

Eindrapport – Cap4Heat

Dr. Henk Huinink¹, Prof. Olaf Adan², Prof. David Smeulders³

Contents

1	Gegevens project	2
2	Afkortingen.....	2
3	Inhoudelijk eindrapport.....	3
3.1	Samenvatting.....	3
3.2	Inleiding.....	3
3.3	Doelstelling.....	4
3.4	Werkwijze	4
3.5	Resultaten	5
3.5.1	Gesynthetiseerde materialen.....	5
3.5.2	K ₂ CO ₃ /Vermiculiet.....	5
3.5.3	LiCl houdende SiO ₂ -capsules	6
3.5.4	Met LiCl houdende mesoporeuze matrices	7
3.6	Discussie, conclusie en aanbevelingen	8
4	Uitvoering van het project.....	9
4.1	Technische en organisatorische problemen	9
4.2	Wijzigingen ten opzichte van het projectplan	9
4.3	Kennisverspreiding.....	9
5	Financiële rapportage	9
6	Appendix A – midtermrapport	11
7	Appendix B – eindrapport	12

¹ TU Eindhoven / email: h.p.huinink@tue.nl

² TU Eindhoven & TNO Materials & Solutions / email: olaf.adan@tno.nl

³ TU Eindhoven / email: d.m.j.smeulders@tue.nl

1 Gegevens project

Projectnummer: 1407201

Projecttitel: Cap4Heat - Encapsulation of heat storage materials: improving stability

Penvoerder en medeaanvragers: TU Eindhoven (Penvoerder) en Wendelin

Projectperiode: 9 februari 2018 – 21 november 2019

Het project is uitgevoerd met TKI toeslag subsidie van het Ministerie van Economische Zaken voor TKI Urban Energy, Topsector Energie. <http://www.tki-urbanenergy.nl>.

2 Afkortingen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVS	Dynamic Vapor Sorption
FO	Fundamenteel Onderzoek
HVAC	Heating Ventilation Air Conditioning
TCES	Thermo-Chemical Energy Storage
TCM	Thermo-Chemical Material
TGA	Thermo-Gravimetric Analysis
TRL	Technology Readiness Level
TUE	Technische Universiteit Eindhoven
V	Vermiculite
XRD	X-Ray Diffraction

3 Inhoudelijk eindrapport

3.1 Samenvatting

- Voor TCES (thermochemische energy opslag) toepassingen zijn zout(hydraten) veelbelovend omdat ze compact en verliesvrij warmte kunnen opslaan. Stabilisatie tegen mechanisch verpulveren en deliquesentie (in oplossing gaan) van zouten is echter nodig voor een robuust TCES systeem.
- Drie stabilisatiemethodes zijn ontwikkeld en toegepast op K_2CO_3 en $LiCl$: impregnatie van vermiculiet, mesoporeuze matrices en encapsulatie. Alle verkregen materialen bleven stabiel in de cyclische testen. Het unieke was dat alle composieten ook bestand waren tegen deliquesentie.
- Met de encapsulatietechniek werd de hoogste energiedichtheid bereikt.
- De belangrijkste vervolgstap is het opschalen naar een industrieel proces.

3.2 Inleiding

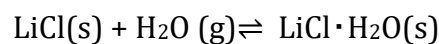
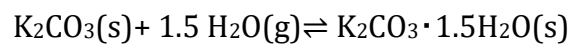
Wijdverbreid gebruik van hernieuwbare energiebronnen en de uitvoering van energie-efficiëntiebeleid zullen de hoekstenen vormen van het toekomstige energiesysteem¹. Tegenwoordig wordt ongeveer 70% van alle energie die de woonsector in de Europese Unie verbruikt, gebruikt voor ruimteverwarming². Direct gebruik van zonne-energie voor deze doeleinden wordt gecompliceerd door de ontkoppeling van warmtetoevoer en warmtevraag. Opslag van thermische energie is daarom een cruciaal voor de implementatie van hernieuwbare en duurzame energiesystemen en stimuleert de ontwikkeling van thermische energieopslagsystemen.

De bestaande benaderingen van thermische energieopslag waarbij gevoelige of latente warmte van materialen wordt benut, worden over het algemeen erkend als technologisch volwassen³. Een veelbelovend alternatief voor deze technologieën is thermochemische energieopslag (TCES) met omkeerbare fysisch-chemische reacties voor de opslag van warmte in een vorm. TCES biedt een hoge energiedichtheid ($> 1 \text{ GJ} / \text{m}^3$) vanwege de hoge warmte-effecten van chemische reacties en theoretisch oneindige opslagtijd door gescheiden opslag van reagentia en producten⁴.

