

Hőtároló anyagok, hőtároló kompozitok

Baumli Péter

Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.,

Mérnöki Divízió (BAY-ENG), Miskolc.

Nanotechnológiai Kihelyezett Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem.

peter.baumli@bayzoltan.hu, peter.baumli@gmail.com

Absztrakt

A megtermelt hőt és energiát számos esetben nem a felhasználás időpontjában használjuk fel. Ahhoz hogy az előállított energia ne vesszen kárba, a tárolását valamilyen módon meg kell oldanunk, például hőtároló anyagok segítségével.

Hőtárolásnak nevezzük azt a folyamatot, amikor egy adott időpontban rendelkezésre álló, de szükségtelen (relatívánál kisebb értékű) hőenergia segítségével egy hőtároló anyagot felmelegítünk, azt egy ideig melegen tartjuk, vagy egyéb fizikai/kémiai módon tároljuk az energiát, majd amikor a hőre szükség van (amikor az relatívánál nagyobb értékű), azt a hőtároló anyagból visszanyerjük. Ehhez a hőtároláshoz megfelelő összetételű anyagokra van szükség, melyek képesek kis veszteség mellett tárolni az energiát. Jelen összefoglaló cikkemben a fázisváltó hőtároló anyagok bemutatására fókuszálok.

Bevezető

A hőtároló és fázisváltó anyagok kutatása az elmúlt 20 évben két területen volt jelentős: az egyik az áramszolgáltatás optimalizálása csúcsidőn kívül, a másik pedig a megújuló energia tárolása [1-4]. Az energia tárolása megvalósítható megfordítható fizikai vagy kémiai folyamatok segítségével, amelyek egyik irányba hő felvevők (endoterm), a másik irányba hő leadók (exoterm). A hőtároló anyagokat ez alapján különböző csoportokba sorolhatjuk:

A hőtároló anyagokat ez alapján különböző csoportokba sorolhatjuk:

1. érzékelhető hő formájában (szenzibilis) történő tárolás,
2. látenshő tárolás,
 - 2.1 Szorpciós folyamat segítségével,
 - 2.2. Kémiai energia formájában,
 - 2.3 Fázisátalakulás segítségével (szilárd-folyadék, szilárd-szilárd, szilárd-gáz, folyadék-gáz).

Szenzibilis hőtárolás esetén a hőtároló anyag felmelegítésével történik a hőtárolás. Erre a módszerre használják a vizet, kavicsot, betont, magasabb hőmérséklet esetén a NaNO_3 -

KNO_3 olvadékát. Szenzibilis hőtárolás esetén komoly hőszigetelést kell biztosítani a felmelegített anyag számára [5].

Szorpciós adszorpciós hőtárolás során a gőzök, gázok szilárd felületen történő megkötődésénél felszabaduló kondenzációs hő használják ki. Ezekben a rendszerekben nagy fajlagos felületű zeolitokat használnak, melyeknek felületét különböző ionokkal módosítják, a mind nagyobb mértékű kondenzációs hő elérése érdekében [6].

Kémiai folyamatok esetén olyan megfordítható reakció segítségével végzik a hőtárolást, amelynek reakció termékei külön, hő veszteség nélkül tárolhatóak. Ilyen lehetőséget biztosít a $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\Delta_r H^\circ = -64 \text{ kJ}$) kémiai reakció [7].

A hőtároló anyagok, és azon belül a fázisváltó anyagok különböző területeken kínálnak megoldást. Az elterjedésüket gátolja a hőtároló anyag hosszú távon megoldatlan stabilitása, a szükséges tároló konténer alapanyaga és az energiatároló anyag között fellépő korrózió problémája, másik megoldandó probléma, a hőtároló és a hőtároló anyagok jellemzően túlságosan alacsony hővezetése, ami lecsökkenti a hő felvétel és hő leadás sebességét.

A fázisváltó anyagokkal (phase change materials: PCM) szemben támasztott követelmények: a magas fajhő érték (J/gK), nagy fajlagos olvadáshő (J/g), nagy hővezetési tényező (W/mK), az olvadás-dermedés folyamat közben fellépő kis térfogatváltozás, alacsony túlhűtési hőmérséklet stb. Azonban nagyon nehéz találni vagy fejleszteni egy olyan PCM anyagot, amely minden fent említett tulajdonsággal egyszerre rendelkezik.

