



Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit von Graphitfolien für Wärmespeicher

Thomas Bauer

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)

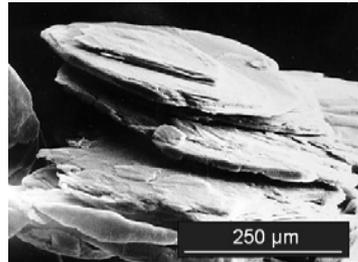
Institut für Technische Thermodynamik

Arbeitskreis Thermophysik Sitzung, Karlsruhe am 4/5. März 2010

- Einführung Graphit
- Experimente zur Graphitfolienoxidation
- Messapparatur (Prinzip: adiabatisches Kalorimeter)

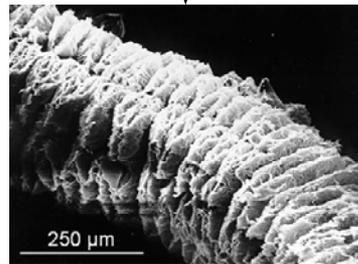


Graphithalbzeuge



Naturgraphit (das Bild wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen)

Interkalation and Expansion

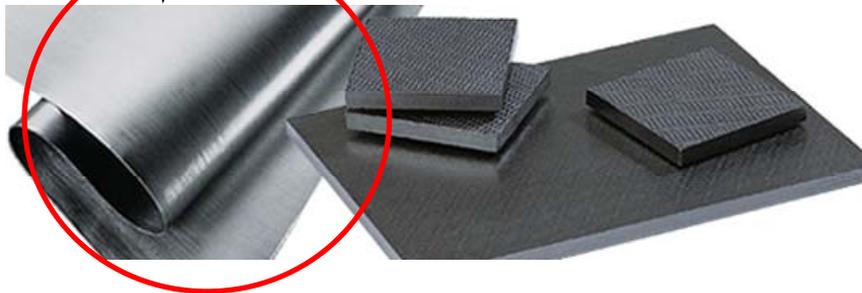
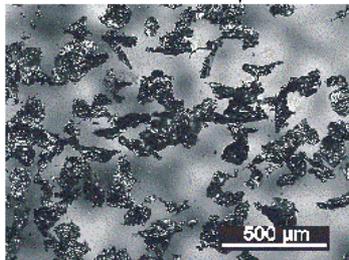


Graphitexpandat oder Blätgraphit (REM-Bild)

