Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

H. Schmit, S. Pöllinger, C. Rathgeber, S. Tafelmeier, P. Hoock, S. Hiebler | ZAE Bayern
K. Müller, C. Hörl | va-Q-tec AG

ZAE BAYERN

© Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V.
Alle Rechte vorbehalten, auch bezüglich jeder Verfügung, Verwertung, Reproduktion, Bearbeitung und Weitergabe sowie für den Fall von Schutzrechtanmeldungen.

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Motivation

ZAE BAYERN

Transport von Impfstoffen bei -60 °C bis -70 °C

Staus Quo: Unterbrechungsfreie Kühlung mit Trockeneis (CO_2)

- Sublimation bei -78 °C
- Sicherheitsrisiko
- Beschränkungen in der Luftfracht
- hoher Energieaufwand bei der Herstellung
- Freisetzung von CO_2
- einmalige Verwendung
- Trockeneismangel in der Energiekrise

➔ Einsatz von wiederverwendbaren Kühlakkus mit einem Phasenwechselmaterial (PCM)

➔ Entwicklung eines neuen PCM

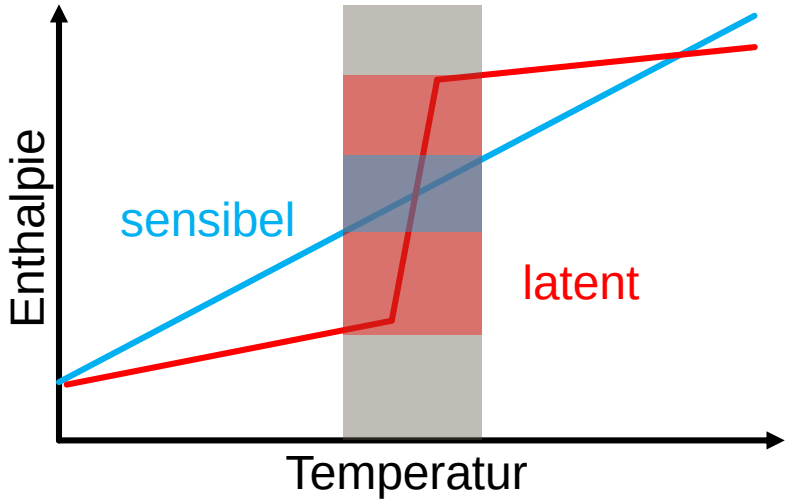
© ZAE Bayern

Bestehende Transportlösungen mit PCM-Akkus von va-Q-tec

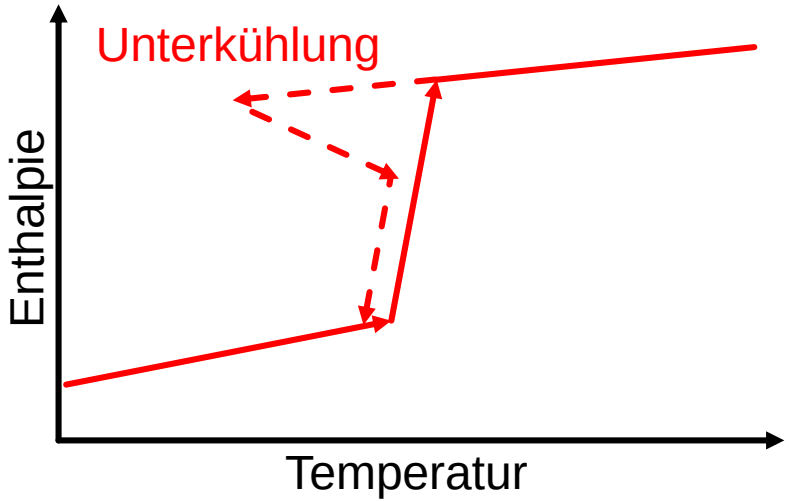
Quelle: va-Q-tec AG

© ZAE Bayern

Thermisches Verhalten von Phasenwechselmaterialien



Große Enthalpieänderung in kleinem Temperaturband um den Phasenwechsel ermöglicht hohe Speicherdichten.



- Unterkühlung der flüssigen Schmelze weit unter die Schmelztemperatur möglich.
- statistischer Effekt → skalenabhängig
- Hohe Viskosität fördert Effekt.
- Reduzierung durch keimbildende Zusatzstoffe möglich

© ZAE Bayern

Anforderungen an das Phasenwechselmaterial

ZAE BAYERN

Thermisch

- Nutztemperatur und damit Phasenwechsel im Bereich -60 °C bis -80°C
- zuverlässige Kristallisation oberhalb von -80 °C (Einfrieren in gängigen Ultratiefkühlschränken)
- möglichst hohe Schmelzenthalpie
- thermisch stabil für mindestens 50 Zyklen

Gefahrenpotential und Handhabung

- geringer Dampfdruck bei Raumtemperatur
- keine zündfähige Gasphase
- nicht (stark) ätzend

→ **Fokus auf wässrige Lösungen (Eutektika von Salzhydraten und Wasser)**

© ZAE Bayern

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Ablauf der Materialentwicklung

