

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

07/02/2024

Projekttitel: EnePhos Multifunktionales Energiespeichermaterial auf Basis von flüssigem Phosphor und Phosphorsäureester-Derivaten

Projektnummer: FO999896624

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	Energieforschung 8. Ausschreibung
Projektstart	01/09/2022
Projektende	30/11/2023
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	15 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	AIT Austrian Institute of Technology GmbH
AnsprechpartnerIn	Dr. Daniel Lager, MSc
Postadresse	Giefinggasse 2, A-1210 Wien
Telefon	+43 50550-6394
Fax	
E-mail	daniel.lager@ait.ac.at
Website	https://www.ait.ac.at/en/research-topics/thermophysics

EnePhos

Multifunktionales Energiespeichermaterial auf Basis von flüssigem Phosphor und Phosphorsäureester-Derivaten

AutorInnen:

Dr. techn. Daniel Lager

Dr. techn. Stefan Stadlbauer

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
2.1	Schwerpunkte und Ziele	6
3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	7
3.1	Synthetisierung der Phosphor basierten Sorptionsmaterialien.....	7
3.2	Charakterisierung des Speicherpotentials durch Sorptionsmessungen	9
3.2.1	Wasserdampf Sorptionsmessungen.....	9
3.2.2	CO ₂ Sorptionsmessungen	14
3.2.3	H ₂ Sorptionsmessungen	15
3.3	Weiterentwicklung der Analyseverfahren.....	16
3.3.1	Wasserdampf Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor	16
3.3.2	Bewertung der Genauigkeit der relativen Feuchte am Probenort.....	16
3.3.3	CO ₂ Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor	17
3.3.4	CO ₂ Sorptionsmessung Verfahrensvalidierung.....	18
3.3.5	H ₂ Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor	19
3.3.6	H ₂ Sorptionsmessung Verfahrensvalidierung.....	20
3.4	Bewertung des Materials und Identifikation möglicher Skalierungsverfahren.....	21
3.4.1	Vergleich der Sorptionseigenschaften zu anderen Adsorbens Materialien	21
3.4.2	Identifikation möglicher Skalierungsverfahren	22
4	Ausblick und Empfehlungen.....	26
5	References	27
6	Kontaktdaten.....	28

2 Einleitung

Gerade im Bereich der Energiespeicher sind neue wirtschaftliche und robuste Materialien gefragt, die die gewünschten Eigenschaften für die betreffende Applikation besitzen. Bei thermischen Energiespeichern ist vor allem eine hohe volumetrische thermische Energiedichte erwünscht, die unter anderem bei Sorptionsmaterialien durch die Bindungsenergie zweier Substanzen, meist ein Festkörper und eine Gasphase, zustande kommt. Sorptionsmaterialien werden aber auch zur adsorptiven Speicherung von Gasen verwendet, wie es z.B. aktuell vor allem für H_2 bzw. CO_2 von Interesse ist (s. Abbildung 1).

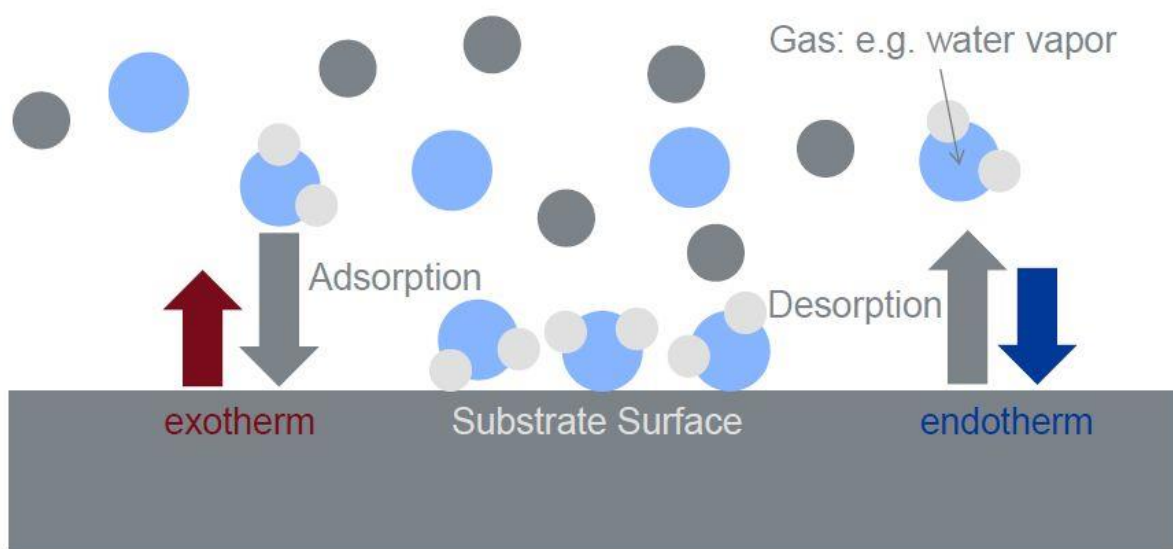


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung eines Adsorptionsprozesses