A mai kutatások fókuszában a következő típusú fázisváltó anyagok jelennek meg:

1. Fázisváltó emulziók, mint hőtároló anyagok
 - a) Fém-fém emulziók
 - b) Szerves emulziók
 - c) Só bázisú, vagy só tartalmú emulziók
2. Kompozitok, mint hőtároló anyagok
 - a) Fémmátrixú kompozitok
 - b) Sómátrixú kompozitok
 - c) Szerves anyagú kompozitok

A legelterjedtebben kutatott fázisváltó anyag a $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ sókeverék, ahogy azt Zoubir Acem és munkatársai [8] munkájukban ismertetik. A sók hővezetése alacsony (kb. $0,2 \text{ W/mK}$), ami limitálja a hőcserét az olvadás/kristályosodás folyamata során. A hővezetés mértékének javítására az irodalomban számos példát találhatunk. Ilyen például, hogy a sómátrixban nagy hővezetőképességű fémekből készített szálat, pl Al illetve Cu [9] fémhabokat [3], bordákat [10], valamint expandált természetes grafitot használnak [8].

Hőtároló anyagként a legegyszerűbben tisztán, adalék anyagoktól mentesen is alkalmazható a fázisváltó anyag. A következő fejezetekben elsőként erre mutatok példát az irodalomból, majd rátérek a kompozit rendszerek ismertetésére.

1. Egyfázisú PCM rendszerek

A $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ keverék [11] a leginkább vizsgált egyfázisú fázisváltó hőtároló anyag. Jellemzője, hogy 113°C -on szilárd fázisú fázisátalakulása van, amely folyamat entalpiája 34 illetve 38 J/g értéknek határoztak meg. Az eutektikus pont meghatározásában az irodalomban nincs egyetértés. Számos eredmény látott napvilágot, amelyek szerint az eutektikus összetétel olvadáspontja 220°C és 227°C között van, átlagosan 222°C . Az olvadást kísérő entalpiaváltozás értéke is különböző a különböző irodalmak szerint; legalacsonyabb érték 101 J/g, de az irodalomban 101-114 J/g közötti olvadást kísérő entalpia értékek is megtalálhatóak [11, 12]. Bauer szerint a kisebb entalpia értékek a valóságok [11].

A $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ keverék [11] a leginkább vizsgált egyfázisú fázisváltó hőtároló anyag. A $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ rendszer eutektikus hőmérséklet értékében az irodalomban nincs egyetértés. Számos eredmény látott napvilágot, amelyek szerint az eutektikus összetétel olvadáspontja 220°C és 227°C között van, átlagosan 222°C . Az olvadást kísérő entalpiaváltozás értéke is különböző a különböző irodalmak szerint; legalacsonyabb érték 101 J/g, de az irodalomban 101-114 J/g közötti olvadást kísérő entalpia értékek is megtalálhatóak [11, 12]. Bauer szerint a kisebb entalpia értékek a valóságok [11].

A klasszikusnak mondható $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ rendszer tulajdonságainak változtatása miatt három és több alkotós sókeverékeket is vizsgáltak. Így többek között $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$ [13], $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [14-16], $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ [17], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [16, 18], $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ [19] keverékeket. A nitrát bázisú sókon kívül vizsgáltak még kloridokat is, mint a NaCl-MgCl_2 [20], valamint LiCl , NaCl , KCl , SrCl_2 , CsCl sók különböző összetételű keverékei: LiCl (28.5–28.9) – CsCl (43.5–44.5) – KCl (13.7–14.1) – RbCl (13.3–13.5) [21, 22, 23]. A nitrát sókat alacsonyabb, míg a klorid tartalmú sókat magasabb hőmérsékletű fázisváltó anyagként alkalmazzák.