Mahlen

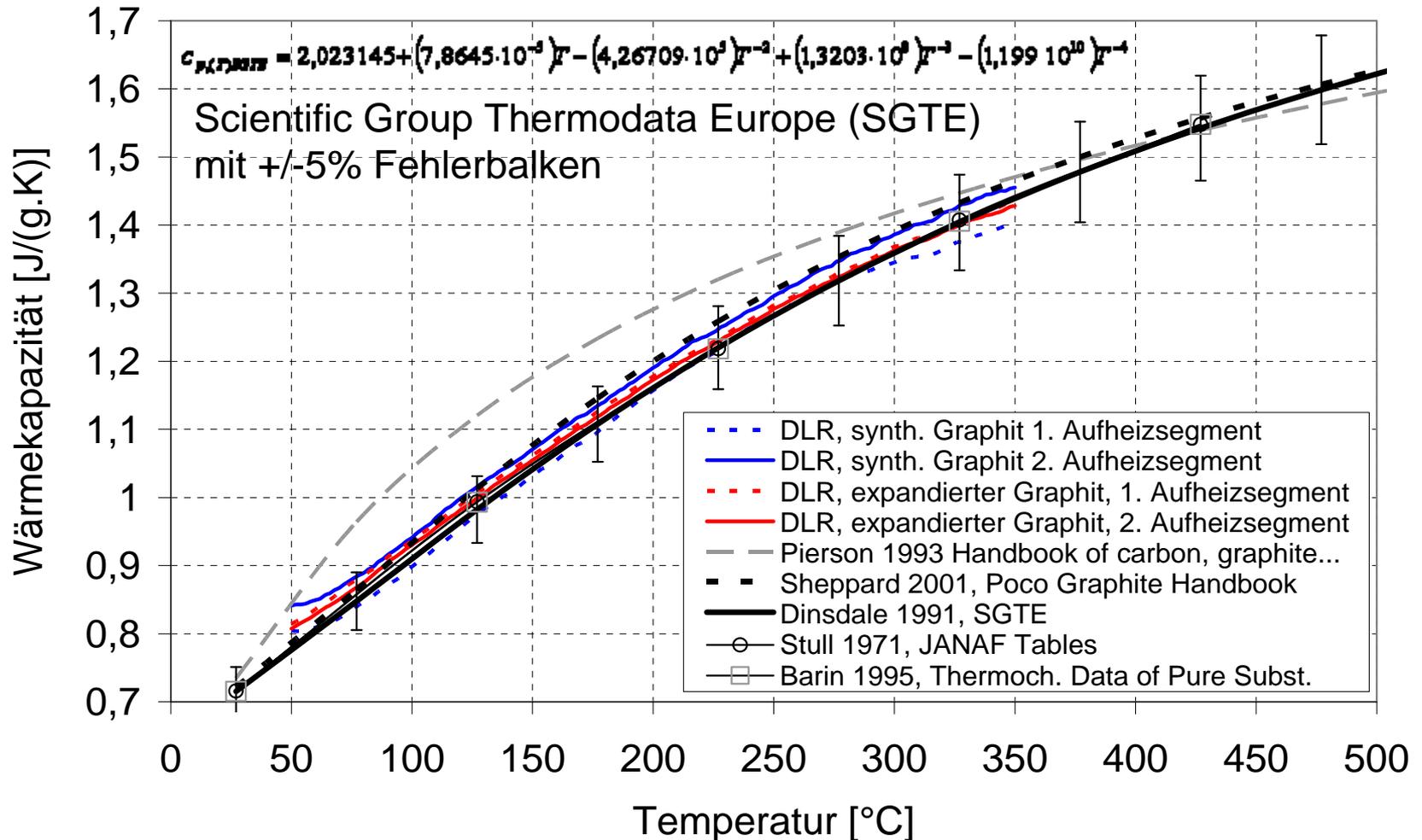
Pressen

Gemahlenes Graphitexpandat (Lichtmikroskopbild)



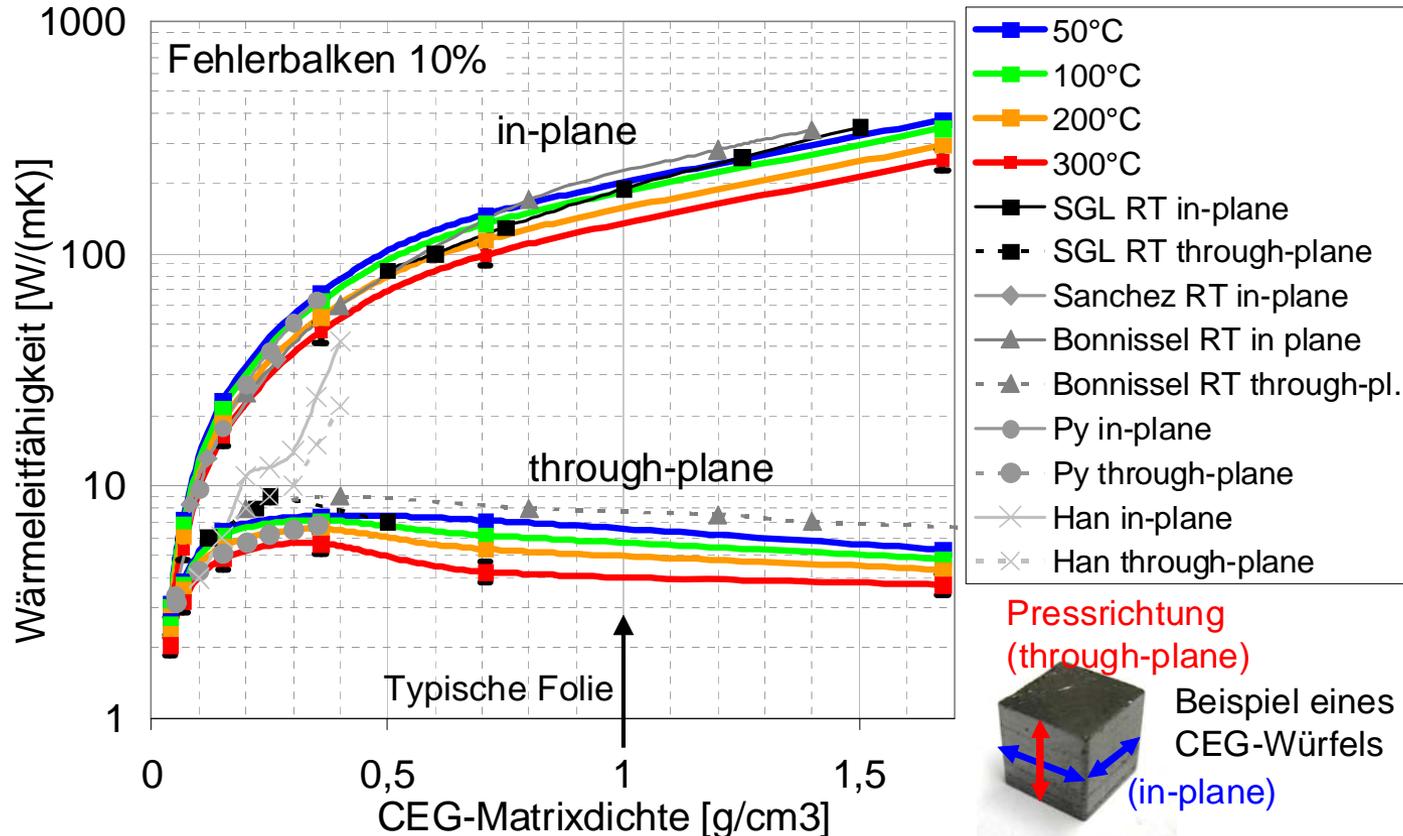
Folien (links) und poröse Platten (rechts) bestehend aus verpresstem Graphitexpandat (Photo)