Sorptionsmaterialien mit großer innerer Oberfläche zur Adsorption von Gasen ist bereits ein bekanntes Thema. Zu den in der Literatur bekannten Materialien gehören Kohlenstoffe, Metal Organic Frameworks (MOFs), Zeolithe, etc. Insbesondere für unpolare Gase (z.B. H_2 , CO_2) sind diese Adsorptionsprozesse mit der Notwendigkeit von entweder hohem Druck und/oder niedrigen Temperaturen verbunden. Daher ist die Suche nach neuen Speichermaterialien mit günstigeren Bedingungen (z. B. Raumtemperatur oder Umgebungsdruck) von entscheidender Bedeutung für zukünftige Anwendungen.

Elektrochemische Untersuchungen am Institute of Science and Technology Austria (ISTA) an flüssigem Phosphor und Phosphorsäureester-Derivaten zeigten für die Sorption interessante Materialeigenschaften. Die elektrochemische Spaltung der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung einer Methoxygruppe setzt Methan frei und es bildet sich nach der Spaltung dieser Bindung ein hochbegünstigtes selbstanordnendes Kristallgitter, das eine 2D-lamellare Struktur besitzt. Diese lamellare Struktur besteht aus einer abwechselnden Anordnung von polaren und apolaren Schichten, wodurch sich diese Materialien für die Adsorption von polaren und/oder apolaren Verbindungen wie Gasen eignen sollten. Das kristalline Material kann durch eine chemische Reaktion wieder zu dem flüssigen Phosphor Ausgangsmaterial recycelt werden.

Das Konsortium ist daher der Meinung, dass diese Materialgruppe interessante multifunktionale Eigenschaften in Bezug auf Adsorption von polaren und/oder apolaren Gasen für Energiespeicheranwendungen hat. Eine weitere Fähigkeit ist die elektrochemisch induzierte Freisetzung von Methangas.

2.1 Schwerpunkte und Ziele

Die Hauptfragestellung ist das tatsächliche Potential des neu entwickelten Materials. Dazu sind grundlegende Untersuchungen notwendig, um entweder die richtige Applikation bzw. Ansätze für die weitere Entwicklung des Materials festzustellen.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können ist vor allem eine Weiterentwicklung der Messtechnik wichtig, da kalorische und gravimetrische Sorptionsmessungen auf Basis der simultanen thermischen Analyse nicht standardisiert sind. Dasselbe gilt für die Stabilitätsbetrachtung, also der Fragestellung wie lange die thermischen bzw. die Sorptionseigenschaften unter definierten Bedingungen erhalten bleiben. Nach dieser detaillierten Analyse können entweder bereits Anwendungsfelder identifiziert bzw. weitere F&E Aktivitäten definiert werden.

Enephos untersucht einen neuen potenziellen Speichermaterialkandidaten auf der Grundlage von phosphorbasierten Verbindungen mit den Methoden der thermischen Analyse. Die Ziele im Projekt ENEPHOS sind in folgenden Punkten erörtert:

- Charakterisierung der Sorptionseigenschaften des auf Phosphor basierenden neuen Sorptionsmaterials
- Weiterentwicklung von Sorptionsmessungen mit der simultanen thermischen Analyse zur Charakterisierung kalorimetrischer und gravimetrischer Sorptionseigenschaften mit Wasserstoff, CO₂ und Wasserdampf
- Bewertung möglicher Anwendungsfelder des neuen Materials im Bereich thermischer Energiespeicher bzw. Gasadsorptionsspeicher
- Identifikation notwendiger weiterer F&E Aktivitäten für z.B. Anpassungen des Materials und möglicher Skalierungsverfahren

Dieses Projekt wurde in der ENERGIEFORSCHUNG - 8. AUSSCHREIBUNG unter dem Ausschreibungsschwerpunkt „Thermische Speicher“ eingereicht und durchgeführt.