Literaturrecherche

↓

Voruntersuchungen im DSC

↓

Untersuchung von einzelnen Kristallisationen und Schmelzvorgängen im Ultratiefkühlschrank

↓

Test der thermischen Zyklenstabilität im Badthermostaten

© ZAE Bayern

Voruntersuchungen am DSC

Dynamische Differenzkalorimetrie

Test der Kristallisation bzw. Unterkühlung und Bestimmung der Enthalpiekurven

Proben

- Masse ca. 10 mg
- ggf. Zugabe des festen Keimbildners direkt in Tiegel

Vorgehen

- Heiz- und Kühlrate 0,5 K/min
- Kühlkurve bis -90 °C

© ZAE Bayern

Untersuchung von Kristallisations- und Schmelzvorgängen

ZAE BAYERN

Proben

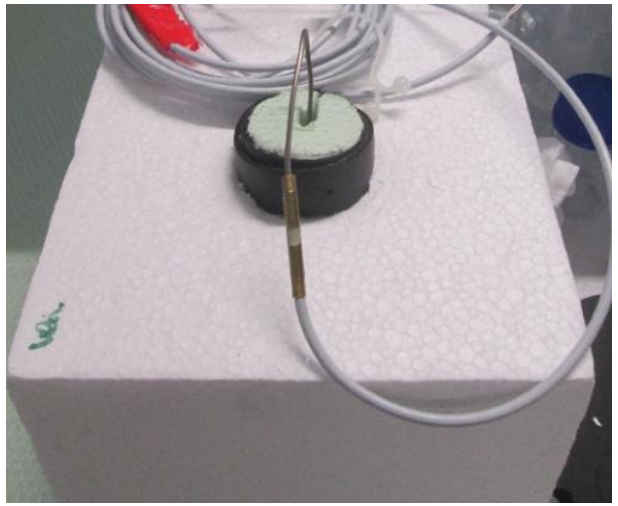
- ca. 80 g in Laborflaschen
- kontinuierliche Aufzeichnung der Probentemperaturen über mittig positionierte Pt100-Sensoren

Vorgehen Kristallisation

- Vorkühlen in Tiefkühltruhe
- Kristallisationsprozesse in Ultratiefkühlschrank bei -85 °C
- Verweilzeit z.T. > 24 Stunden, da stark verzögerte Kristallisation

Vorgehen Schmelzen

- Messen der Aufheizkurve bei Raumtemperatur
- Styroporblock für reproduzierbare Randbedingungen und reduzierten Wärmetransport
- Vorkonditionierung mit Trockeneis



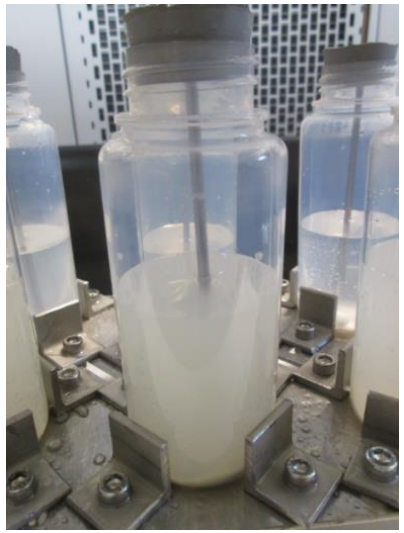
© ZAE Bayern

Test der thermischen Zyklenstabilität

ZAE BAYERN

Proben

- 80 g in tieftemperaturbeständigen Kunststoffflaschen
- kontinuierliche Aufzeichnung der Probentemperaturen



Vorgehen

- Zyklierung zwischen -35 °C und -85 °C
- parallele Zyklierung von 6 Proben im Badthermostat
- Durchführung von mindestens 40 aufeinanderfolgenden Zyklen

© ZAE Bayern

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Vielversprechende Materialsysteme aus der Literaturrecherche

Kandidat	T_m / °C	Besonderheit	Quelle
$LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$	-74,8	Gefahr von starker Unterkühlung und Glasbildung	[1]
$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$	-67,5	hoher Salzgehalt	[2]
$K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	-64,3	kostengünstig und weit verbreitet als Kälteträger	[3]
$CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	-62	kostengünstig und weit verbreitet als Kälteträger	[4]
$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$	-65,2	günstige Ausgangsstoffe aber komplexes System, mit Keimbildner NH_4Cl patentiert	[5]

