die verwendete Geometrie zur Untersuchung der streuenden *PCMs* ist in Abbildung C.2 dargestellt.

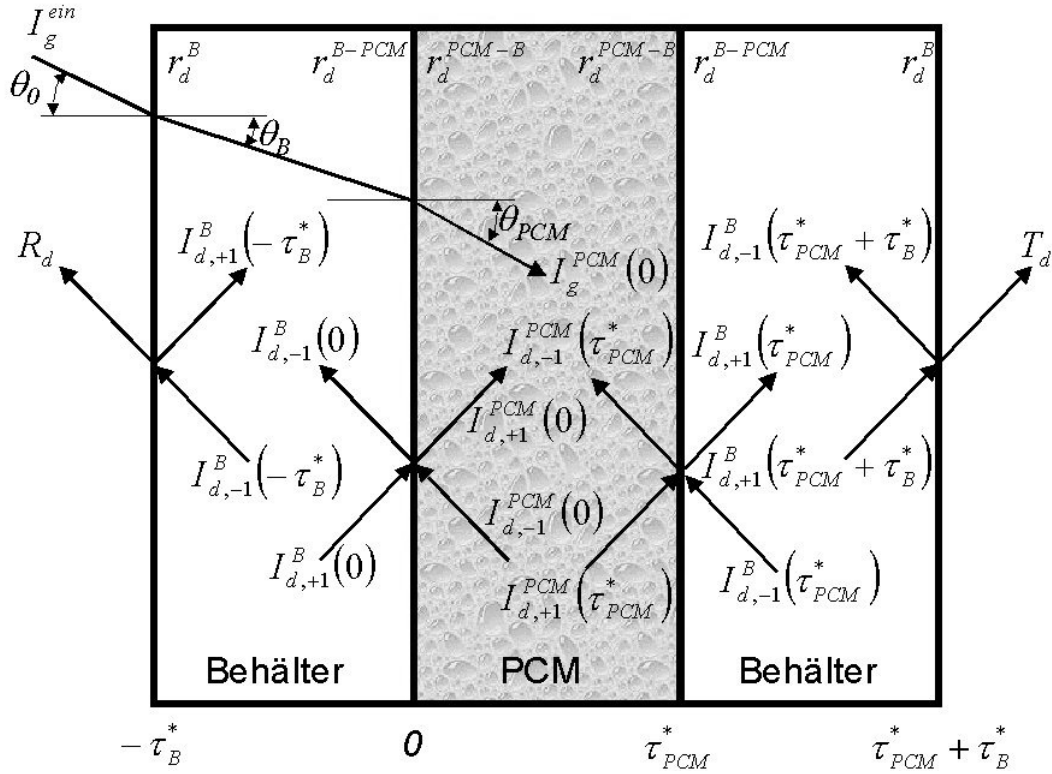


Abbildung C.2: 3-Schicht-Aufbau zur Berechnung von  $T$  und  $R$  für streuende homogene Materialien unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen.

Transmissionsgrad  $T_g$ , Reflexionsgrad  $R_g$  und die Absorption in den einzelnen Schichten  $A_g^{B,l}$ ,  $A_g^{B,r}$  und  $A_g^{PCM}$  für den gerichteten Anteil der Strahlung  $I_g$  lassen sich aus obigen Gleichungen (C.1) bis (C.6) für nichtstreuende Materialien berechnen, indem bei der inneren Transmission  $t$  der Absorptionskoeffizient  $A$  jeweils durch den Extinktionskoeffizienten  $E$  ersetzt wird (s. Gl. (3.5) und (3.6)).