Wärmekapazität von Graphit



Wärmeleitfähigkeit von verpresstem Graphitexpandat

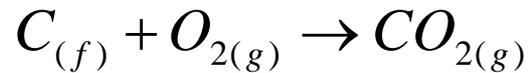
(berechnet aus Laserflashmessungen)



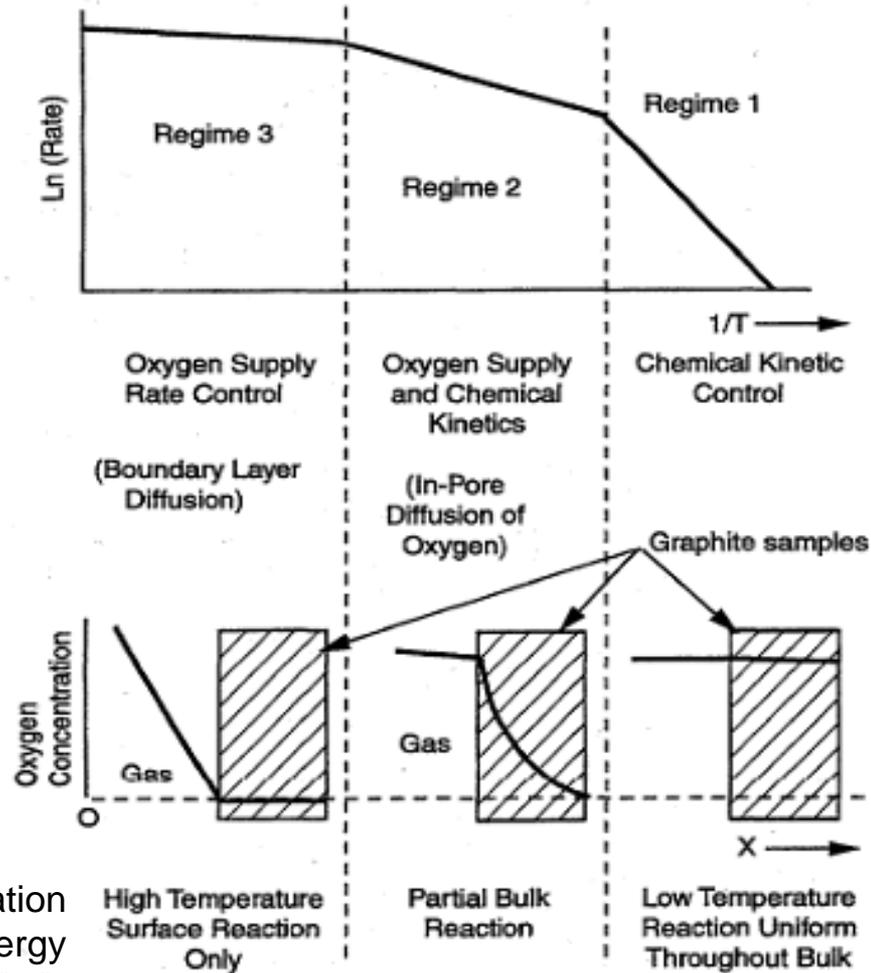
→ Folie ist wegen hoher Leitfähigkeit für verbesserten Wärmetransport in Speichern interessant

Graphitoxidation Mechanismen

Hauptreaktion bei Normaldruck in Luft:



Heterogene Gas-Feststoffreaktion



W.A. Propp (1998) Graphite Oxidation Thermodynamics/Reactions, US-Dept. of Energy Report DOE/SNF/REP-018.