A.G. Fernández és munkatársai [16] LiNO_3 és/vagy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sók adagolásának hatását vizsgálták az általánosan használt $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ fizikai/termofizikai tulajdonságaira. Egyik legfontosabb céljuk a klasszikusan használt napenergia-sók ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$) olvadáspontjának csökkentése volt. A legalacsonyabb működési hőmérséklet 130°C volt, amit a következő sókeverékekkel értek el: 48% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 7% NaNO_3 + 45% KNO_3 ($130,61^\circ\text{C}$); 20% LiNO_3 + 52% KNO_3 + 28% NaNO_3 ($130,15^\circ\text{C}$), valamint a 30% LiNO_3 + 60% KNO_3 + 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (132°C). A LiNO_3 adagolással készült sókat nagy hőmérséklet tartományban használják, 130°C - 586°C között. Ettől magasabb hőmérsékleten nem alkalmazható, mivel a LiNO_3 forráspontján, 600°C -on termikusan disszociál.

Ezen sókeverékek alkalmazhatósága szempontjából fontos kérdés még a viszkozitásuk és a termikus stabilitásuk. Viszkozitás kapcsán Fernández [16] megállapította, hogy a csak $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ sókeverékek viszkozitása alacsonyabb volt, mint a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ keverékeké.

Hashiba és Akiyoshi [24] szabadalmában a NaNO_3 78,6 n/n%-ban, 7,55 m/m% van jelen a nem eutektikus $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ rendszerben. Ezen hőtároló anyag maximális munka

hőmérséklete 400°C . Hőtároló anyagként lehet továbbá használni 250°C minimum hőmérséklettel a $\text{CsNO}_3 - \text{NaNO}_3$, $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$, és $\text{RbNO}_3 - \text{NaNO}_3$ keverékeket is. Ha a rendszer minimum hőmérséklete 280°C akkor a $\text{LiBr} - \text{NaNO}_3$ rendszer is alkalmazható. Ehhez a szabadalomhoz kapcsolható, hogy T. Jriri [19] korábban a $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ szilárd rendszer termodinamikai vizsgálatával: hőkapacitásával, valamint szilárd-szilárd, szilárd-folyadék fázisátalakulást kísérő entalpiaváltozások meghatározásával foglalkozott.

2. Kétfázisú PCM rendszerek

Hőtároló anyagok, elsősorban a sók, hővezetési tulajdonságainak javítására fémszálakat, mint hővezetési tényezőt növelő fázisokat alkalmaztak. A fémszálak alkalmazása több nem kívánt problémát is felvet a PCM anyagok fejlesztése során. Egyrészt megnöveli a termék tömegét és előállítási költségét. Ezen túlmenően a fémszál/sómátrix határfelületén korróziós folyamatok is lejátszódhatnak. Erre való tekintettel a kutatók figyelme a fémekről a karbon formákkal készített kompozit rendszerek fejlesztése felé fordult, ahogy ezt a következő irodalmi összefoglalóból is láthatjuk. A karbon formák (grafit szál, szénhab) alkalmazása azért jöhet szóba, mert a korrózióval szemben ellenálló, és a fázisváltó anyagként alkalmazott sóoldadékokkal nem lépnek reakcióba. Ezen túlmenően, a grafit sűrűsége kisebb, mint a fémeké. A hővezetés javítása érdekében karbon formákat, grafit adalék anyagokat használnak [25, 26] valamint grafit habokat, melyeket a fázisváltó anyag olvadékával megtöltöttek [27, 28, 29]. Az utóbbi időben a szénszálakból álló ecsetszerű terméket („carbon-fiber brushes”) [30, 31] és nanoszálakat alkalmaznak [32, 33, 34].

A hővezetést javító adalékanyagokkal készített kompozitok mátrixa a sókeverékeken túl szerves fázis is lehet, így főként paraffin [25], valamint cukor alkoholok, polimerek [35]. A következő két alfejezetben irodalmi összefoglalót mutatunk be mind a sómátrixú, mind a szerves mátrixú hőtároló kompozit anyagokra.

