

Válasz Dr. Imre Attila bírálatára

Németh Bence László

„Természetes eredetű szerves látens hőtároló kalcium-alginát mikrokapszulák fejlesztése”

című, nyilvános védésre bocsátott
doktori (PhD) értekezése tárgyában

Témavezető:

Dr. Feczko Tivadar
tudományos főmunkatárs

Köszönöm szépen Dr. Imre Attila alapos és segítő szándékú bírálatát, illetve a dolgozatom értékelésére szánt idejét. A megfogalmazott kérdésekre a következőkben válaszolok:

1. Kérdés

Mikrokapszulázott rendszereknél a jelek szerint legalább 19% lesz a „holt” tömeg, azaz a kapszulának a látens hő tárolására nem használható része. Ezzel összességében a hőtárolásra használt anyag látens hőjét „lerontjuk”, mintegy az össz-tömegnek egy új, alacsonyabb effektív látens hő adva. Ez a 19% akár jóval magasabb is lehet. Foglalkozott-e azzal a Jelölt, hogy adott alkalmazásoknál meddig éri meg kapszulázni (és így könnyebben kezelhetővé tenni) a hőtároló anyagot és mi az a határ, ahol már inkább más technológiát (pl. parafinnal töltött, belső hőcserélős hőtartályt) kellene használni?

Válasz: A fázisváltó látens hőtároló anyagok műszaki jelentősége abban rejlik, hogy összehasonlítva a csak érzékelhető hő tároló megoldásokkal (például: cserépkályha) a fázisváltozás pillanatában akár két nagyságrenddel nagyobb mennyiségű hő képesek elnyelni illetve felszabadítani állandó hőmérsékleten. A gyakorlatban ez a „pillanat” nem a klasszikus fizikai-kémiai értelemben vett olvadáspont, hanem elsősorban az anyag tisztaságától és az adott rendszer aktuális hőátadási tényezőitől függő olvadási illetve megszilárdulási hőmérséklettartomány. Egy valós rendszerben a fajhő és a látens hő együttesen vesz részt a hőtárolásban, mert a hőakkumulátor feltöltése és kisütése az esetek döntő többségében az előzőekben említett fázisváltozási hőmérséklettartományon kívülre esik. Ideális esetben a hőakkumulátor működési hőmérséklete a benne alkalmazott hőtároló anyag fázisváltozási hőmérséklettartományához közeli hőmérséklet. Minél szélesebb tartományban eltávolodunk a fázisváltozási hőmérséklettől, annál inkább veszi át döntő hányadában a fajlagos hőkapacitás révén az érzékelhető hő tárolása a főszerepet, devalválva ezzel a látens hőtárolás előnyeit. A kapszulázott hőtároló anyagoknál a rendszerbe beépített „csomagolóanyag” lerontja a hőakkumulátor hőtároló képességét a tiszta fázisváltó anyaghoz képest. A fázisváltó hőtároló anyag önmagában általában a gyakorlatban nem használható fel, mert a tömbfázis hővezetőképessége alacsony. Ennek kiküszöbölésére a rendszerbe bordás hőcserélő elemeket

építenek. A hozzáadott hőcserélő, anyagminőségétől és dimenzióitól függően lerövidíti a feltöltési-kisütési ciklusok műveleti idejét. Ennél a megoldásnál ugyanúgy többlettömeget kell a rendszerbe beépítenünk, hogy a fázisváltás kínálta hőtárolás előnyeit kiaknázhassuk. Így a kapszula fala helyett a hőcserélő adja a „holt” tömeget. A kapszulázott és a hőcserélővel szerelt változatok alkalmazhatósága mindig a gyakorlati feladattól függ, hogy az adott rendszer melyikhez illeszthető optimálisan. Ha elképzelünk egy elektronikai alkatrészt, például szenzor alaplapját, aminek a hőkapacitását egy hőmérséklettartományon belül meg kell kétszerezni úgy, hogy közben a tömege nem változik jelentősen akkor akár egészen kevés (néhány százalék) fázisváltóanyag kapszulába zárása is elfogadható lehet. Következésképpen, véleményem szerint akkor járok el helyesen, ha erre a kérdésre egyértelmű határt nem jelölök meg, csak érintem a téma legfontosabb összetevőit.

2. Kérdés

Érdemes lehet-e mezo- vagy nano- (azaz még kisebb, illetve kissé nagyobb) kapszulaméretek felé elindulni?

Válasz: A HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Funkcionális Nanorészecskék Kutatócsoportjában végzett munkám során vizsgálunk mikrokapszulázott (átlagos szemcseméret 5 μm) illetve makrokapszulázott (1-200 cm legnagyobb kiterjedéssel jellemezhető) fázisváltó hőtároló anyagokat. A kutatómunka során szerzett tapasztalatok és tudományos irodalmi háttérrel áttekintve a kapszulaméretre vonatkozó bírálói kérdés összetett, ezért három alválaszpontban foglalom össze gondolataimat.