Unterkühlung bei allen Kandidaten zu erwarten → Suche nach Keimbildnern

© ZAE Bayern

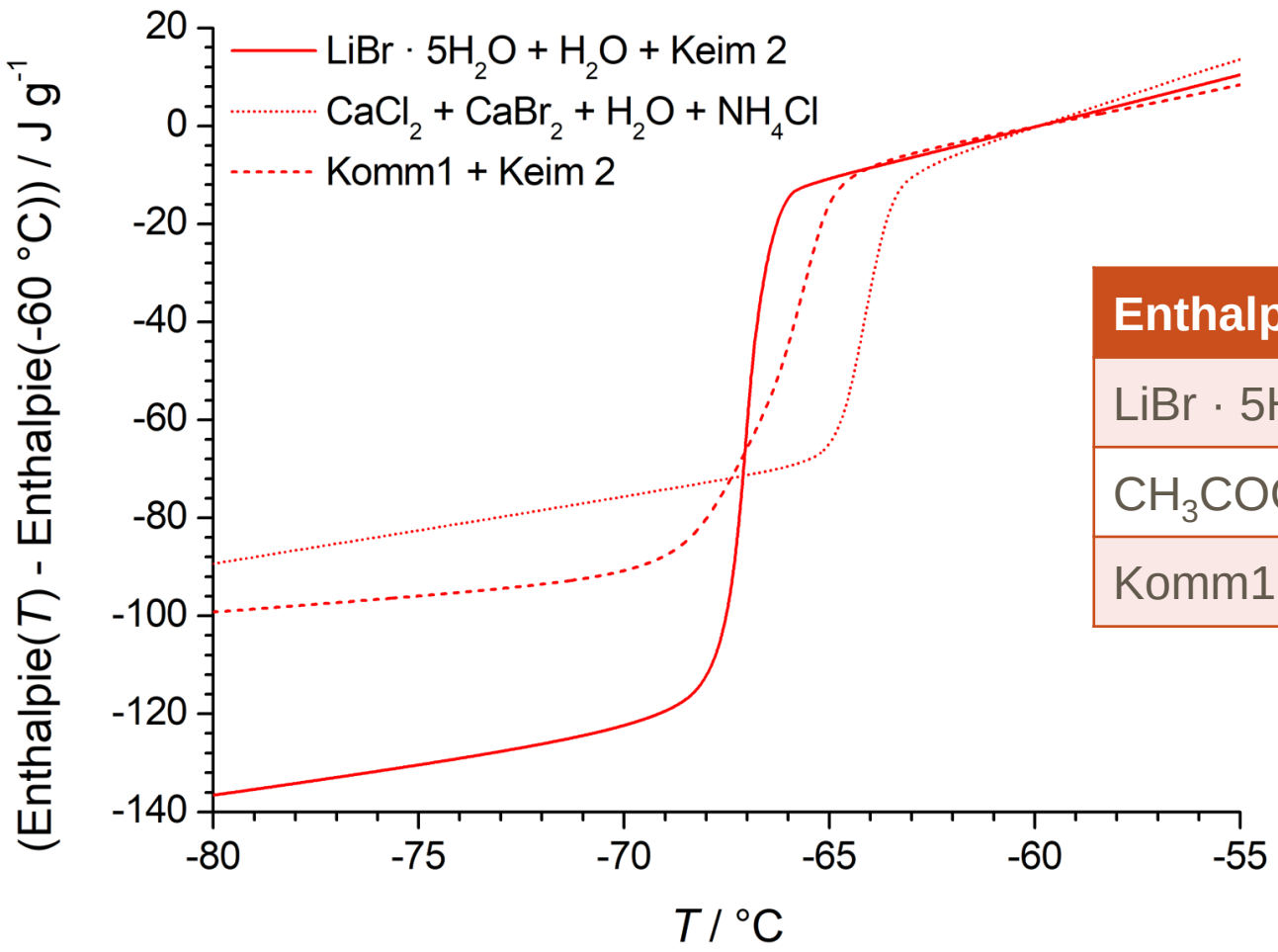
Ergebnisse zur Kristallisation

Kandidat	Kristallisationsverhalten		zusätzliche Ergebnisse
	DSC	Ultratiefkühlschrank	
$LiCl \cdot 5H_2O + H_2O$	-	-	
$LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$	Keim 1, Keim 2	ohne**, **Keim 2**	
$K(HCOO) \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	Keim 5*, Keim 6*	Keim 5, Keim 6**	schmilzt bei -53 °C
$CH_3COOK \cdot 1{,}5H_2O + H_2O$	-	ohne**	schmilzt bei -53 °C
$CaCl_2 + CaBr_2 + H_2O$	ohne*, NH_4Cl, Keim 4	ohne**, NH_4Cl	2 Schmelzübergänge → Zusammensetzung nicht genau genug

* Kristallisation erst beim Heizen (Kaltkristallisation)
** Kristallisation erst nach längerer Haltezeit