Parameter der heterogenen Gas-Feststoffreaktion

- Neben Druck und Temperatur beeinflussen viele weitere Parameter die Reaktion
- Physikalische Eigenschaften der Gasphase, inklusive
 - Diffusionskonstanten
 - Strömungsgeschwindigkeit
 - Viskositätskoeffizienten
- Physikalische und chemische Eigenschaften der Feststoffphase, inklusive
 - Geometrische Oberfläche
 - Oberflächenrauigkeit
 - Verhältnis Volumen/Oberfläche
 - Porosität oder Hohlraumvolumen
 - Porendurchmesser
 - Porenlänge
 - Gewundenheit der Poren
 - Morphologie (äußere Gestalt/Form)
 - Dichte
 - Anteil der aktiven Stellen
 - Gehalt an Verunreinigungen

Graphitfolienoxidation: Experimente



Ofenversuche



Thermoanalyse

→ Ziel: Grundlegendes Verständnis der Oxidationsmechanismen

Graphitfolienoxidation: Modell

$$X = \left(\frac{m_{c,0} - m_c}{m_{c,0}} \right)$$

$X = 0 \dots 1$ Umsatz [1]
 $m_{c,0}$ ursprüngliche Masse des Graphits [kg]
 m_c Masse des oxidierten Graphits [kg]

$$r_s = \frac{dX}{dt} = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{R \cdot T} \right)} \cdot f(X) \cdot p_{O_2}^{n_{O_2}}$$

n_{O_2} = Reaktionsordnung
 Literaturwerte: 0,60 - 1,0

p_{O_2} = relativer Sauerstoffpartialdruck

$f(X)$ = mathematisches Modell
 Beschreibt die Abhängigkeit der
 Umsatzungsrate r_s vom Umsatz X

Beschreibt Temperaturabhängigkeit
 nach Arrhenius

E_A = molare Aktivierungsenergie
 (Literaturwerte: 150 – 170 kJ/mol)

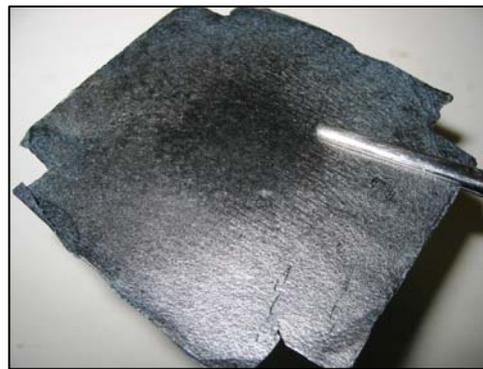
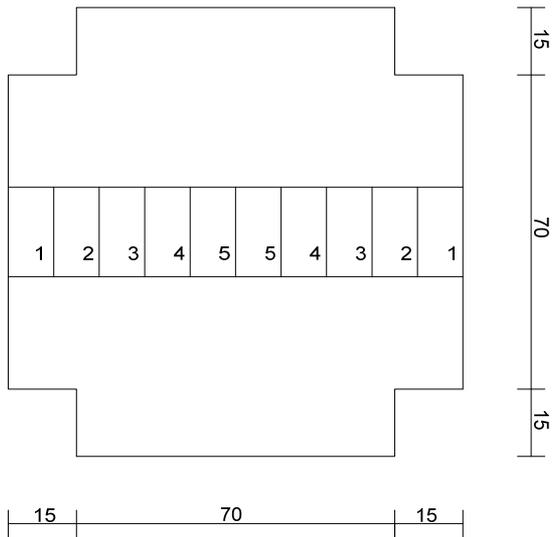
R = universelle Gaskonstante
 (0,008314 kJ/(mol·K))