- A mikrokapszulázott hőakkumuláló rendszerekre jellemző, hogy a különböző anyagokba történő integrálásuk könnyen megvalósítható és az így keletkezett kompozitok felületi sérülése esetén, vagy méretre vágáskor csak elenyésző számban sérül kapszula, így a környezetbe kerülő kis tömegű kapszulátöltet nem okoz problémát a felhasználásban. A kis méretüknek köszönhetően kevésbé érzékenyek a mechanikai behatásokra, mert azok elől a kapszulák képesek részben kitérni. Példaként, speciális keringtetett hőtároló zagyok esetében, ahol a mikrokapszulák folyadékban szuszpendálva helyezkednek el, szivattyú általi mozgatásuk alatt a részecskék sérülése és a szemcseméretük között szoros összefüggés áll fent. Ezekre a kapszulákra jellemző, hogy nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, valamint a vékonysága ellenére mechanikailag stabil kapszulafal együttesen kiemelkedő hőátadási tulajdonságokat biztosítanak. A kapszulák átlagos szemcseméretének 1 μm alá történő csökkentése esetén gyakrabban megfigyelhető a fázisváltó töltet jelentős túlhűlése, ami feltehetően a kis tömegű kapszulázott anyagnak és a megváltozott felületi viszonyoknak köszönhető. Ilyen méretek mellett már nem elhanyagolható jelenség, hogy a molekulák szabad mozgása gátolt a folyadékban, emiatt kisebb valószínűséggel alakulnak ki a kristályosodást indító úgynevezett kristálycsírák, amiből azután a valódi kristályok fejlődnek. A kristályos állapota az anyagnak magasabb rendezettséget hoz létre a folyadékfázishoz képest, a részecskék mozgástere szűkül. A két állapot közötti energiakülönbséget használjuk fel, amikor látens hőtárolás módszerével raktározzuk a hőt. Extrém példaként, ha létezne olyan nanokapszula amibe csak egy vagy néhány részecskét zárnánk be, a kristályrács nem tudna kialakulni, így látens hőtárolásra sem lenne használható.

- A makrokapszulázott fázisváltó anyagok egyedi szemcséi könnyen felismerhetők, köznap értelemben kézzelfoghatóak. Fizikai méreteik miatt általában különálló egységként használják fel azokat, nem pedig integrálva. A megfelelő mechanikai ellenállóképesség biztosítása érdekében nem lehet a kapszula fala túlzottan vékony. A gyakorlatban emiatt a héjtöltőtömeg arány nem javítható korlátlanul. A mikrokapszulázott rendszerekhez képest a makrokapszulák sérülése esetén jelentős mennyiségű fázisváltó hőtároló anyag kerül a környezetbe, ezt az alkalmazásoknál figyelembe kell venni. A makrokapszulák fajlagos felülete jelentősen kisebb mikrokapszulázott társaikhoz képest, valamint a belsejükben található anyaghoz vezető úton a hő számára jelentősebb akadályt kell leküzdeni. A kapszula méretének növelésével a fázisváltó anyag egyre jobban egy tömbfázishoz hasonlítható, ahol a hőátadási tényezők kedvezőtlenebbek. A makrokapszulázott hőakkumulátor cellák így olyan alkalmazásokban lehetnek előnyösen alkalmazhatóak, ahol nem kell gyors töltési, illetve kisütési ciklusokkal számolni. Az alkalmazásukra talán a legjobb példa az álmennyezetben elhelyezett tasakokba csomagolt látens hőtároló anyagok, ahol az épületben klimatizálási feladatokat látnak el, gazdaságosabbá téve ezáltal az aktív gépészeti elemek (például: hőszivattyú) üzemmenetét.

- A különböző szemcseméretű kapszulákról tett gyakorlati megállapításaimat alkalmazva az általam kifejlesztett kalcium-alginát héjjal rendelkező szerves látens hőtároló modellanyagot tartalmazó részecskékre, valamint figyelembe véve ezek előállításához használt technológiai lépések jellemzőit a mezo mérettartomány irányába látok lehetőséget a kutatásfejlesztésre. A héjképzési eljárás kisebb méretű kapszulák gyártására nem alkalmas, elsősorban azért mert az ehhez tartozó vékonyabb héj nem kellően ellenálló, valamint a folyamat egyes lépéseit nem lehet fizikailag és rentábilisan alkalmazni. A szabadalmaztatott hőtároló mikrokapszulák léptéknövelt gyártása során óhatatlanul is előfordult, hogy esetenként a magrészecskék kettes ritkábban hármas ikrekként kapszulázódtak be. Ezek az alakzatok elkezdtek hasonlítani egy nagyobb átmérőjű magrészecskéhez, de általában egy pálcika alakú részecskéhez. Figyelembe véve, hogy ezek a részecskék úgy képződtek, hogy a magrészecskék szorosan és véglegesen összetapadtak a kapszulázó oldatban, de héjvastagságuk nem tért el jelentősen az egyedi mag héj részecskékhöz képest, a bezárt fázisváltó anyag tömege feltehetően nagyobb volt. Ebből a megfigyelésből kiindulva, irányítottan módosított magrészecskéket használva még előnyösebb tulajdonságú részecskék lennének készíthetők. A magrészecskék bevonását sablonban végezve a hulladék mennyisége jelentősen lecsökkenne, ami által a gazdaságos üzemi termelés megvalósulhatna.