2.1. Sómátrixú/ X (ahol X=grafit-, szén-, fémszál, illetve ezek habjai) kompozit PCM rendszerek

Y.J. Zhao és munkatársai [36] nagy hővezető képességű adalékanyagot alkalmaztak. Ez az anyag kénsavval kezelt, expandált természetes grafit volt, amellyel a fázisváltó anyagként alkalmazott $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ sókeverék hővezetőképességét tudták javítani. Ugyancsak ezt a természetes, expandált grafitot alkalmazták kutatásaik során Acem és kutatócsoportja [8] valamint Lopez és munkatársai [37] két különböző szobahőmérsékletű tömörítési módszert alkalmazva a $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (50-50 mol%) /expandált természetes grafit (ENG) kompozit készítéséhez. Az első esetben egytengelyű nyomást alkalmaztak, melynek során a sókeverék-port és az ENG szemcséket sajtolták össze, az alkalmazott nyomást 50-100 bar között változtatták. A másik eljárás során izosztatikus préselést alkalmaztak. Az első módszer segítségével a grafitnak egy réteges elrendeződését hozták létre a só mátrixban, míg a másik módszer egy kevésbé homogén eloszlású kompozitot vezetett, gömbszerű só fázis

megjelenésével. Megállapították, hogy a só/grafit kompozitok hidegprézelése egy egyszerű és hatásos módja azok hővezetésének növelésére [8].

Expandált grafit/só kompozitot infiltrációs módszerrel, ahogy azt Aktay és munkatársai [38 (in [36])] tették, valamint a nitrátsók vizes oldatának felhasználásával, ultrahangos kezelés segítségével [39] is létre lehet hozni.

A grafit formák közül alkalmaznak még grafit szemcséket, valamint szálakat is. Frusteri és kollégái cikkükben a szervetlen fázisváltó anyagok hővezető képességének javításával foglalkoztak, valamint az alkalmazott szénszálak hatását vizsgálták a hővezető képességre [34]. Fázisváltó anyagként $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ eutektikus sókeveréket használtak, amely további 7,5 wt% of NH_4NO_3 sót is tartalmazott. Az alkalmazott sómátrixhoz különböző hosszúságú szénszálakat adagoltak. A kompozit (fázisváltó anyag és szénszál) homogenitásának fontos szerepe van a hőátadás javításában. Az elért eredmények alapján világosan kiderült, hogy lineáris kapcsolat van a szénszál mennyisége és a hővezetés között. Megállapították, hogy a hővezetés mértékének javulása annál jobb, minél homogénebb eloszlású volt a kompozit. Vizsgálataik során megállapították, hogy az a rendszer, amelyik mikroszálakat tartalmazott, számos töltési – kisütési ciklus után is homogén maradt és a kompozitban semmilyen fáziskiválás nem jelentkezett.

A klasszikus $NaNO_3$ - KNO_3 só és karbon fázisokkal készített PCM kompozitok összetétele, mind a mátrix, mind a második fázis tekintetében változhat. Erre példa Pincemin és munkatársainak kutatása [2]. Munkájuk során különböző összetételű só/grafit szemcsés kompozitot fejlesztettek ki, a mátrix anyagként nitrátokat ($NaNO_3$, KNO_3), hidroxidokat ($NaOH$, KOH) és kloridokat ($ZnCl_2$, $NaCl$, KCl) alkalmaztak.

Yong Li kutatócsoportja [40] $KNO_3/NaNO_3$ (50:50 mol%)/ SiC kerámiából álló méhsejt struktúrájú fázist alkalmazva hoztak létre új PCM kompozitot.

Zhiwei Ge és munkatársai [41] fázisváltó anyagként $LiNaCO_3$ -ot használtak, amelyet nátrium-karbonáttól Na_2CO_3 és lítium-karbonáttól Li_2CO_3 állítottak elő. A kompozit vázát magnézium-oxid valamint karbon alkotta.

F. Ye és csoportja [42] kutatómunkájának fókuszában a Na_2CO_3/MgO /többfalú karbon nanocső kompozit állt, amelyet mint fázisváltó hőtároló anyagként használtak, és vizsgáltak.

A sómátrixú grafit fázissal készített hőtároló kompozitok esetén közös probléma, hogy a mátrix anyagban porozitás jelenik meg. Ezen túlmenően a grafit fázis eloszlásának homogenitása sem biztosított, kristályosodás közben a szénszálak újrarendeződnek, változik a kompozit homogenitása.