T = absolute Temperatur in Kelvin

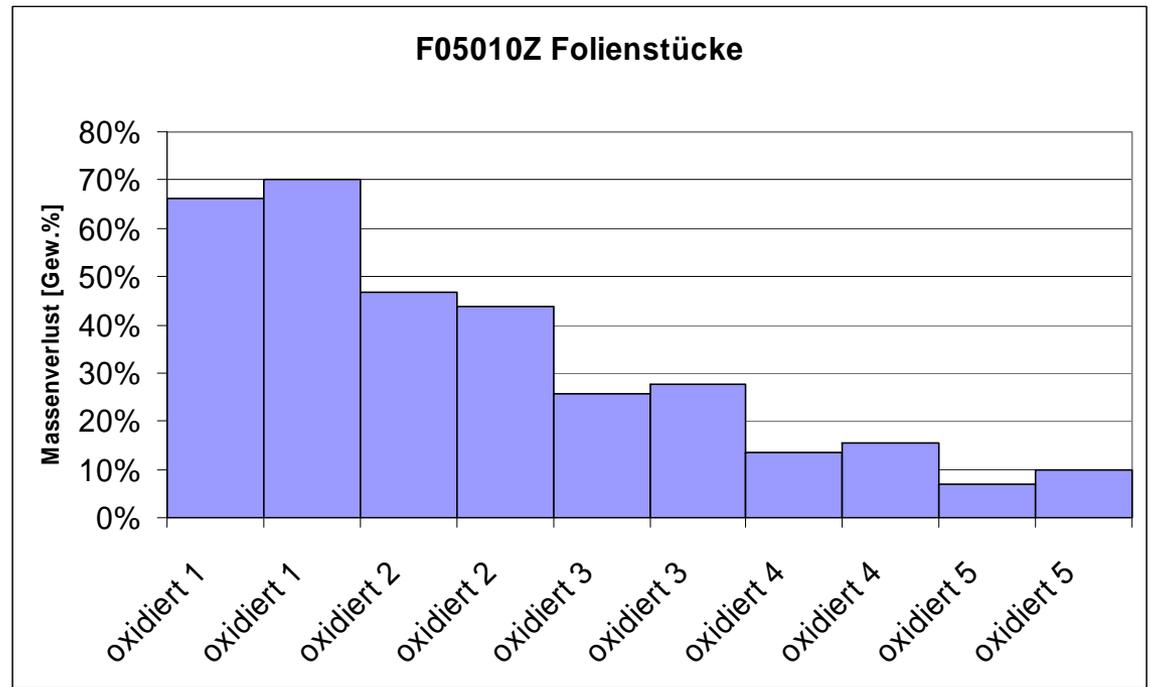
k_0 = konstanter präexponentieller
 Arrhenius-Faktor [1/s]