© ZAE Bayern

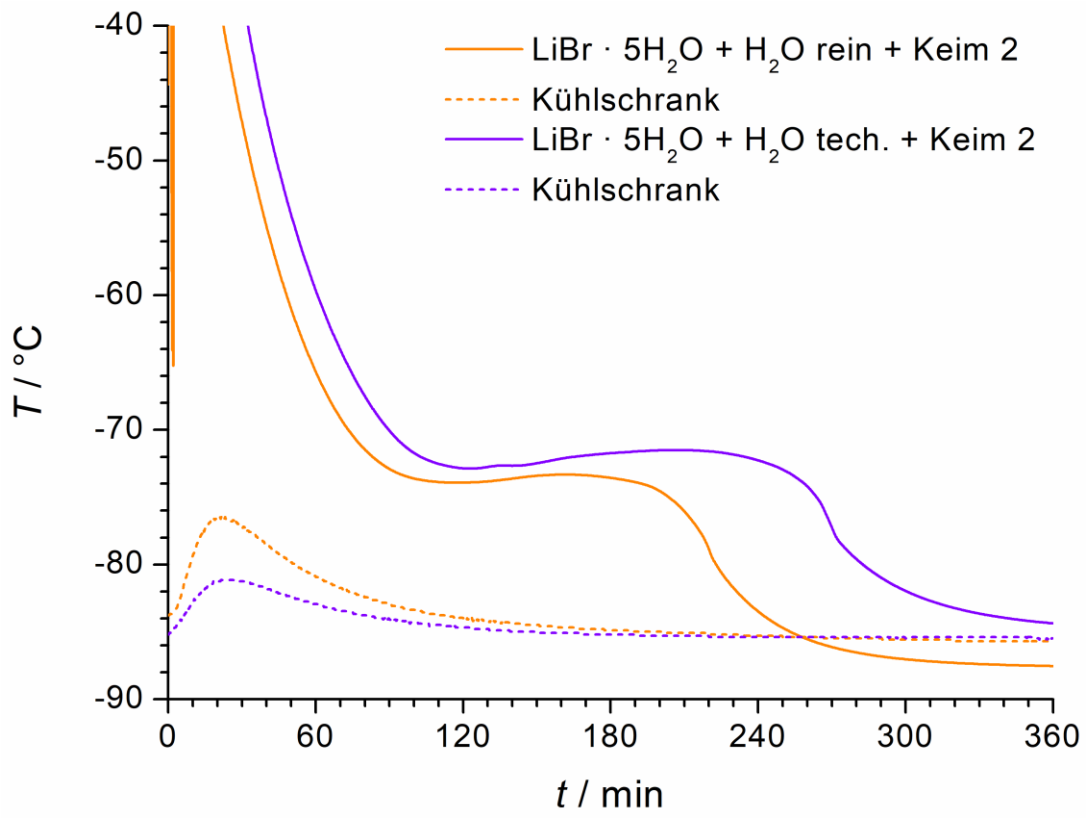
Enthalpiekurven aus dem DSC

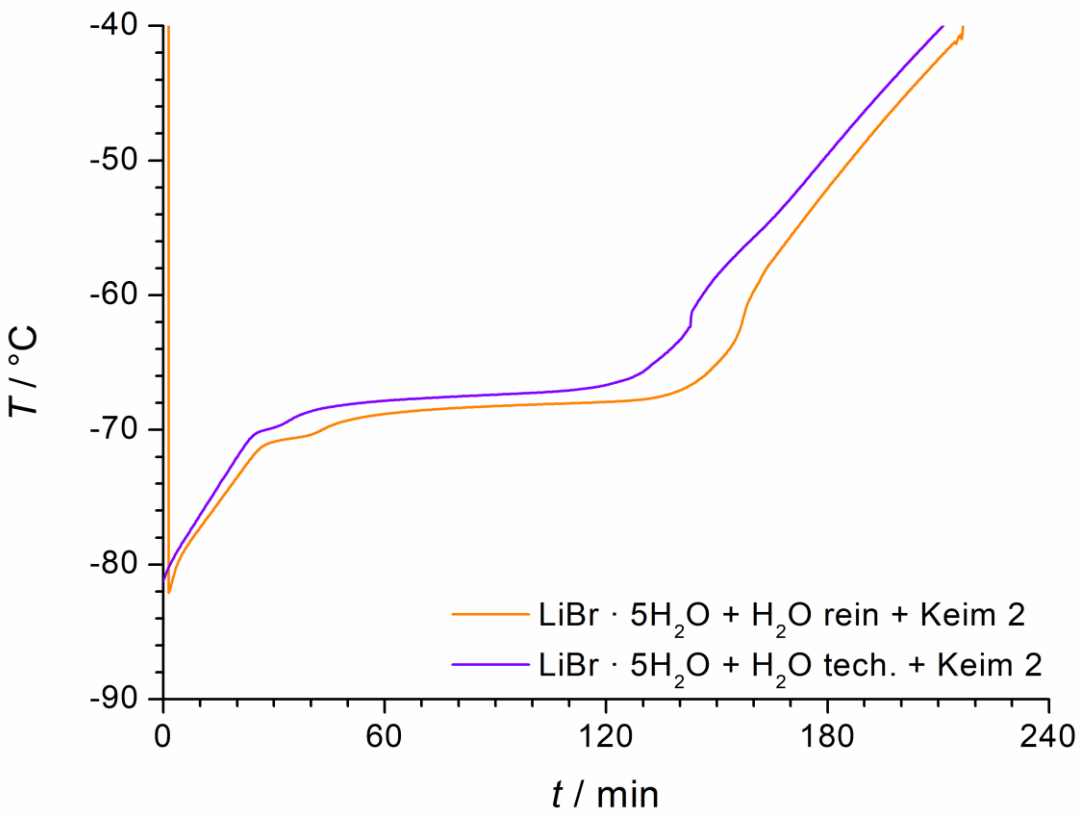


Enthalpiedifferenzen zwischen −80 °C und −60 °C	
LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2	(136 ± 7) J/g
CH_3COOK · $1{,}5H_2O$ + H_2O + NH_4Cl	(89 ± 4) J/g
Komm1 + Keim 2	(99 ± 5) J/g