2.2. Szerves mátrix kompozit PCM rendszerek

Fázisváltó anyagként természetesen nem csak sókat, sókeverékeket alkalmaznak, hanem szerves anyagokat, szerves keverékeket (pl.: paraffin, naftalin, propionsav-amid) és zsírsavak (pl.: mirisztinsav, palmitinsav, sztearinsav) [1].

Kompozit szerves PCM anyagcsalád fejlesztését is számos kutatócsoport tűzte ki célul. A leginkább vizsgált szerves PCM anyag a paraffin, amelyet önmagában alkalmazva nikkelhabba illetve rézhabba [43], valamint porózus grafitba [29] impregnálnak.

A paraffint más szerves fázisokkal együttesen is alkalmazhatják, erre példa Xiao és munkatársai [25] kutatása. Paraffin, sztirén-butadién-sztirén (SBS) triblokk kopolimer és exfoliált grafit (EG) felhasználásával készítettek kompozitot. A kompozitban a paraffin szilárd-folyadék fázisváltáson megy keresztül, az SBS által képzett hálóban, és így a megolvadt paraffin fázis nem csepeg ki a kompozitból. A kompozitban jelen lévő grafit pedig a hővezetési tulajdonságokat javítja.

M. U. Christ és munkatársai [35] szabadalmukban különböző anyagokat használtak látens hőt tároló anyagként, így pl. paraffinokat, cukor alkoholokat, polimereket, vizet, szerves savakat és ezek keverékeit, sók vizes oldatait, só hidrátokat és keverékeit, organikus és inorganikus sókat és só keverékeket, valamint klatrát hidrátokat és alkáli fém hidroxidokat. Munkájukból példaként említhetjük, amikor a fázisváltó anyag állhat két fázisból, pl. nátrium-acetát-trihidrátból és paraffin viaszból, amely 2V/V% expandált grafitot tartalmaz. A felhasznált grafit 5 μ m-20mm szemcsékből préselt hálószerű formában van jelen a kompozitban.

A szerves mátrixok esetében, hasonlóan a szervetlen sókból készített PCM rendszerekhez, a jó hővezetést szolgáló második fázis nem csak porózus szerkezet lehet, hanem szálas, szemcsés anyagok is lehetnek. A grafit szálakkal készített szerves kompozit PCM rendszerek hővezetési tulajdonságait vizsgálta Fukai és kutatócsoportja [4]. Kétféle PCM kompozitot állítottak elő, aszerint, hogy a grafit fázis a mintában hogyan helyezkedik el. Az elsőben véletlenszerűen orientált szálakkal, a másodikban ecetszerűen elrendezett szálakkal dolgoztak. Fázisváltó anyagként paraffint alkalmaztak. Mindkét esetben a PCM hővezetési tulajdonsága javult. A véletlenszerűen orientált szálakat tartalmazó kompozit esetén a szálak hossza minimálisan befolyásolta a hővezetőképességet. Az ecetszerű grafit alkalmazása során a PCM hővezetése elérte az elméletileg meghatározott maximális hővezetési értéket.

Összefoglalás

A hőenergia tárolás kérdéskörét napjainkban számos kutatócsoport vizsgálja. A hőtárolás klasszikus módja, a szenzibilis, azaz érzékelhető hő formájában történő tárolás nem minden esetben megoldható, ráadásul rövidtávon a tárolt energiát fel is kell használni, valamint a szenzibilis tárolás komoly hőszigetelést is igényel. A hosszabb idejű hőtárolás lehetőségét a látenshő formájában történő hőtárolás biztosítja, amely során a hőtároló rendszerben végbemenő szorpciós folyamatokat, kémiai reakciókat, fázisátalakulásokat használjuk fel, hogy a megtermelt hőenergiát raktározzuk.