Van de vele chemische transformaties die voor TCES worden overwogen, stonden de hydratatie-dehydratatiereacties van zouten sinds het einde van de jaren zeventig in de belangstelling⁵, omdat het water gemakkelijk te hanteren en milieuvriendelijke werkvloeistof is. De hydratatie-dehydratatiereacties van zouthydraten is de afgelopen tien jaar steeds meer de aandacht van onderzoekers gaan trekken, wat heeft geresulteerd in verschillende studies gericht op systematische screening van de zouthydraten op TCES gericht op het uitbreiden van de "shortlist" van kandidaat-zouten^{6,7,8,9,10}. Zouten zoals Na_2S , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$, $MgSO_4$, K_2CO_3 , $SrBr_2$ en verscheidene andere worden over het algemeen als veelbelovend beschouwd voor verwarming of koeling in huis.

De toepassing van zuivere zouthydraten voor TCES wordt bemoeilijkt door agglomeratie en deliquescentie. Om deze reden worden composietmaterialen op basis van zouthydraten ontwikkeld. Een belangrijke klasse van composieten bestaan uit "zout in een poreuze matrix", die bestaan uit de actieve component (een zout) en een matrix die zwelling / krimp van een composiet beperkt. Aldus verleent de composiet de mechanische stabiliteit. Typische matrices zijn oxiden zoals SiO₂^{11,12}, of zeolieten¹³, poreus koolstof¹⁴, kleien¹⁵, enz.

Het project is gericht op onderzoek naar fundamentele eigenschappen van de zout/matrixcomposieten. LiCl en K₂CO₃ gekozen als startmaterialen. LiCl heeft een hoge wateraffiniteit en wordt in het algemeen erkend als veelbelovend materiaal voor geavanceerde HVAC-toepassingen¹⁶. K₂CO₃ is onlangs geïdentificeerd als een goedkoop, overvloedig en veelbelovend materiaal voor TCES in de gebouwde omgeving⁸. Beide zouten kunnen warmte opslaan/afgeven door middel van de volgende fysisch-chemische reacties:



3.3 Doelstelling

Het project had tot doel om

- **nieuwe geëncapsuleerde thermochemische materialen (TCM's)** te ontwikkelen voor verliesvrije warmteopslag in de gebouwde omgeving,
- en de **fundamentele fysisch-chemische processen te begrijpen** die de prestatie van deze nieuwe materialen bepalen.

Deze nieuwe gesynthetiseerde materialen zouden minimaal 100 cycli moeten kunnen doorlopen zonder verlies aan prestatie. Hiertoe zijn verschillende encapsulatie-technieken toegepast, om zo het meest optimaal functionerende materiaal te vinden. De uitdaging was om een encapsulatiemethode vinden, die geen nadelige gevolgen heeft voor de (de)hydratatiekinetiek, zodat het vermogen om warmte af te geven en op te nemen zo hoog mogelijk is.

3.4 Werkwijze

Het project is als volgt uitgevoerd:

Taak 1 - Literatuuronderzoek ter identificatie van de meest veel belovende zouten en stabilisatietechnieken. Op basis van de literatuur is gekozen voor K₂CO₃ en LiCl als zouten. Verder zijn 3 verschillende matrices gekozen op basis van criteria als stabiliteit en kosten: vermiculiet (klei), mesoporeuze oxiden (SiO₂ en Al₂O₃) en SiO₂-capsules.

Taak 2 - Synthese van composieten van zouthydraten en organisch of anorganische stabilisatoren. De onder taak 1 genoemde composieten zijn gesynthetiseerd.

Taak 3 - Studie naar de werkingsmechanismen van de gesynthetiseerde composieten zijn bestudeerd m.b.v. TGA-DSC voor karakterisatie van de

reactiekinetiek, XRD voor de reactiemechanismen en SEM/TEM voor de structuur van de composieten.

3.5 Resultaten

3.5.1 Gesynthetiseerde materialen

Keuze zouten / TCM composieten hebben twee hoofdingrediënten: zout en stabilisator. Na literatuurstudie zijn LiCl en K_2CO_3 geselecteerd als startmaterialen. LiCl heeft een hoge wateraffiniteit en wordt gezien als veelbelovend materiaal voor geavanceerde HVAC-toepassingen¹⁷. K_2CO_3 is onlangs geïdentificeerd als een goedkoop, overvloedig beschikbaar en veelbelovend materiaal voor TCES in de gebouwde omgeving⁸. Naast deze zouten worden Na_2S , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ en $SrBr_2$ ook vaak aangemerkt als veelbelovende materialen voor de gebouwde omgeving. Recent onderzoek heeft echter aangetoond dat Na_2S en $MgCl_2$ een gebrekkig chemische stabiliteit hebben en kunnen leiden tot gasvorming van H_2S en HCl ¹⁸. $MgSO_4$ kan geen warmte met voldoende hoge temperatuur leveren en de marktvolumes van $SrBr_2$ zijn zeer klein⁸.