© ZAE Bayern

Kristallisation im Ultratiefkühlschrank und Schmelzen LiBr · $5H_2O$ + H_2O

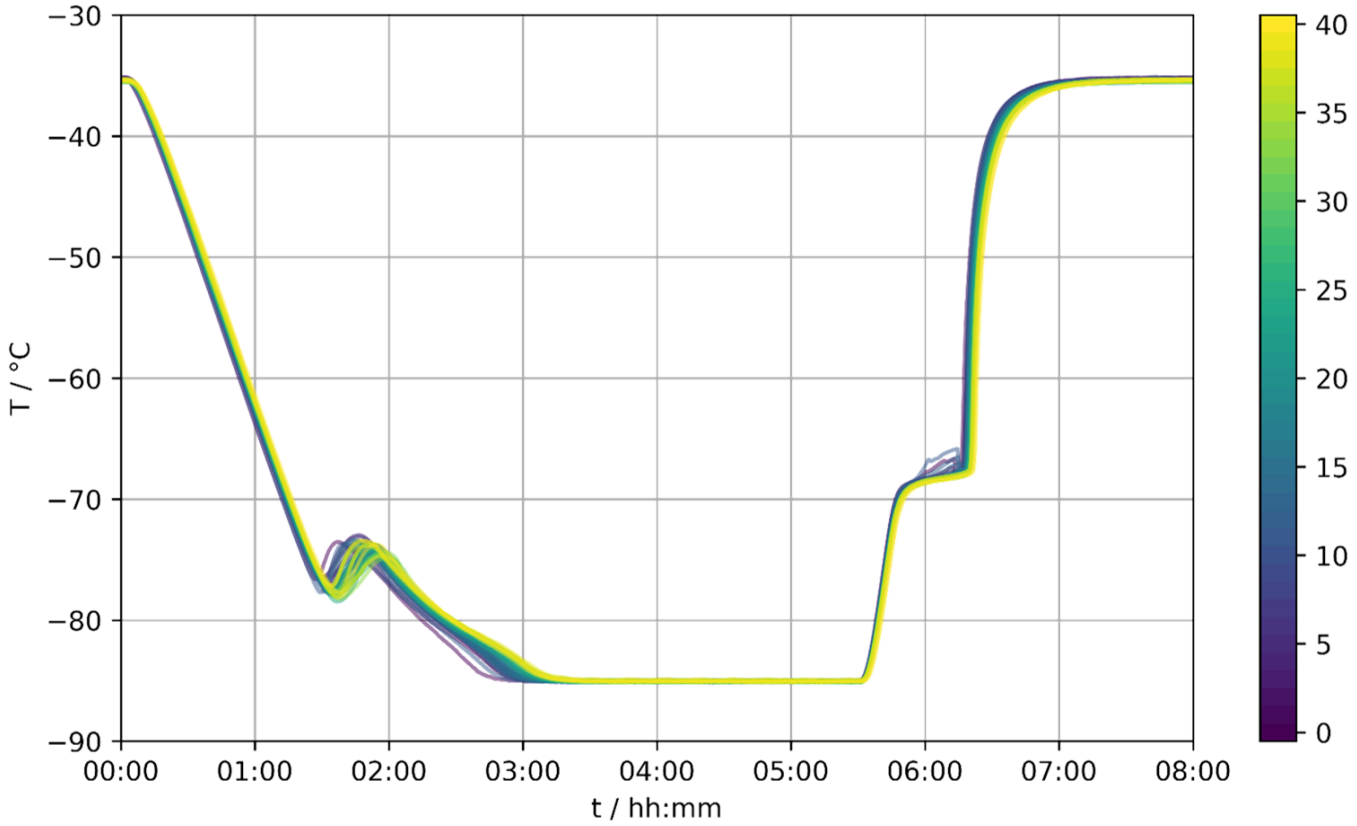




Material funktioniert in hoher und in technischer Reinheit.