A látenshő tárolására szolgáló fázisváltó anyagok előállítására szervetlen, valamint szerves anyagokat, keverékeket használnak, így a klasszikus KNO₃-NaNO₃ sókeveréket, hidroxidokat, kloridokat, míg a szerves anyagok közül paraffinokat, cukor alkoholokat,

polimereket, szerves savakat, stb. Ezen anyagok jó hatásfokkal képesek tárolni a hőt, viszont a hővezetésük nem kielégítő. A fázisváltó anyagok hővezetését jó hővezető képességű második fázis alkalmazásával létrehozott kompozitok segítségével oldják meg.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a EITKIC_12-1-2012-0008 projekt támogatásával valósult meg.

Felhasznált irodalom

- [1] Belén Zalba, José M. Marin, Luisa F. Cabeza, Harald Mehling: Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications; *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 251–283
- [2] S. Pincemin, R. Olives, X. Py, M. Christ: Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 603–613
- [3] S.M. Hasnain: Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: heat storage materials and techniques, *Energy Convers Manage.*, 11 (1998), pp. 1127–1138
- [4] Jun Fukai, Makoto Kanou, Yoshikazu Kodama, Osamu Miyatake: Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers; *Energy Conversion & Management* 41 (2000) 1543±1556
- [5] Robert Hastings, Maria Wall (editors) *Sustainable solar housing, Exemplary buildings and technologies*, vol 2, London 2007, ISBN-13: 978-1-84407-326-9
- [6] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke: Studies of the Water Adsorption on Zeolites and Modified Mesoporous Materials for Seasonal Storage of Solar Heat, *Solar Energy* 76 (2004) 339–344
- [7] K. Darkwa: Thermochemical energy storage in inorganic oxides: an experimental evaluation, *Applied Thermal Engineering* Vol. 18, No. 6, pp. 387-400, 1998
- [8] Zoubir Acem, Jerome Lopez, Elena Palomo Del Barrio: KNO₃/NaNO₃-Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I.-Elaboration methods and thermal properties, *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 1580-1585.
- [9] N. Douss, F. Meunier: Effect of operating temperature on the coefficient of performance of active-carbon methanol systems, *Heat Recovery Syst.*, 8 (5) (1988), pp. 383–392
- [10] R. Velraj, R.V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, K. Schwarzer: Heat transfer enhancement in a latent heat storage system, *Solar Energy*, 65 (3) (1999), pp. 171–180
- [11] Thomas Bauer, Doerte Laing, Rainer Tamme: Overview of PCMs for concentrated solar power in the temperature range 200 to 350 °C, *Advances in Science and Technology* Vol. 74 (2010) pp 272-277
- [12] Derek J. Rogers and George J. Janz: Melting-Crystallization and Premelting Properties of NaNO₃-KNO₃. Enthalpies and Heat Capacities, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 424-428

- [13] Rene I. Olivares: The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres, *Solar Energy* 86 (2012) 2576–2583
- [14] Rene I. Olivares, William Edwards: $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres, *Thermochimica Acta* 560 (2013) 34–42
- [15] Tao Wang, Divakar Mantha, Ramana G. Reddy: Thermal stability of the eutectic composition in $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ ternary system used for thermal energy storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 100 (2012) 162–168
- [16] A.G. Fernández, S. Ushak, H. Galleguillos, F.J. Pérez: Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca(NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants, *Applied Energy* 119 (2014) 131–140
- [17] F. Roget, C. Favotto, J. Rogez: Study of the $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ and $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--LiNO}_3$ eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant, *Solar Energy* 95 (2013) 155–169
- [18] Judith C. Gomez, Nicolas Calvet, Anne K. Starace and Greg C. Glatzmaier: $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants, *J. Sol. Energy Eng* 135(2) (2013) 021016
- [19] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, J.C. Mathieu: Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO_3 , KNO_3 and CsNO_3 and their transitions, *Thermochimica Acta* 266 (1995) 147-161
- [20] Ying Zheng, Weihuan Zhao, Joseph C. Sabol, Kemal Tuzla, Sudhakar Neti, Alparslan Oztekin, John C. Chen: Encapsulated phase change materials for energy storage – Characterization by calorimetry, *Solar Energy* 87 (2013) 117–126
- [21] Murat M. Kenisarin: High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 955–970
- [22] A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau, R. Grena, M. Celino, M. Falconieri, F. Rondino: Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico, Report Ricerca di Sistema Elettrico Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Settembre 2013
- [23] Pascal Heilmann: Evaluation, Neuentwicklung und Optimierung des Eigenschaftsprofils von Salzschnmelzen für die Verwendung als Wärmeträgerfluide, PhD értekezés, Wuppertal, Németország 2013
- [24] Hashiba Michitaro, Akiyoshi Ryo: Heat storage system, International Application, WO/2014/185178 patent; 20.11.2014
- [25] M. Xiao, B. Feng, K. Gong: Thermal performance of a high conductive shape-stabilized thermal storage material, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 69 (2001), pp. 293–296
- [26] M. Xiao, B. Feng, K. Gong: Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high conductivity, *Energy Convers. Manage.*, 43 (2002), pp. 103–108