Keuze stabilisator / De beste stabilisatie wordt verkregen door het zout in te brengen in een poreuze matrix. Wanneer zout per ongeluk in oplossing gaat, dan zal het nog steeds in het poreuze deeltje blijven. Verder vangt de poreuze matrix de zwelling van het zout op. De keuze van de matrices werd gedaan op basis van hun poriegrootte, omdat deze parameter in plaats van de aard van de matrix cruciaal is voor de bepaling van de sorptie-eigenschappen van de resulterende composieten¹⁹. We varieerden poriegrootte van microns tot verschillende nanometers. Eerst rapporteren we de nieuwe composiet van K_2CO_3 en geëxpandeerd vermiculiet met poriën van 5 μm . Vervolgens werd LiCl ingekapseld in semi-permeabele holle silicabolletjes met een diameter van 100-200 nm. Ten slotte werden LiCl-composieten met vier in de handel verkrijgbare SiO_2 - en Al_2O_3 -matrices met een poriegrootte variërend van 6 tot 32 nm bestudeerd.

Details van zowel de composietsynthese als de mechanismen van lading/ontlading van deze nieuwe materialen, kunnen worden gevonden in een serie van wetenschappelijke papers die geschreven zijn n.a.v. het werk^{20,21,22}. Deze resultaten zijn ook beschreven in een tweetal rapporten, toegevoegd als appendices. Hieronder vatten we kort de belangrijkste zaken samen.

3.5.2 K_2CO_3 /Vermiculiet

Synthese / Het composiet, hierna aangeduid als K_2CO_3/V , werd bereid door impregneren van een K_2CO_3 -oplossing in het droge geëxpandeerde vermiculiet (160°C, gedurende de nacht). De K_2CO_3 -oplossing (53%) werd toegevoegd aan de vermiculietkorrels (2.8 ml oplossing per 1 g vermiculiet). Het materiaal (~ 50 g) werd voorgedroogd met behulp van een rotatieverdamer, onder vacuüm en intense rotatie bij 75°C om een uniforme impregnering te verzekeren. De volledige dehydratatie bij 160°C gedurende de nacht resulteerde in het composiet met 69% zout.

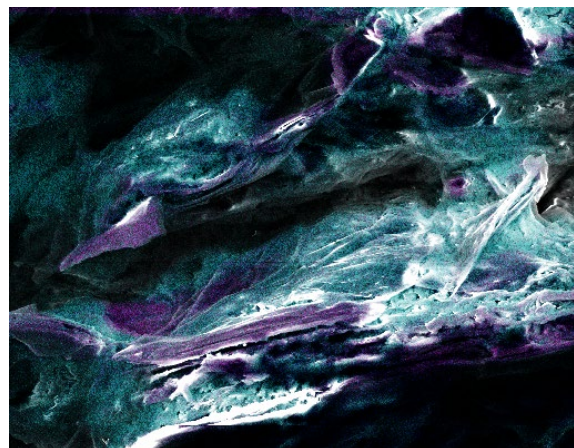


Figure 1 SEM EDX plaatje van het K_2CO_3/V composiet. Vermiculiet is paars en K_2CO_3 is blauw.

De impregnering werd bevestigd met EDS-mapping, zie Figure 1. Voor details verwijzen we naar de paper²⁰.

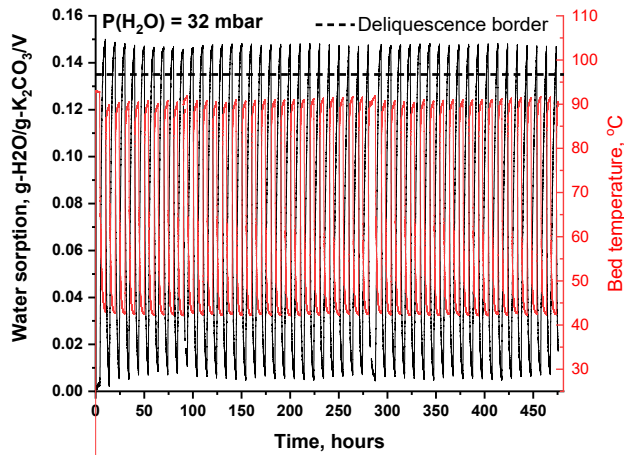


Figure 2 Cycling van het K_2CO_3/V composiet onder condities dat het zout in oplossing (deliquescentie) kan gaan. Het is figuur is overgenomen uit het wetenschappelijk artikel²⁰.