Für das diffuse Strahlungsfeld  $I_d^l$  in jeder einzelnen Schicht  $l$  gilt die Strahlungstransportgleichung (3.14):

$$\mu_i^l \cdot \frac{dI_d^l(\tau_i^*, \mu_i^l)}{d\tau_i^*} = -I_d^l(\tau_i^*, \mu_i^l) + \frac{\omega_i^*}{2} \cdot \sum_{j=1}^1 a_j \cdot I_d^l(\tau_i^*, \mu_j^l) + \frac{\omega_i^* \cdot I_g^l(l_0)}{4} \cdot e^{-\tau_i^*/\mu_i^l} \quad (C.7)$$

Dabei ist  $I_g^l(l_0)$  die Intensität der gerichteten Strahlung in der jeweiligen Schicht  $l$  am Ort  $l_0$  mit:

$$l_0 = \begin{cases} -\tau_B^* & \text{im linken Behälter (B,l)} \\ 0 & \text{im PCM} \\ \tau_{PCM}^* + \tau_B^* & \text{im rechten Behälter (B,r)} \end{cases} \quad (C.8)$$

$\tau^*$  nimmt jeweils Werte zwischen 0 und der maximalen optischen Dicke der entsprechenden Schicht an ( $\tau_B^*$  bzw.  $\tau_{PCM}^*$ ). Im nichtstreuenden Material des Behälters gilt  $\omega_l^* = \omega_B^* = 0$ . Dennoch bildet sich in den Schichten des Behälters durch Rückstreuung und Mehrfachreflexionen ein diffuses Strahlungsfeld aus. Eine Lösung von Gl. (C.7) für  $I_d^{PCM}$  stellen die Gl. (3.16) und (3.17) dar. Die Intensitäten in den einzelnen Schichten sind dabei über die Randbedingungen verknüpft:

$$R_d = (1 - r_d^B) \cdot I_{d,-1}^B(-\tau_B^*), \quad (C.9)$$

$$I_{d,+1}^B(-\tau_B^*) = r_d^B \cdot I_{d,-1}^B(-\tau_B^*), \quad (C.10)$$

$$I_{d,-1}^B(0) = r_d^{B-PCM} \cdot I_{d,+1}^B(0) + (1 - r_d^{PCM-B}) \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0), \quad (C.11)$$

$$I_{d,+1}^{PCM}(0) = r_d^{PCM-B} \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0) + (1 - r_d^{B-PCM}) \cdot I_{d,+1}^B(0), \quad (C.12)$$

$$I_{d,-1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*) = r_d^{PCM-B} \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*) + (1 - r_d^{B-PCM}) \cdot I_{d,-1}^B(\tau_{PCM}^*), \quad (C.13)$$

$$I_{d,+1}^B(\tau_{PCM}^*) = r_d^{B-PCM} \cdot I_{d,-1}^B(\tau_{PCM}^*) + (1 - r_d^{PCM-B}) \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*), \quad (C.14)$$

$$I_{d,-1}^B(\tau_{PCM}^* + \tau_B^*) = r_d^B \cdot I_{d,+1}^B(\tau_{PCM}^* + \tau_B^*), \quad (C.15)$$

$$T_d = (1 - r_d^B) \cdot I_{d,+1}^B(\tau_{PCM}^* + \tau_B^*). \quad (C.16)$$

Die Oberflächenreflexionsgrade für diffuse Strahlung  $r_d$  berechnen sich nach Gl. (3.20). Für Einfallswinkel, die über dem Grenzwinkel für Totalreflexion liegen, gilt  $r(\mu) = 1$ .  $r_d$  hängt im allgemeinen von der Einfallsrichtung ab. Der Index  $B-PCM$  bezeichnet Strahlung, die vom Behälter auf die Grenzfläche Behälter/PCM einfällt; der Index  $PCM-B$  Strahlung, die vom PCM auf die Grenzfläche PCM/Behälter trifft.

Zur Bestimmung der Konstanten  $\alpha_{PCM}$  und  $\beta_{PCM}$  des diffusen Strahlungsfeldes  $I_d^{PCM}$  (s. Gl. (3.16)) wird durch Umformung der Gl. (C.9)-(C.16) ein effektiver Reflexionsgrad der PCM-Schicht eingeführt, der die Mehrfachreflexionen im Behälter berücksichtigt:

$$r_{d,eff}^{PCM} = r_d^{PCM-B} + \frac{t_B^2 \cdot r_d^B \cdot (1 - r_d^{B-PCM}) \cdot (1 - r_d^{PCM-B})}{1 - t_B^2 \cdot r_d^B \cdot r_d^{B-PCM}}. \quad (C.17)$$