- [27] X. Py, R. Olives, S. Mauran: Paraffin/porous-graphite composite as a high and constant power thermal storage material, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44 (2001), pp. 2727–2737
- [28] O. Mesalhy, K. Lafdi, A. Elgafy: Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes, *Carbon*, 44 (10) (2006), pp. 2080–2088
- [29] A. Mills, M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj: Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix, *Appl. Therm. Eng.*, 26 (2006), pp. 1652–1661
- [30] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, O. Miyatake: Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45 (2002), pp. 4781–4792
- [31] K. Fujioka, K. Hatanaka, Y. Hirata: Composite reactants of calcium chloride combined with functional carbon materials for chemical heat pumps, *Appl. Therm. Eng.*, 28 (4) (2008), pp. 304–310
- [32] A. Elgafy, K. Lafdi: Effect of carbon nanofiber additives on thermal behaviour of phase change materials, *Carbon*, 43 (2005), pp. 3067–3074
- [33] J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, O. Miyatake: Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers, *Energy Convers. Manage.*, 41 (2000), pp. 1543–1556
- [34] F. Frusteri, V. Leonardi, S. Vasta, G. Restuccia: Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers; *Applied Thermal Engineering* 25 (2005) 1623–1633
- [35] Martin U. Christ, Oswin H. Ottinger, Jurgen J. Bacher: Latent heat storage material and process for manufacture of the latent heat storage material, United States Patent, US 7,923,112 B2; Apr. 12, 2011
- [36] Y.J. Zhao, R.Z. Wang, L.W. Wang, N. Yu: Development of highly conductive KNO₃/NaNO₃ composite for TES (thermal energy storage), *Energy* 70 (2014) 272-277
- [37] J. Lopez, Z. Acem, E. Palomo, D. Barrio: KNO₃/NaNO₃-graphite materials for thermal energy storage at high temperature. Part II. Elaboration methods and thermal properties, *Appl Therm Eng*, 30 (13) (2010), pp. 1586–1593
- [38] K.S.C. Aktay, R. Tammé, H. Müller-Steinhagen: Thermal conductivity of high temperature multi-component materials with phase change, *Int J Thermophys*, 29 (2008), pp. 678–692
- [39] Junbing Xiao, Jin Huang, Panpan Zhu, Changhong Wang, Xinxi Li: Preparation, characterization and thermal properties of binary nitrate salts/expanded graphite as composite phase change material, *Thermochimica Acta* 587 (2014) 52–58
- [40] Yong Li, Bei Guo, Guanfei Huang, Shuichi Kubo, Pengcheng Shu: Characterization and thermal performance of nitrate mixture/SiC ceramic honeycomb composite phase change materials for thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering*, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.02.008

Baumli P., *Anyagok Világa (Materials World)* 2 (2015) 9-19

- [41] Zhiwei Ge, Feng Ye, Hui Cao, Guanghui Leng, Yue Qin, Yulong Ding: Carbonate-salt-based composite materials for medium- and high-temperature thermal energy storage, *Particuology* 15 (2014) 77–81
- [42] Feng Ye, Zhiwei Ge, Yulong Ding, Jun Yang: Multi-walled carbon nanotubes added to Na₂CO₃/MgO composites for thermal energy storage, *Particuology* 15 (2014) 56–60
- [43] X. Xiao, P. Zhang, M. Li: Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material, *Appl Energy*, 112 (2013), pp. 1357–1366