Energiedichtheid, reactiekinetiek en stabiliteit / De hydratatiesnelheid bleek hoger te zijn voor het K_2CO_3/V -composiet in vergelijking met K_2CO_3 -korrels van dezelfde grootte. Hoewel de morfologie en textuur van het composiet veranderen na 74 hydratatie-dehydratiecycli, veranderen de chemische samenstelling en de gemiddelde korrelgrootte niet. De energieopslagdichtheid van het composietbed kan 0.9 GJ/m^3 (250 kWh/m^3) bereiken voor cycli met deliquescentie, waardoor de composiet een goedkoop thermochemisch materiaal voor ruimteverwarming is. Stabiele conversie voor

deliquescentiecondities werd getoond gedurende minstens 47 cycli, zie Figure 2. Het verkregen is composiet reageert dus zeer stabiel over veel cycli.

3.5.3 LiCl houdende SiO_2 -capsules

Synthese / Holle silicacapsules werden bereid met behulp van een zachte malmethode met PNIPAM-oplossing, zoals elders beschreven²³. De aanwezigheid van mesoporiën met een gemiddelde grootte van 10 nm werd geverifieerd met BET. Het samengestelde LiCl @ SiO_2 (42 gew.% LiCl) werd bereid door droge impregnering van verzadigde LiCl-oplossing (-20 M) in de droge capsules (1,4 ml oplossing per 1 g capsules). Het composiet werd bij kamertemperatuur onder vacuüm gedroogd. De fasesamenstellingen werden geverifieerd door röntgendiffractieanalyse (niet getoond) en de inkapseling werd getoond door transmissie-elektronenmicroscopie, Figure 3. De details van de synthese en de karakterisatie zullen worden beschreven in een te publiceren wetenschappelijk artikel²².

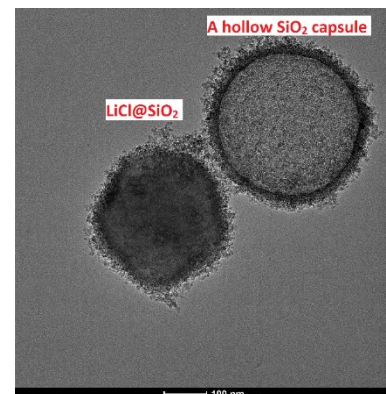


Figure 3 TEM opnames van SiO_2 capsules: leeg (top) gevuld met LiCl (midden).

Energiedichtheid, reactiekinetiek en stabiliteit / De gesynthetiseerde capsules hebben een hoge capaciteit van $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ in vergelijking met traditionele poreuze SiO_2 -matrices ($0.5\text{-}1 \text{ cm}^3/\text{g}$). De volumetrische warmteopslagdichtheid in van een bed LiCl houdende capsules kan 1.2 GJ/m^3 bereiken, wat hoog is vergeleken met de conventionele LiCl- SiO_2 systemen¹². De sorptiewaarde voor LiCl-capsules bleek stabiel te zijn voor ten minste 51 hydratatie-dehydratiecycli (Figure 4a). In vergelijking met LiCl-poeder (Figure 4b) vertoont het ingekapselde LiCl-materiaal zowel een hogere reactiesnelheid als een betere hydratatiestabiliteit.