© ZAE Bayern

Thermische Zyklierung LiBr · $5H_2O$ + H_2O in technischer Reinheit



- Kristallisation oberhalb von -80 °C in jedem Zyklus
- Schmelzplateau nach den ersten Zyklen stabil und gut reproduzierbar

→ **Favorit „-67G“**

© ZAE Bayern

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Vorgehensweise bei den Boxentests

Testsysteme va-Q-proof 11 / 23 / 74

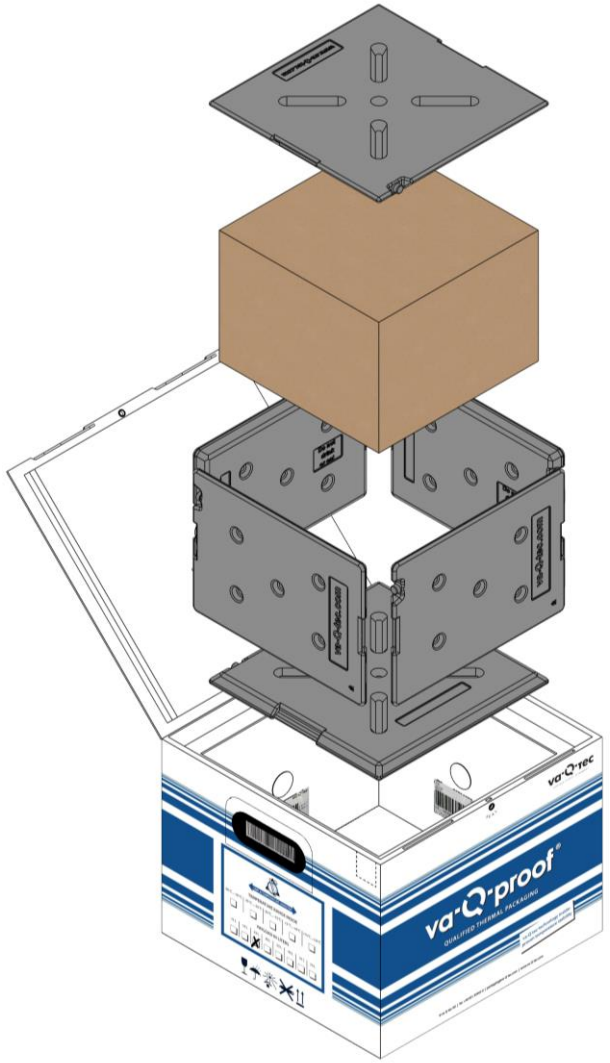
- Füllvolumen: 11 l / 23 l / 74 l
- 6 Akkus mit -67G (LiBr · $5H_2O$ + H_2O + Keim 2)
- Vakuumisolationspaneele als Wärmedämmung

Ablauf

- Zwischen 24 und 72 Stunden Vorkühlen der Akkus bei −80 °C bis −82 °C in Klimakammer
- Zusammenbau der Boxen und Montage eines Temperatursensors
- Test bei +30 °C Umgebungstemperatur in Klimakammer