Mit diesem lassen sich die Gl. (C.12) und (C.13) vereinfachen:

$$I_{d,+1}^{PCM}(0) = r_{eff}^{PCM} \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0), \quad (C.18)$$

$$I_{d,-1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*) = r_{eff}^{PCM} \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*), \quad (C.19)$$

Setzt man nun die Gl. (3.16) und (3.17) ein, so lassen sich  $\alpha_{PCM}$  und  $\beta_{PCM}$  und damit  $I_d^{PCM}$  bestimmen:

$$\alpha_{PCM} = \frac{L_1 \cdot L_3 \cdot e^{k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*} - L_2 \cdot L_4 \cdot e^{-\tau_{PCM}^* / \mu_{PCM}}}{L_1^2 \cdot e^{k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*} - L_2^2 \cdot e^{-k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*}}, \quad (C.20)$$

$$\beta_{PCM} = \frac{L_1 \cdot L_4 \cdot e^{-\tau_{PCM}^*/\mu_{PCM}} - L_2 \cdot L_3 \cdot e^{-k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*}}{L_1^2 \cdot e^{k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*} - L_2^2 \cdot e^{-k_{PCM} \cdot \tau_{PCM}^*}}, \quad (C.21)$$

mit

$$L_1 = 1 - \frac{2}{3} \cdot k_{PCM} - r_{eff}^{PCM} \cdot \left(1 + \frac{2}{3} \cdot k_{PCM}\right), \quad (C.22)$$

$$L_2 = 1 + \frac{2}{3} \cdot k_{PCM} - r_{eff}^{PCM} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot k_{PCM}\right), \quad (C.23)$$

$$L_3 = \frac{r_{eff}^{PCM}}{1 + \frac{2}{3} \cdot \mu_{PCM}} - \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \cdot \mu_{PCM}}, \quad (C.24)$$

$$L_4 = \frac{r_{eff}^{PCM}}{1 - \frac{2}{3} \cdot \mu_{PCM}} - \frac{1}{1 + \frac{2}{3} \cdot \mu_{PCM}}. \quad (C.25)$$

Der diffuse Transmissions- und Reflexionsgrad ergibt sich damit zu:

$$T_d = \frac{t_B \cdot (1 - r_d^{PCM-B}) \cdot (1 - r_d^B)}{(1 - t_B^2) \cdot r_d^B \cdot r_d^{B-PCM}} \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*), \quad (C.26)$$

$$R_d = \frac{t_B \cdot (1 - r_d^{PCM-B}) \cdot (1 - r_d^B)}{(1 - t_B^2) \cdot r_d^B \cdot r_d^{B-PCM}} \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0). \quad (C.27)$$

Die Absorption für diffuse Strahlung in den einzelnen Schichten ergibt sich zu:

$$A_d^{B,l} = (1 - t_B) \cdot (I_{d,+1}^B(-\tau_B^*) + I_{d,-1}^B(0)) \quad (C.28)$$

$$= (1 - t_B) \cdot [G_1 \cdot R_d + G_2 \cdot (I_{d,+1}^{PCM}(0) - r_d^{PCM-B} \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0)) + G_3 \cdot I_{d,-1}^{PCM}(0)],$$

$$A_d^{PCM} = (1 - t_{PCM}) \cdot (I_{d,+1}^{PCM}(0) + I_{d,-1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*)), \quad (C.29)$$

$$A_d^{B,r} = (1 - t_B) \cdot (I_{d,+1}^B(\tau_{PCM}^*) + I_{d,-1}^B(\tau_{PCM}^* + \tau_B^*)) \quad (C.30)$$

$$= (1 - t_B) \cdot [G_1 \cdot T_d + G_2 \cdot (I_{d,-1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*) - r_d^{PCM-B} \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*)) + G_3 \cdot I_{d,+1}^{PCM}(\tau_{PCM}^*)],$$

$$\text{mit } G_1 = \frac{r_d^B}{1 - r_d^B}, \quad G_2 = \frac{r_d^{B-PCM}}{1 - r_d^{B-PCM}} \quad \text{und} \quad G_3 = 1 - r_d^{PCM-B}.$$