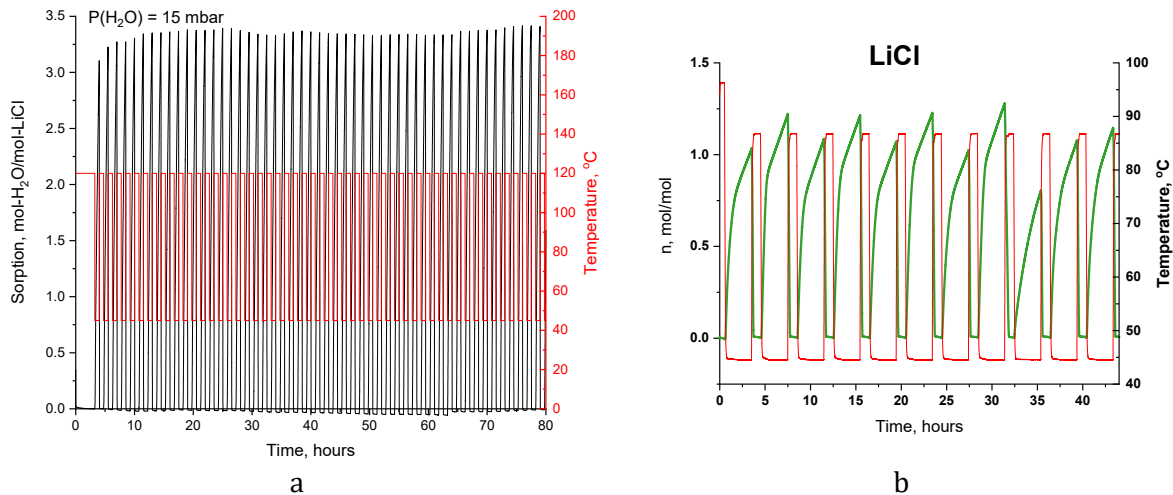


Figure 4 Cyclische stabiliteitstest (51 cycli) voor LiCl-capsules onder de deliquescentie condities (a). Ter vergelijking wordt het experiment met zuivere LiCl onder vergelijkbare omstandigheden (behalve dehydratietemperatuur) gepresenteerd (b). Deze figuur overgenomen uit de betreffende wetenschappelijke publicatie²².

3.5.4 Met LiCl houdende mesoporeuze matrices

Synthese / Vier poreuze materialen (Silicagel Davisil Grade 646, Davisil Grade 636, aluminiumoxide Puralox TH 130/150 en 60/125) (Sasol Germany GmbH) werden als de matrix gebruikt (Table 1). De LiCl/matrix composieten werden bereid volgens de methode van droge impregnering. De matrix werd 2 uur gedroogd bij 160 ° C, geïmpregneerd met geconcentreerde LiCl-oplossing en opnieuw 14 uur gedroogd bij 160 ° C. Het zoutgehalte (Table 1) werd berekend uit de gewichtsvergroting van het monster na het impregneren. De afwezigheid van het zout op het oppervlak van korrels werd geverifieerd door scanning-elektronenmicroscopie. Details over de synthese en de karakterisatie zijn te vinden in de wetenschappelijke publicatie²¹.

Table 1 Karakteristieken van de gesynthetiseerde LiCl-composieten: gewichtspercentage zout, specifiek oppervlak, specifiek porievolume en poriediameter.

Sample	C_s , wt.%	S_{sp} , m ² /g	V_p , cm ³ /g	D_{av} , nm
LiCl/Al ₂ O ₃ 60/125	17.6	86	0.53	25
LiCl/Al ₂ O ₃ 130/150	22.5	80	0.49	21
LiCl/SiO ₂ 636	21	298	0.60	8
LiCl/SiO ₂ 646	25.7	170	0.74	17

Energiedichtheid / Aangezien de reactiekinetiek en stabiliteit van de nanoporeuze systemen uitgebreid bestudeerd zijn, focussen we hier vooral op de energiehuishouding van deze composieten. Het composiet LiCl/SiO₂ 646 is het meest veel belovend gezien het feit dat dit composiet de hoogste LiCl belading heeft. Van dit composiet is de energiehuishouding in detail bestudeerd. De eerste watermoleculen die adsorberen leveren een hoge energie. Naarmate de belading toeneemt, neemt de warmteafgifte per watermolecuul af.

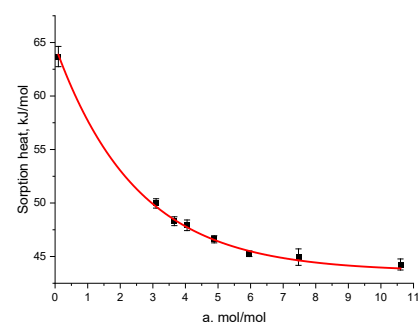


Figure 5 Adsorptiewarmte voor water van het LiCl/SiO₂ 646 composiet.

3.6 Discussie, conclusie en aanbevelingen

TRL niveau / Drie methoden voor stabilisatie van zout(hydraten) zijn ontwikkeld met het oog op TCES in de gebouwde omgeving: 1) impregnatie van klei-achtige materialen (vermiculiet), 2) encapsulatie in anorganische (SiO_2) capsules en 3) belading van mesoporeuze materialen. Overeenkomstig het karakter van het project (FO = Fundamenteel Onderzoek) heeft dit geleid tot materialen die op dit moment nog op een laag TRL niveau zitten (TRL 1 – 3). Op dit moment zijn we instaat om deze materialen in kleine hoeveelheden in het lab te maken en zijn de eigenschappen reproduceerbaar. Een volgende stap bestaat uit het aantonen van de opschaalbaarheid van de syntheses. Kernvragen die hierbij beantwoord zullen moeten worden zijn als volgt. Hoe kunnen de betreffende materialen op industriële schaal geproduceerd worden? Wat zijn de te verwachten productie kosten op industriële schaal?