3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

3.1 Synthetisierung der Phosphor basierten Sorptionsmaterialien

In der am ISTA durchgeführten Grundlagen-Forschung zur geplanten elektrochemischen Reduktion von Phosphor(V)-Verbindungen ist man auf eine selektive Nebenreaktion gestoßen, welche zu einer alt-bekannten Verbindungsklasse führt. Es wurde somit unter anderem ein Weg gefunden, diese Verbindungsklasse mittels Elektrosynthese selektiv herzustellen. Weiterführende Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM-EDX), Heteronuklearer NMR-Spektroskopie, Einkristall-Strukturanalyse, und XRD Pulver-Diffraktometrie ermöglichten eine eindeutige Identifikation und zeigten überdies neue Eigenschaften dieser Verbindungsklasse auf. Die beschriebene Verbindungsklasse ist zwar seit mehreren Jahrzehnten bekannt und wurde bisher mit üblichen nass-chemischen Synthesemethoden hergestellt, jedoch vermutlich damals mangels aufschlussreicher Analysetechniken in der Literatur nicht weiter beschrieben. Ihre Eigenschaft, eine stabile 2D-lamellare Struktur zu bilden und Gase darin zu speichern, ist daher bemerkenswerterweise unbekannt. Der lamellare Aufbau der Kristalle besteht aus abwechselnd polaren und apolaren Schichten (s. Abbildung 2).

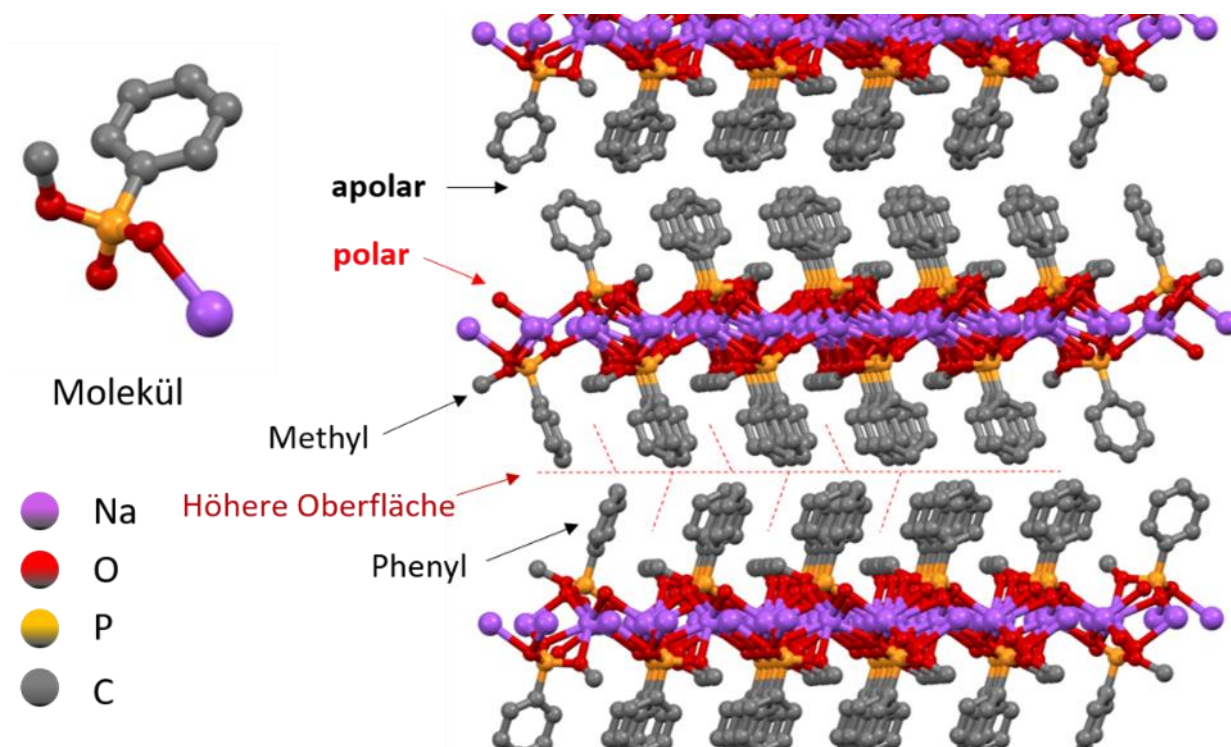


Abbildung 2: Röntgen - Einkristallstruktur eines Vertreters der beschriebenen Verbindungsklasse

Dieser Schichtaufbau ist so stark ausgeprägt, dass dieser mittels Pulver-Diffraktometrie bereits von kleinsten Nanopartikeln der Größe 5 nm nachgewiesen werden kann. Ein typischer Abstand solcher Schichten im Material beträgt 0.8 bis 1.2 nm und gibt ein starkes Signal im Pulverdiffraktogramm bei ca 6°. Bezogen auf ein spezifisches Volumen von 1 cm³, würde eine homogen angeordnete Probe erstaunliche 107 Schichten enthalten und somit eine innere Oberfläche von 1000 m² pro cm³ aufweisen.