3. Kérdés

A 3. fejezetben (33. oldal) a Jelölt a kapszulák felületén megjelenő penészfoltokat a degradáció „egyértelmű jelei”-ként azonosította. Itt valóban degradálódott a kapszula, pl. csökkent a falvastagság, vagy csak a penész nemkívánatos volta volt a probléma? A penészt eltávolítva használhatóvá váltak a kapszulák?

Válasz: A tárolóoldatban a penész szaporodása számára az egyetlen szénforrást a hőkezelésre várakozó előformázott részecskék jelentették. A penészfoltok részben a nyers kapszulák héj anyagából táplálkoztak, csökkentve ez által a bevonat mennyiségét, minőségét. Megfelelően hosszú idő elteltével feltehetően képesek lettek volna a hidrogél „elő” kapszulafalat véglegesen tönkretenni. A penészesedés jeleit látva, ilyen hosszútávú kísérletet nem végeztem, de a pilot kísérletek során, még ha nem is szándékosan, előfordult olyan eset, hogy részben

mikrobiológiai degradáción átesett gyártásközi anyagot használtam fel. Az ebből létrejövő kapszulák nem mutattak különbséget teljesen frissen készített társaikhoz képest. Fontos megjegyezni, hogy látható penészfoltokat tartalmazó részecskéket nem használtam fel (a láthatóan fekete tömeget a tetejéről eltávolítottam a zagnak). Ettől függetlenül, mint ahogy a penészfoltokat tartalmazó lekvárt már nem használjuk fel, hiszen számunkra láthatatlanul, de tartalmaz penészmaradványokat, így a lefölezött golyókon is voltak ilyen maradványok.

4. Kérdés

Szükség lehet-e ezüst nanorészecskékre olyan alkalmazásokkor, amikor nagy valószínűséggel nem, vagy csak csekély méretben érheti nedvesség a részecskéket, pl. falfestékként alkalmazva, amikor remélhetőleg csak a légköri nedvességgel kell számolni? Ekkor a hővezetőképesség ezüst helyett esetleg más, olcsóbb nanorészecskék alkalmazásával is növelhető lenne.

Válasz: A kalcium-alginát héjú hőtároló mikrokapszulák épületszerkezetekbe történő integrálása során meglátásom szerint biztonsági okokból érdemes antimikrobiális hatással felvértezni a kapszulákat. Nem állandó jelleggel, de előfordulhatnak olyan körülmények, például rosszul átszellőzött helyeken úgymint szorosan a falhoz tolt bútorokhoz közeli helyeken, hőhidas épületszerkezeti elemek környezetében, ahol jelentős mennyiségű páralecsapódás jelentkezhet. Ezekben az esetekben előnyként jelentkezik, ha az egyébként biológiailag lebontható, hőtároló mikrogömbök kikezdhetősége késleltetett. Az ezüst nanorészecskék helyett réz vagy réz-oxid nanorészecskékkal feltehetően hasonló eredményt lehetne elérni kedvezőbb áron. A nátrium-alginát réz ionokkal is gél állapotú csapadékot képez, tehát nanorészecskék alkalmazása nélkül is be lehetne építeni a héjanyagba a nehézfém ion komponens, ami a tulajdonképpeni csíraölő hatásért felelős. Ebben a megoldásban valószínűleg a hővezetőképessége a kapszulafalnak nem jelentősen változna. Amennyiben, olyan alkalmazás fókuszába kerülnének a kalcium-alginát héjú kapszulák, hogy a héjanyag hővezetőképességét javítani kell, ezt például grafit vagy hővezető műszaki kerámia részecskékkal lehetne megtenni. Felmerülhet a kérdés, hogy miért nem a jól bevált hővezető adalék a cink-oxidot jelöltem meg, mint lehetséges komponens. Ennek az az oka, hogy a cink-oxid a nátrium-klorid oldatban feloldódik, ami a gyártástechnológia mellékterméke.

Budapest, 2024. 02. 06.

Tisztelettel:

Németh Bence László