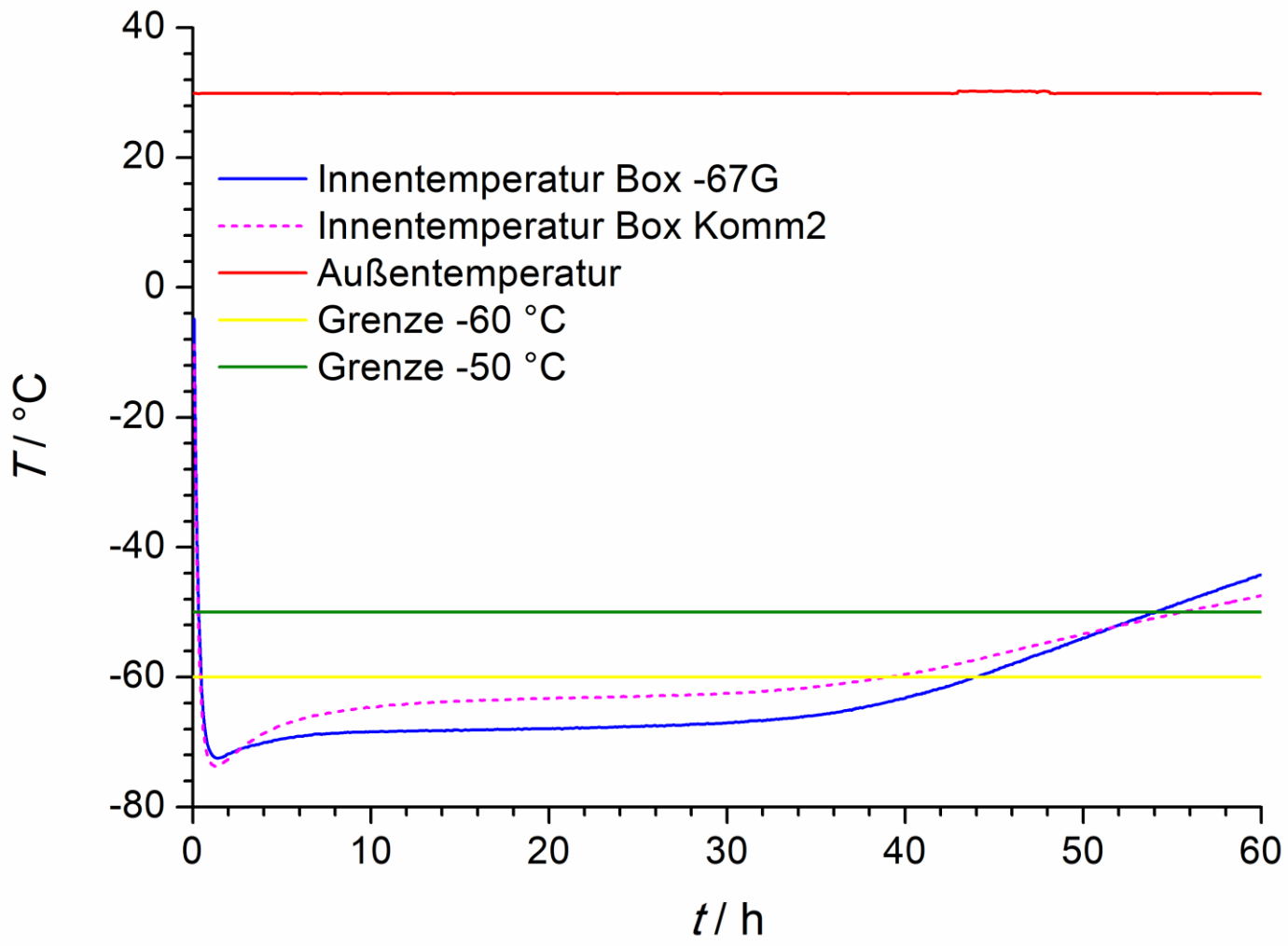
„worst-case“ Szenario

- Sensor oben in der Box
- Messung der leeren Box ohne Gut
- konstante Umgebungstemperatur



© ZAE Bayern

Exemplarische Ergebnisse mit va-Q-proof 11



© ZAE Bayern

Ergebnisse Boxentest mit -67G

Boxentyp	Haltezeit PCM		Haltezeit Trockeneis
	−60 °C / h	−50 °C / h	−60 °C / h
proof 11	≥ 42	≥ 54	≥ 126
proof 23	≥ 48	≥ 60	≥ 116
proof 74	≥ 54	≥ 66	> 144

Trotz im Vergleich zur Sublimationsenthalpie von Trockeneis (573 J/g) geringen Schmelzenthalpie des PCM (103 J/g):

Boxen mit PCM -67G einsatzfähig für „last-mile-distribution“ (24 bis 48 Stunden)

© ZAE Bayern

Trockeneisfreier Impfstofftransport
Entwicklung und Test von Kältespeichermaterialien

1. Motivation und Einführung
2. Vorgehen Materialentwicklung
3. Ergebnisse Materialentwicklung
4. Anwendungsnahe Tests
5. Zusammenfassung

© ZAE Bayern

Zusammenfassung

- Suche nach einem PCM mit Schmelzpunkt unter -60 °C, das sicher über -80 °C kristallisiert
- kein Kandidat mit zuverlässiger Kristallisation → Suche nach Keimbildnern
- Vorauswahl anhand von DSC-Messungen und Kristallisationsversuchen im Ultratiefkühlschrank
- Eutektikum im System $LiBr \cdot 5H_2O + H_2O$ mit Keim 2 als favorisiertes Material „-67G“: Stabil für über 40 Zyklen
- Boxentests zeigen Einsatzfähigkeit für mindestens zwei Tage.
- PCM zeigt kürzere Haltezeiten als Trockeneis, allerdings können Nachteile wie Sicherheitsrisiken und Einwegnutzung vermieden werden.

© ZAE Bayern

Quellen

[1] Vuillard G., Kessis, J.J., Équilibres solide-liquide et transformation vitreuse dans le système eau-chlorure de lithium. Bull.Soc.Chim.Fr. Ser.5 (1960), 2063-2067

[2] Kirgintsev, A. N, Trushnikova, L. N., Lavrenteva, V. F., Solubilities of inorganic substances in water (in Russian). Izdatelstvo Khimiya, 1972

[3] Dzuban, A. V., Voskov, A. L., Uspenskaya I.A., Phase diagram of HCOOK-(NH2)2CO-H2O system. J. Chem. Eng. Data, 58(2013), 2440-2448

[4] Danilov, V. P., Frolova, E. A., Kondakov, D. F., Avdushkina, L. I., Bykov, A. V., Orlova, V.T., Low-temperature anti-icing reagents in aqueous salt systems containing acetates and formiates. Theor. Found. Chem. Eng., 46(5)(2012), 528-535

[5] Narahara, R., Cold storage material composition and use thereof (EP 3 763 800 A1). Europäisches Patentamt, 2021

© ZAE Bayern

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Simon Pöllinger

ZAE Bayern
Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V.
Bereich: Energiespeicherung