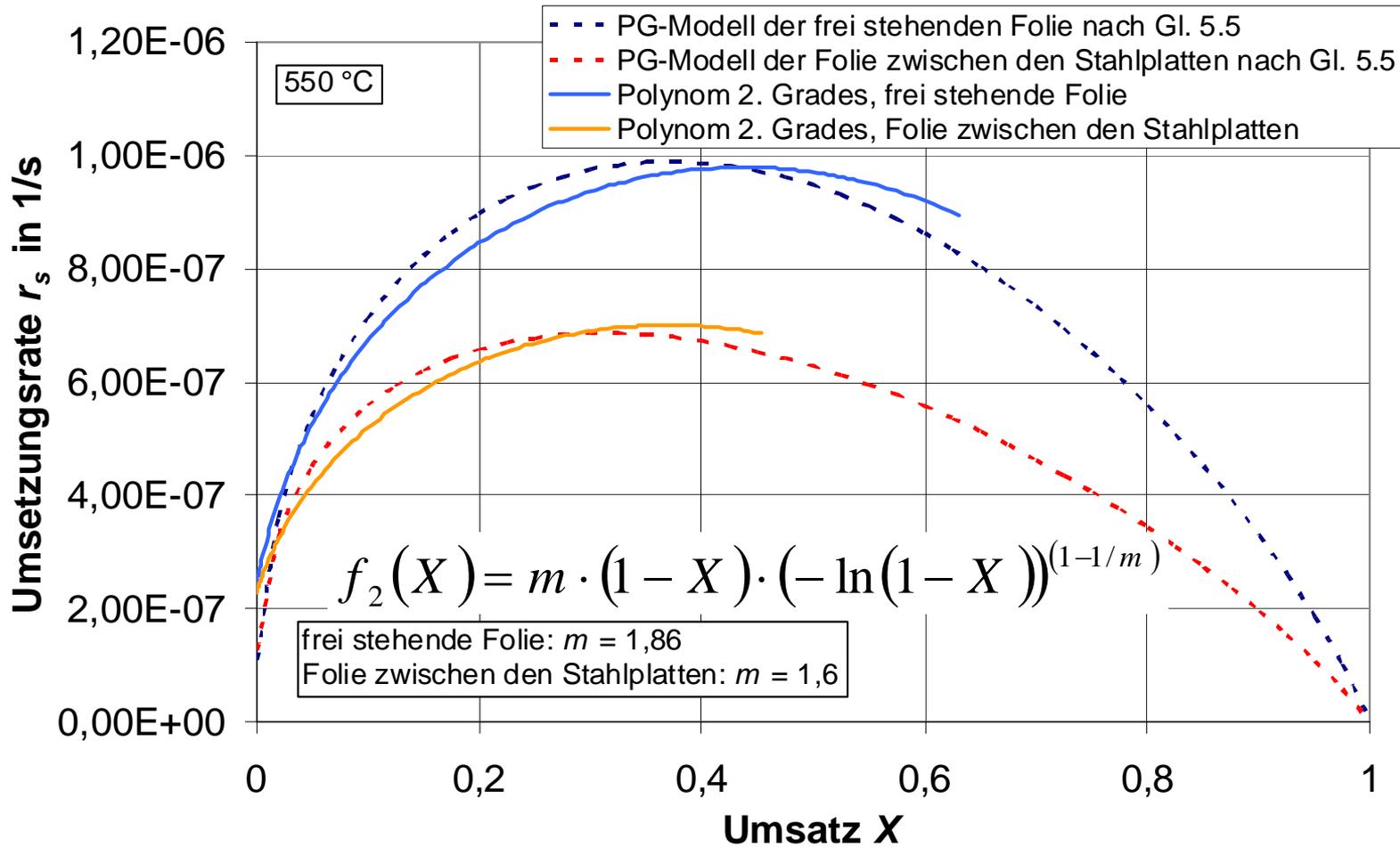
Ergebnisse der Ofenversuche #1



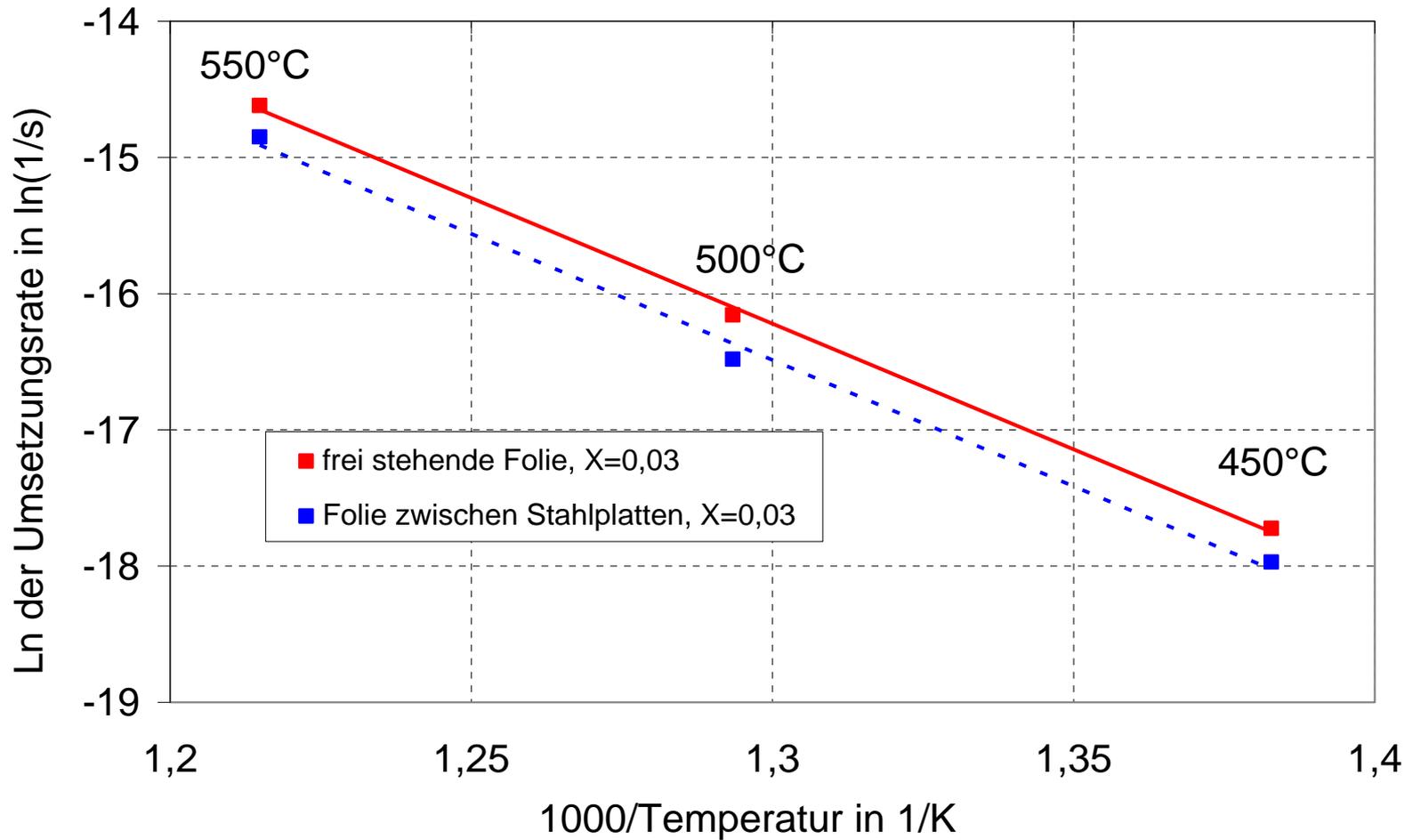
Probendaten: 9,32 Tage bei 550 °C



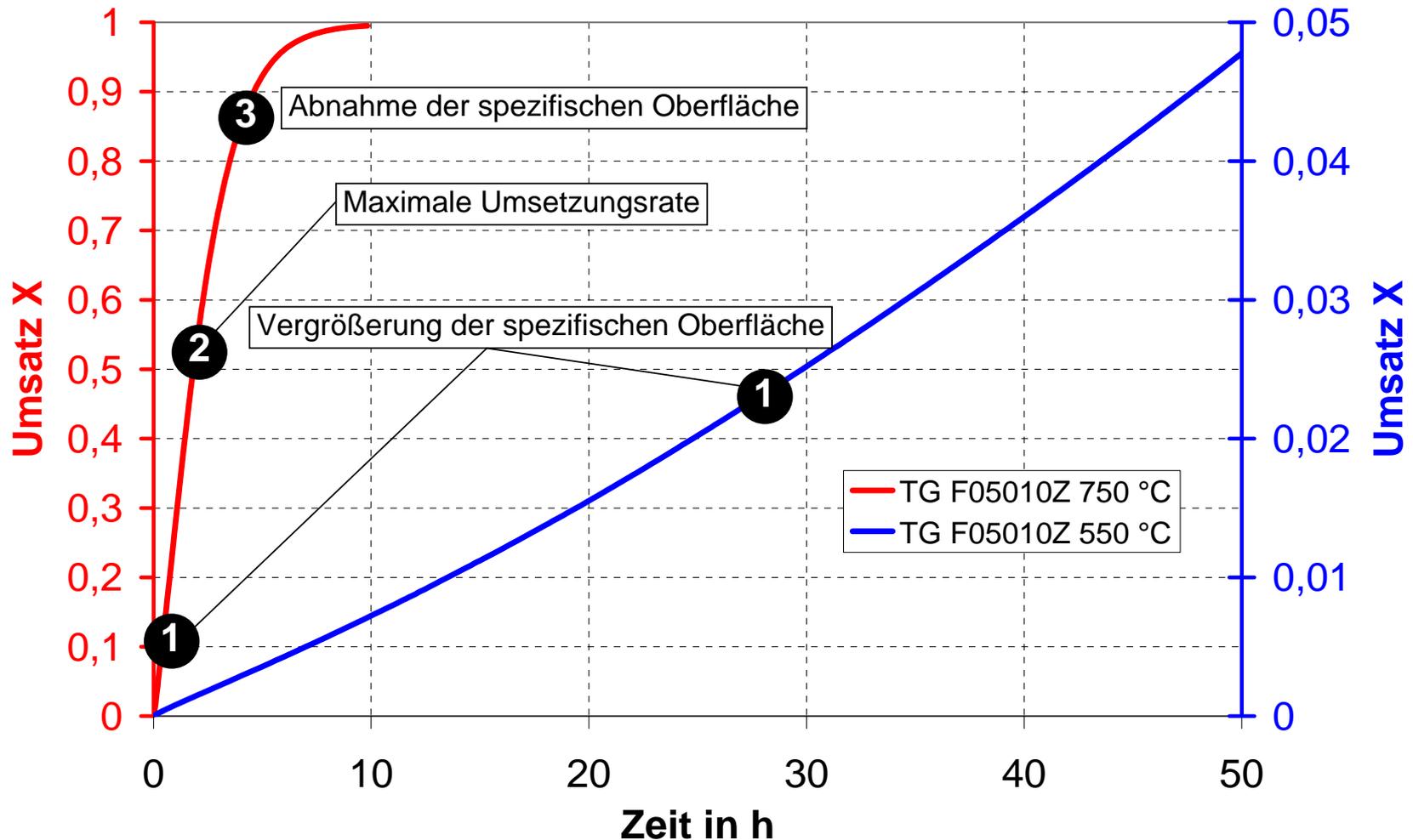
Ergebnisse der Ofenversuche #2



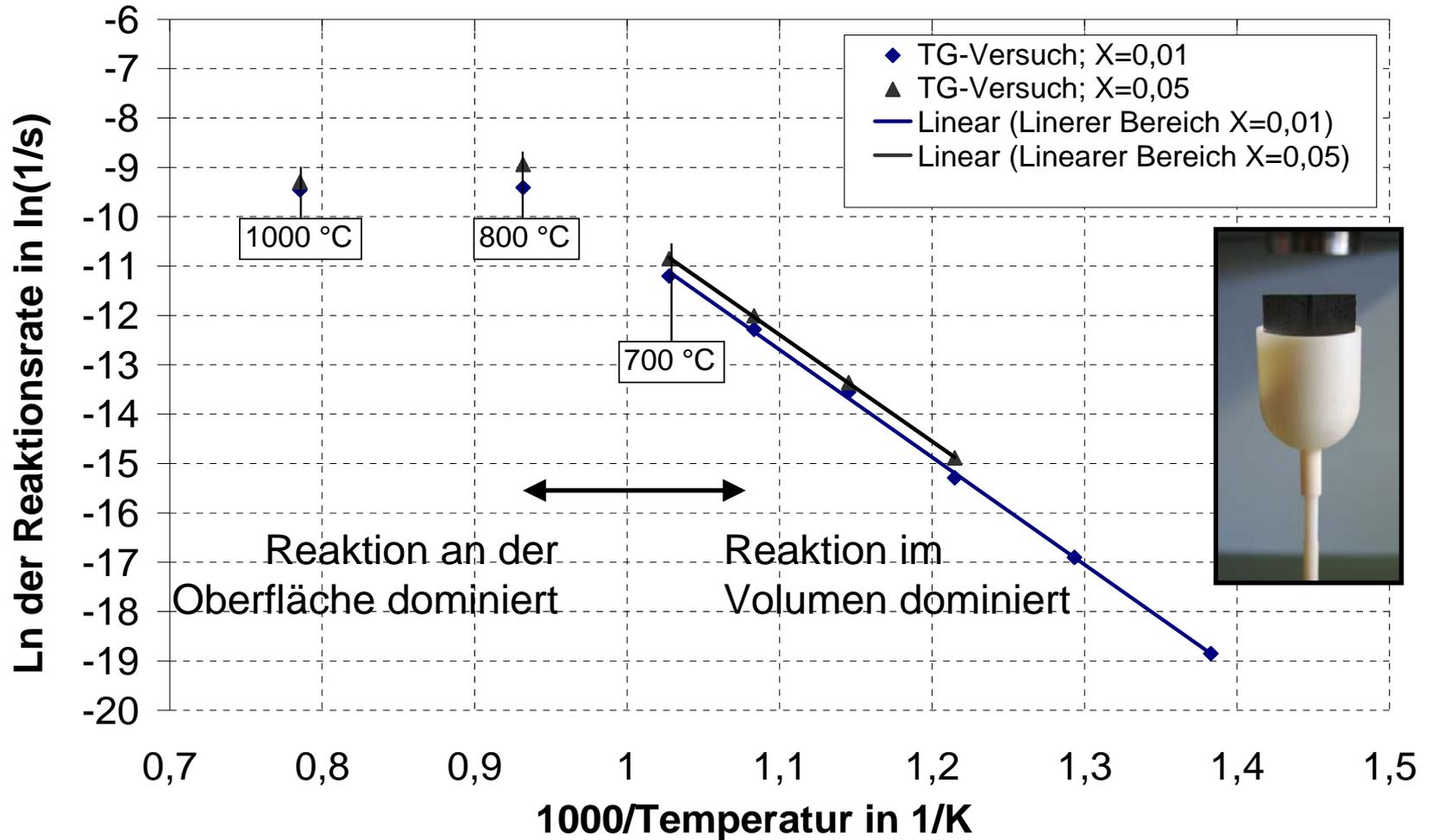
Ergebnisse der Ofenversuche #3



Ergebnisse der Thermogravimetrie #1



Ergebnisse der Thermogravimetrie #2



Graphitfolienoxidation 450-550°C: Fazit



Ofenversuche

- + Temperatur
- Umsatz
- Luftzutritt
- Luftanströmung

- + Starker Einfluss
- Mittlere Einfluss
- Schwacher Einfluss

Parameter
↔



Thermoanalyse

- + Temperatur
- + Sauerstoffpartialdruck
- Umsatz
- Oberfläche-zu-Volumenverhältnis
- Dicke der Folie (0,2 - 1,5 mm)
- Dichte der Folie (0,7 – 1 g/cm³)
- Chemische Zusammens. der Folie

Fazit: dominierende Parameter sind Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, ebenfalls relevant sind Effekte durch Diffusion, Porenöffnung, Oberfläche

Aufbau einer Apparatur: Prinzip Adiabatisches Kalorimeter

Messparameter:

- 100 – 500 °C
- Probenvolumen: 0,5 - 3 Liter
- Flüssige und feste Proben
- Wärmetransport in Rohrgeometrien (z.B. Kontaktwiderstände, Rippen)
- Rohrkühlung optional

Mögliche Proben für C_p -Messungen:

- Hygroskopie (z.B. Hydratbildende Proben)
- Kriechen (z.B. Salze)
- Druckbeaufschlagung (z.B. Thermalöl)
- Heterogenität (z.B. Hochtemperaturbeton, Gestein)