Der gesamte Transmissions- Reflexions- und Absorptionsgrad setzt sich additiv aus den diffusen und gerichteten Anteilen zusammen:

$$T = T_g + T_d, \quad (C.31)$$

$$R = R_g + R_d, \quad (C.32)$$

$$A = \sum_l A^l = \sum_l A_g^l + A_d^l. \quad (C.33)$$



## Literaturverzeichnis

- [Ant ´03] Chemische Datenbank: *Antarticite Mineral Data*. (<http://webmineral.com/data/Antarcticite.shtml>)
- [AWIS ´96] *Advanced Windows Information System*. TNO - Building and Construction Research Department of Indoor Environment, Building Physics and Systems, University of Delft, Netherlands, 1996
- [Beck ´92] A. Beck: *Struktur- und Strahlungstransportuntersuchungen an thermochromen Gelen*. Dissertation, Universität Würzburg, Report E21 - 0292 - 3, 1992
- [Berg ´93] Bergmann, Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3 Optik*. Walter de Gruyter, Berlin, 9. Auflage, 1993
- [Bird ´83] R. E. Bird et al.: *Terrestrial Solar Spectral Data Sets*. Solar Energy, **30**, 6, 1983
- [Blüm ´86] K. Blümel, E. Hollan, M. Kähler, R. Peter: *Entwicklung von Testreferenzjahren (TRY) für Klimaregionen der Bundesrepublik Deutschland*. Forschungsbericht des BMFT T 86-051, Juli 1986
- [BMW ´99] Forschungsvorhaben 0327303A/4: *Leitprojekt „Innovative PCM-Technologie“*. BMW, 1999-2004
- [Bohr ´83] C. F. Bohren und D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York, 1983
- [Burg ´98] T. Burger et al.: *NIR Radiative Transfer Investigations to Characterize Pharmaceutical Powders and their Mixtures*. Near Infrared Spectroscopy **6**, 33 - 40, 1998
- [BWK ´03] BWK Das Energiefachmagazin: *Die energiewirtschaftlichen Daten der Bundesrepublik Deutschland*. Band 55, Heft 1/2, 2003
- [Cha ´60] S. Chandrasekhar: *Radiative Transfer*. Dover Publications, New York, 1960
- [CIE ´86] Publikation CIE Nr 15.2, Colorimetry, 2. Ausgabe, 1986
- [Cristopia] CRISTOPIA Energy Systems, 78 chemin du Moulin de la Clue, Quartier Cayrègues, 06140 Vence, France, [www.cristopia.com](http://www.cristopia.com)
- [DIN 1946] DIN 1946: *Raumlufttechnik*. Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [DIN 4108] DIN 4108: *Wärmeschutz im Hochbau*. Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [DIN EN 410] DIN EN 410: *Bestimmung der lichttechnischen strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen*. Beuth Verlag, Berlin, 1998
- [Duff ´91] J. A. Duffie, W. A. Beckman: *Solar Engineering of Thermal Processes*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1991
- [Ebert ´95] H.-P. Ebert: *Die dynamische Hitzdraht-Methode: Anwendung auf poröse Medien mit geringen Wärmeleitfähigkeiten*. Dissertation, Universität Würzburg, Report E21 - 0595 - 5, 1995
- [EnEV ´02] *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden (Energieeinsparverordnung)*