Stabiliteit / Er is aangetoond dat alle gesynthetiseerde materialen stabiel zijn over tientallen cycli. De gekozen methodes hebben geleid tot systemen die cyclisch stabiel zijn en zelfs bestand zijn tegen deliquescentie (het in oplossing gaan van een zout). Dit laatste is van groot belang, omdat hierdoor de energie van deliquescentie gebruikt kan worden. In alle experimenten werden cyclische tests beperkt door de beschikbaarheid van de meetapparatuur. In een vervolgstudie zal geïnvesteerd moeten worden in cyclische testen waarmee tussen de 100 en 1000 cycli uitgevoerd kunnen worden.

Energiedichtheid / Van de composieten gebaseerd op vermiculiet en mesoporeuze materialen moet gezegd worden dat de bereikte energiedichtheid nog relatief laag is. Dit is een gevolg van het lage zoutgehalte na impregnatie. Dit kan verbeterd worden door de impregnatiemethodes te optimaliseren door bijvoorbeeld meerdere malen te impregneren. De met LiCl-capsules zijn zeer veelbelovend m.b.t. de energiedichtheid: op basis van deze studie wordt de energiedichtheid van een bed geschat op 1.2 GJ/m^3 . Een belangrijk vervolg onderzoek betreft de vraag of dergelijke capsules ook gemaakt kunnen worden met zeer goedkope hygroscopische zouten als CaCl_2 .

4 Uitvoering van het project

4.1 Technische en organisatorische problemen

Er hebben zich tijdens het project geen noemenswaardige problemen van technische of organisatorische aard voorgedaan. Er is met TNO (Dr. Fischer) samengewerkt.

4.2 Wijzigingen ten opzichte van het projectplan

Er zijn geen noemenswaardig wijzigingen in het projectplan geweest. Er is wel een belangrijk extra accent in het werk gezet. Daar waar het projectplan zowel de routes voor organische als anorganische stabilisatoren openliet, is er voornamelijk gewerkt aan anorganische stabilisatoren.

4.3 Kennisverspreiding

Het project had een zogenaamd FO (= Fundamenteel Onderzoek) karakter. De kennisverspreiding loopt daarom vooral via de wetenschappelijke kanalen: publicaties in vakbladen en presentaties tijdens wetenschappelijke conferenties.

Er is reeds één artikel gepubliceerd en er zijn nog twee artikelen in voorbereiding:

- Shkatulov AI, Houben J, Fischer H, Huinink HP. Stabilization of K₂CO₃ in vermiculite for thermochemical energy storage. *Renewable Energy* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.119>.
- Shkatulov AI, Gordeeva L, Huinink HP, Aristov Y. Adsorption method for moisture and heat recuperation in ventilation: composites “LiCl/matrix” tailored for cold climate. Submitted to *Energy* 2020.
- Shkatulov AI, Fischer H, Huinink HP. Core-shell composites LiCl@SiO₂ for thermochemical energy storage with high storage density. In preparation

Het werk is reeds op diverse wetenschappelijk congressen middels presentaties besproken en er volgen nog een aantal presentaties:

- Eurotherm seminar #112 - Advances in Thermal Energy Storage, 15-17 May 2019, Lleida, Spain (Oral presentation)
- 5th International Workshop on Heat-Mass Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, 13-16 August 2019, Russia, Novosibirsk – (Oral presentation)
- 14th International Renewable Energy Storage Conference IRES 2020, 10-12

5 Financiële rapportage

In de onderstaande tabel volgt een kort overzicht met afgeronde bedragen. Onder de tabel volgt een toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk gemaakte kosten.

	Begroting (€)	Werkelijke kosten (€)
TU Eindhoven	247500	262637
Wendelin	47460	35460
Totaal	294960	298097

TU Eindhoven / De realisatie is in lijn met de ingediende begroting. De gemaakte kosten liggen 15k€ hoger wat op conto komt van extra personele lasten.