Walther-Meißner-Straße 6
85748 Garching

Tel.: +49 89 329442-40
Fax: +49 89 329442-12

simon.poellinger@zae-bayern.de
http://www.zae-bayern.de

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

FKZ 03EN4012

Bayerische Klima-Allianz

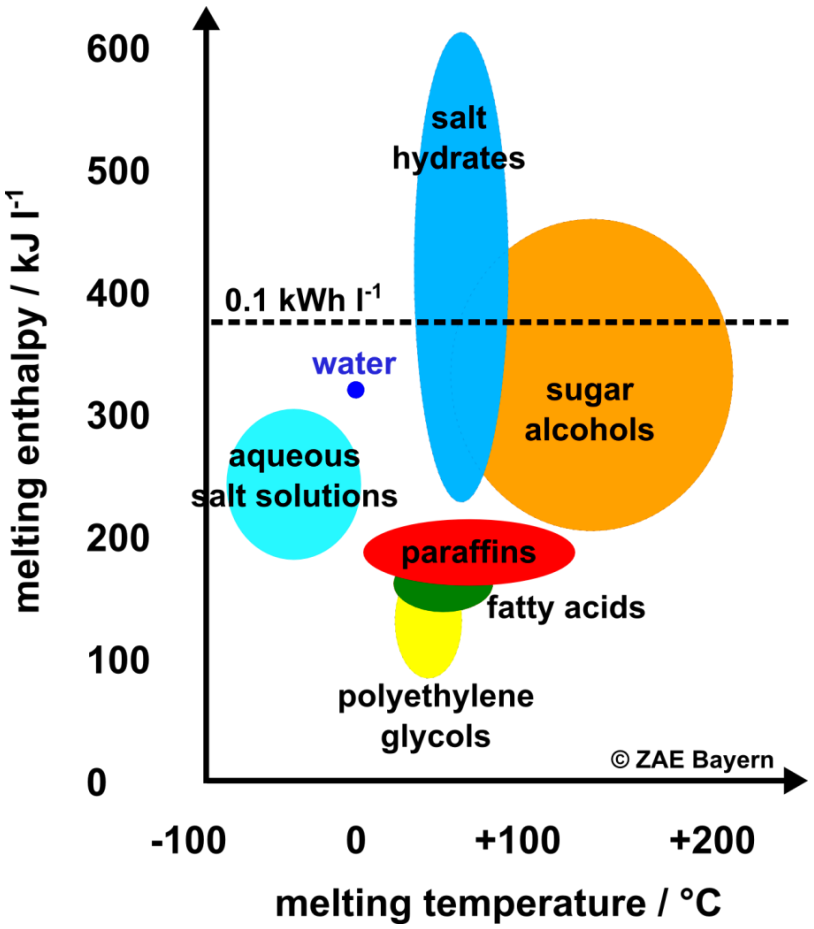
BVES BUNDESVERBAND ENERGIESPEICHER

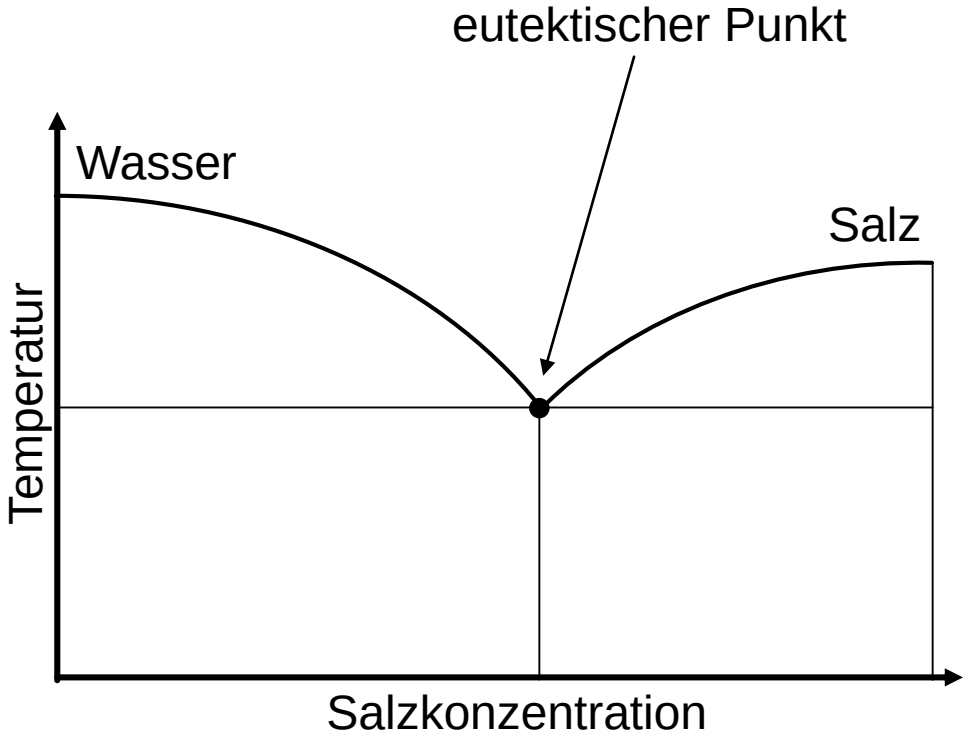
FVEE ForschungsVerbund Erneuerbare Energien Renewable Energy Research Association

ZUSE-GEMEINSCHAFT

ZAE BAYERN

Übersicht Phasenwechselmaterialien





© ZAE Bayern