- nung - EnEV). Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2002
- [Fei '94] W. Feist: *Thermische Gebäudesimulation*. Müller Verlag, Heidelberg, 1994
- [Fie '97] K. Fieback, H. Gutberlet: *Paraffine in der Wärmetechnik*. Infobroschüre der Rubitherm GmbH, Worthdamm 13-27, 20457 Hamburg, 1997
- [Gert '93] C. Gerthsen, H. Vogel: *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 17. Auflage, 1993
- [Geud '02] N. Geuder: *Lichttechnische und thermische Optimierung und Charakterisierung dreier Fassadenverglasungen*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 486, Düsseldorf, VDI-Verlag, 2002
- [Hell '01] Produktinformation Optisches Spezialglas UK5. Firma Hellma GmbH & Co. KG, Glastechnische-Optische Werke, 79371 Müllheim, 13.02.01.
- [INT '90] Interpane: *Gestalten mit Glas*. Interpane-Gruppe, 1990
- [Ishi '78] A. Ishimaru: *Wave Propagation and Scattering in Random Media, Volume 1 Single Scattering and Transport Theory*. Academic Press, California, USA, 1978
- [ISO '03] Produktinfo der ISOLAR<sup>®</sup> Glas, [www.isolar.de](http://www.isolar.de), 18.02.2003
- [Joa '03] E. Joachim: *Entwicklung und Charakterisierung thermochromer Latentwärmespeichermaterialien*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Report E21 - 0403 - 2, 2003
- [Kag '69] M. G. Kaganer: *Untersuchung der Ausbreitung von Licht im streuenden Medium durch die Methode der diskreten Ordinaten*. *Optica und Spectroscopica* **26**, 443 - 456, 1969
- [Kre '93] F. Kreith, M. S. Bohn: *Principles of Heat Transfer*. West Publishing Company, St. Paul, 1993
- [Lane '83] G. A. Lane: *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials Volume I*. CRC Press Inc., Florida, USA, 1983
- [Lane '86] G. A. Lane: *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials Volume II*. CRC Press Inc., Florida, USA, 1986
- [Loh '95] G. Lohmeyer: *Praktische Bauphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1995
- [Mana '01] J. Manara: *Infrarot-optischer Strahlungstransport zur Analyse der Struktur und der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken für Hochtemperaturanwendungen*. Dissertation, Universität Würzburg, Report E21 - 0401 - 2, 2001
- [Mars '89] D. Marsal: *Finite Differenzen und Elemente*. Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [McK '81] B. H. J. McKellar, A. M. Box: *The scaling group of radiative transfer equation*. *Journal of Atmospheric Science* **38**, 1063 - 1068, 1981

- [Merk ´03] O. Merker: *Experimentelle und theoretische Untersuchung eines PCM-Sonnenschutz-Verbundsystems*. Dissertation, Universität Würzburg, Report E21 - 0203 - 3, 2003
- [Num ´92] W. H. Press et al.: *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*. Second Edition, Cambridge University Press, 1992
- [Pal ´98] E. D. Palik (Ed.): *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, London, 1998
- [Per ´90] Perkin-Elmer: *Lambda-9 UV/VIS/NIR-Spektrometer Gerätehandbuch*. Deutsche Übersetzung, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen, 1990
- [Popp ´93] G. Popp: *Transparenz- und Strukturuntersuchungen an Silica-Aerogelen*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Report E21 - 0793 - 1, 1993
- [Reim ´02] M. Reim et al.: *Highly Insulating Aerogel Glazing for Solar Energy Usage*. Solar Energy, **72**, 1, 2002
- [Rubitherm] Firma Rubitherm GmbH, Worthdamm 13-27, 20457 Hamburg, [www.rubitherm.de](http://www.rubitherm.de)
- [Sieg ´91] R. Siegel, J. R. Howell, J. Lohrengel: *Wärmeübertragung durch Strahlung*. Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [TEAP] TEAP Energy, 1B 10 Achievement Way, Wangara, Perth WA 6065, Western Australia, [www.teappcm.com](http://www.teappcm.com)
- [Ulbr ´00] R. Ulbricht: *Die Bestimmung der mittleren räumlichen Lichtintensität durch nur eine Messung*. Elektronische Zeitschrift, 29, 1900
- [Uns ´75] M. J. Unsworth, J. L. Monteith: *Long-wave radiation at the ground (I+II)*. Quart. J. R. Met. Soc., Ausgabe 101, S. 13-34, 1975
- [Warr ´84] S. G. Warren: *Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave*. Applied Optics, **23**, 8, p.1206, 1984
- [Wein ´98] H. Weinläder: *Messung der atmosphärischen Gegenstrahlung und ihr Einfluß auf den Wärmehaushalt von Gebäuden*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, Report E21 - 1098 - 1, 1998
- [Wein ´02] H. Weinläder: *Angular-dependent measurements of the thermal radiation of the sky*. High Temperatures - High Pressures **34**, 185-192, 15 ECTP proceedings pages 1413-1420
- [Wund ´66] B. Wunderlich et al.: *Linearity, Steady State, and Complex Heat Capacity in Modulated Differential Scanning Calorimetry*. Thermochim. Acta, **282/283**, p. 143-155, 1966
- [WSVO ´95] *Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden (Wärmeschutzverordnung)*. Bonn, 1994