6 Appendix A – midtermrapport

Embedded PDF of the Cap4Heat midterm report

Composites K_2CO_3 /Vermiculite for thermochemical energy storage

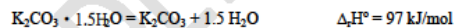
A. I. Shkatulov, J. H. Houben, H.P. Huinink

1. Introduction

A major share of all produced thermal energy is consumed in residential sector (space heating and hot water production) which accounts for around 70% of overall heat consumption [1]. Use of waste heat or heat from renewables for these purposes would considerably reduce consumption of fossil fuels. Decoupling of waste/renewable heat supply and heat demand urges to seek for systems utilizing heat storage.

Thermochemical energy storage (TCES) is an emerging technology which harnesses reversible chemical reactions for storage of heat in form of chemical bonds. It is a promising alternative to well-known and mature technologies of sensible and latent heat storage in terms of energy storage density ($> 1 \text{ GJ/m}^3$) and storage duration (theoretically infinite for TCES).

Dehydration-hydration of salt hydrates is considered for thermochemical storage in numerous theoretical and experimental works [2–5]. Recent studies have shown that dehydration-hydration of potassium carbonate may be promising for utilization for domestic heat storage applications[6,7].



Thermal energy stored during dehydration of $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ can be released at $T = 40\text{--}50^\circ\text{C}$ ($P(H_2O) = 10\text{--}12 \text{ mbar}$), the maximal heat storage density is 1.3 GJ/m^3 . Moreover, potassium carbonate is abundant, cheap, inactive towards corrosion, non-hazardous and the reactions are free of side processes in a closed system.

Despite these advantages, application of salt hydrates, including $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$, for thermochemical energy storage is challenged by poor cyclic stability, slow hydration kinetics and possibility of deliquescence under operational conditions. A powerful approach to overcome these difficulties is salt confinement in a porous matrix which stabilizes them with respect to agglomeration and deliquescence [8].

Expanded vermiculite is prepared from vermiculite clay by rapid heating up to 1000°C which removes interlayer water molecules and causes exfoliation [9]. This matrix is cheap, abundant, non-toxic and possesses high pore volume of $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ which allows for high salt content in the composites. These advantages make expanded vermiculite popular for confinement salts and other materials, e.g. $LiCl$ [10], $CaCl_2$ [11], $BaCl_2$ [12], $SrBr_2$ [13] $LiNO_3$ [14], $Mg(OH)_2$ [15] and $Ca(OH)_2$ [16]. The aim of this work is to prepare composite “ K_2CO_3 in vermiculite matrix”, characterize the material by relevant physicochemical

7 Appendix B – eindrapport

Embedded PDF of the Cap4Heat final report

The final report for Cap4Heat project

1	Introduction	1
2	Experimental	3
2.1	Preparation of materials	3
2.1.1	Composite K ₂ CO ₃ in expanded vermiculite (5µm)	3
2.1.2	Composite LiCl in hollow silica spheres (200 nm)	3
2.1.3	Composites LiCl in mesoporous SiO ₂ and Al ₂ O ₃ (6-32 nm)	3
2.2	Characterization	4
2.2.1	Sorption equilibrium	4
2.2.2	Cyclic stability	4
3	Results	5
3.1	Composite K ₂ CO ₃ /expanded vermiculite	5
3.1.1	Sorption equilibrium	5
3.1.2	Stability in sorption-desorption cycles	6
3.2	Salts encapsulated in semi-permeable SiO ₂ hollow spheres	7
3.2.1	Sorption equilibrium	7
3.2.2	Stability in sorption-desorption cycles	7
3.3	Composites LiCl/SiO ₂ and LiCl/Al ₂ O ₃	8
3.3.1	Sorption equilibrium	8
3.4	Applicability of the new materials for heat storage in buildings	9
3.4.1	K ₂ CO ₃ -based composites	9
3.4.2	LiCl-based composites	10
4	Outlook	11
5	References	11

1 Introduction

Widespread use of renewable energies and implementation of energy efficiency policies are currently considered as cornerstones of future energy systems [1]. Nowadays around 70% of all energy consumed by the residential sector in European Union is used for space heating [2]. Direct use of solar energy for these purposes is complicated by decoupling of heat supply and heat demand. This difficulty makes storage of thermal energy a crucial task in implementation of renewable and sustainable energy systems and spurs development of thermal energy storage systems.

The existing approaches to thermal energy storage harnessing sensible or latent heat of materials are generally acknowledged as technologically mature [3]. A promising alternative to these technologies is thermochemical energy storage (TCES) involving reversible chemical reactions for storage of heat in a form of chemical species. TCES provides high heat storage density (> 1 GJ/m³) due to high heat effects of chemical reactions and theoretically infinite storage time due to separate storage of reagents and products [4].