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Mein Dank gilt vor allem:

- Herrn Prof. Dr. Jochen Fricke, der mir die Bearbeitung dieses interessanten Themengebietes ermöglichte,
- Herrn Dr. Andreas Beck für die motivierenden und oft übergreifenden Diskussionen, welche sehr dazu beitrugen, meine Arbeit unter umfassenderen Gesichtspunkten zu sehen,
- Herrn Dr. Werner Körner, der mir mit seinem umfangreichen Wissen stets helfend zur Seite stand,
- „meinen“ Diplomanden Herrn Dipl.-Phys. Wolfgang Hoßfeld und Frau Dipl.-Phys. Eva Joachim für ihre wertvollen Beiträge und die angenehme Zusammenarbeit,
- Frau Dipl.-Ing. Elena Henkel, Frau Carolin Walter, Frau Kerstin Krause, Herrn Stephan Braxmeier und Herrn Dipl.-Phys. Stephan Vidi für ihre Unterstützung bei diversen Messungen,
- meinen Bürogenossen Herrn Dr. Oliver „Ex-Bart“ Merker und Herrn Dr. Oliver Groß für Aufmunterungen und Hilfe bei der Umschiffung der kleineren und größeren Klippen,
- allen weiteren Mitarbeitern des ZAE Bayern, sowie insbesondere der AG Solare und optische Systeme, die durch ihr hervorragendes Arbeitsklima wesentlich zum freudigen Entstehen dieser Arbeit beitrugen,
- sowie dem *BMW*A für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Leitprojekts „Innovative *PCM*-Technologie“.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die finanzielle, moralische und sonstige Unterstützung während des gesamten Studiums und vor allem bei meiner Freundin Britta, die es auf ihre wunderbare Weise immer wieder verstand, mich neu zu motivieren oder im richtigen Moment abzulenken.

# **Ehrenwörtliche Erklärung**

gemäß §6 Absatz 1, Ziffern 3 und 7  
der Promotionsordnung der  
Fakultät für Physik und Astronomie  
der Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Von der Universität Würzburg wurde mir im Oktober 1998 der akademische Grad „Diplom-Physiker Univ.“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, 14.08.2003      Helmut Weinläder

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Weinläder  
Vorname: Helmut  
wohnhaft: Huttenstr. 13, 97072 Würzburg  
Geburtsdatum: 19. Juni 1966  
Geburtsort: Waiblingen  
Familienstand: ledig

## Schulausbildung:

1972-1976: Grundschule, Korb-Kleinheppach  
1976-1985: Salier-Gymnasium, Waiblingen  
Juni 1985: Abitur

## Berufsausbildung:

1985-1988: Werkzeugmacher, Fa. Ackermann, Stuttgart-Fellbach  
August 1988: Gesellenbrief Werkzeugmacher

## Zivildienst:

1988-1990: Anstalt für geistig Behinderte, Stetten

## Studium:

1990-1994: Studiengang Psychologie / Diplom an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
1994-1998: Studiengang Physik / Diplom an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Diplomarbeit: *Messung der atmosphärischen IR-Gegenstrahlung und ihr Einfluss auf den Wärmehaushalt von Gebäuden*  
Oktober 1998: Physik-Diplom

## Berufliche Tätigkeit:

seit November 1998: wissenschaftlicher Mitarbeiter am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung (ZAE Bayern), Würzburg

Würzburg, 14.08.2003 Helmut Weinläder