-
- ¹ World Energy Outlook 2018 n.d. <https://www.iea.org/weo2018/> (accessed January 18, 2019).
- ² Belaïd F. Understanding the spectrum of domestic energy consumption: Empirical evidence from France. *Energy Policy* 2016;92:220–33. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.02.015>.
- ³ Recent advancements in materials and systems for thermal energy storage. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg; 2018.
- ⁴ Prieto C, Cooper P, Fernández AI, Cabeza LF. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;60:909–29. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.364>.
- ⁵ Wentworth WE, Chen E. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Solar Energy* 1976;18:205–14.
- ⁶ N'Tsoukpoe KE, Schmidt T, Rammelberg HU, Watts BA, Ruck WKL. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy* 2014;124:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>.
- ⁷ Deutsch M, Müller D, Aumeyr C, Jordan C, Gierl-Mayer C, Weinberger P, et al. Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems. *Applied Energy* 2016;183:113–20. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.142>.
- ⁸ Donkers PAJ, Sögütoglu LC, Huinink HP, Fischer HR, Adan OCG. A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. *Applied Energy* 2017;199:45–68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.
- ⁹ Richter M, Habermann E-M, Siebecke E, Linder M. A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer. *Thermochimica Acta* 2018;659:136–50. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.011>.
- ¹⁰ Kiyabu S, Lowe JS, Ahmed A, Siegel DJ. Computational Screening of Hydration Reactions for Thermal Energy Storage: New Materials and Design Rules. *Chemistry of Materials* 2018;30:2006–17. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05230>.
- ¹¹ Jabbari-Hichri A, Bennici S, Auroux A. CaCl₂ -containing composites as thermochemical heat storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2017;172:177–85. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.037>.
- ¹² Courbon E, D'Ans P, Permyakova A, Skrylnyk O, Steunou N, Degrez M, et al. Further improvement of the synthesis of silica gel and CaCl₂ composites: Enhancement of energy storage density and stability over cycles for solar heat storage coupled with space heating applications. *Solar Energy* 2017;157:532–41. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.034>.
- ¹³ Whiting GT, Grondin D, Stosic D, Bennici S, Auroux A. Zeolite–MgCl₂ composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014;128:289–95. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>.
- ¹⁴ Grekova AD, Gordeeva LG, Lu Z, Wang R, Aristov YI. Composite “LiCl/MWCNT” as advanced water sorbent for thermal energy storage: Sorption dynamics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018;176:273–9. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.011>.
- ¹⁵ Gaeini M, Rouws AL, Salari JWO, Zondag HA, Rindt CCM. Characterization of microencapsulated and impregnated porous host materials based on calcium chloride for thermochemical energy storage. *Applied Energy* 2018;212:1165–77. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.131>.
- ¹⁶ Zhang Y, Wang R, Li T, Zhao Y. Thermochemical Characterizations of Novel Vermiculite-LiCl Composite Sorbents for Low-Temperature Heat Storage. *Energies* 2016;9:854. <https://doi.org/10.3390/en9100854>.
- ¹⁷ Zhang Y, Wang R, Li T, Zhao Y. Thermochemical Characterizations of Novel Vermiculite-LiCl Composite Sorbents for Low-Temperature Heat Storage. *Energies* 2016;9:854. <https://doi.org/10.3390/en9100854>.
- ¹⁸ Sögütoglu LC, Donkers PAJ, Fischer HR, Huinink HP, Adan OCG. In-depth investigation of thermochemical performance in a heat battery: Cyclic analysis of K₂CO₃, MgCl₂ and Na₂S. *Appl Energy* 2018;215:159–73. doi:10.1016/j.apenergy.2018.01.083.
- ¹⁹ Gordeeva LG, Aristov YI. Composites “salt inside porous matrix” for adsorption heat transformation: A current state-of-the-art and new trends. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 2012;7:288–302. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts050>.
- ²⁰ Shkatulov AI, Houben J, Fischer H, Huinink HP. Stabilization of K₂CO₃ in vermiculite for thermochemical energy storage. *Renewable Energy* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.119>.
- ²¹ Shkatulov AI, Gordeeva L, Huinink HP, Aristov Y. Adsorption method for moisture and heat recuperation in ventilation: composites “LiCl/matrix” tailored for cold climate. In preparation
- ²² Shkatulov AI, Fischer H, Huinink HP. Core-shell composites LiCl@SiO₂ for thermochemical energy storage with high storage density. In preparation

²³ Du B, Cao Z, Li Z, Mei A, Zhang X, Nie J, et al. One-Pot Preparation of Hollow Silica Spheres by Using Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) as a Reversible Template. *Langmuir* 2009;25:12367–73. <https://doi.org/10.1021/la902531p>.