Durch die Wahl der organischen Liganden (z.B. Methyl und Phenyl) kann diese flächige innere Oberfläche erhöht und poröser gemacht werden. (Abbildung 2.2.2)

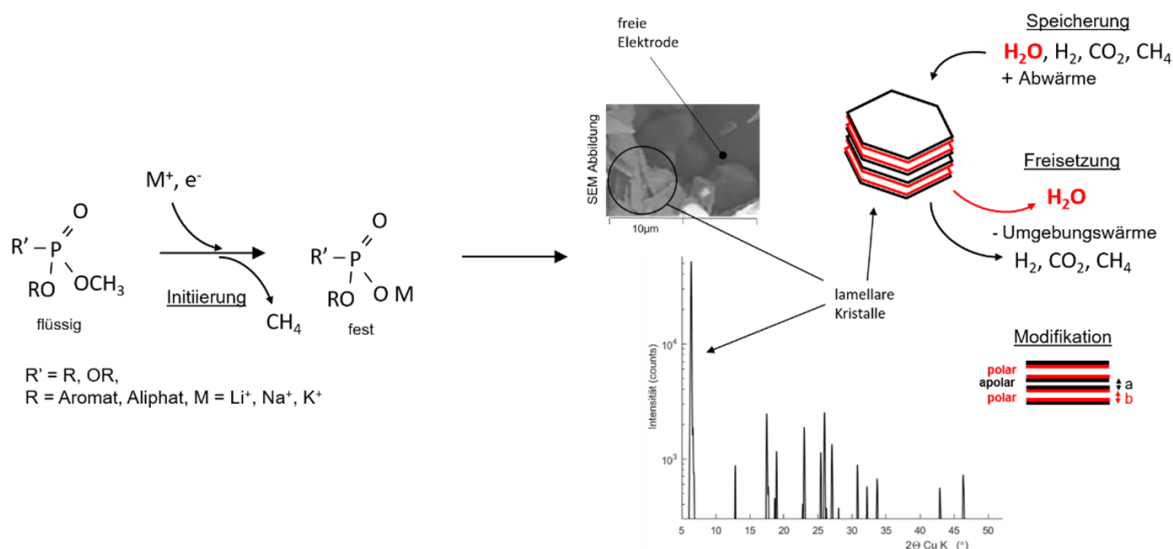


Figure 1 Abbildung 2.2.2: Synthese und Einsatzbarkeit der beschriebenen Phosphorsäurederivate

Im NMR Versuch führt diese Verbindung keine relevante Hydrolyse durch und stellt daher eine gute Ausgangslage für ein Adsorbensreagenz von H_2O dar. Der rein auf London'schen Dispersionskräften basierende Zusammenhalt der organischen Schichten stellt wiederum eine ideale Ausgangslage für die Adsorption von organischen apolaren Gasen/Substanzen dar.

In diesem Arbeitspaket wurden folgende auf Phosphor basierend auf der vorhergehend beschriebenen Methode im Grammmaßstab synthetisiert:

Abkürzung	Summenformel	Name
LiMMPO	Li1C2H6O4P1	LiMethylMethylPhosphat
NaMMPO	Na1C2H6O4P1	NaMethylMethylPhosphat
LIPMPO	Li1C7H8O3P1	LiPhenylMethylPhosphonat
NaPMPO	Na1C7H8O3P1	NaPhenylMethylPhosphonat

Tabelle 1: Sythetisierte Phosphate/Phosphonate

3.2 Charakterisierung des Speicherpotentials durch Sorptionsmessungen

3.2.1 Wasserdampf Sorptionsmessungen

Alle Wasserdampfmessungen wurden mit der STA 449 F1 der Firma NETZSCH mit einem speziellen Wasserdampföfen und dem Feuchtegenerator ProUmid MHG 100 durchgeführt.

Im ersten Vorversuch wurden alle Proben in der Thermowaage bis 410 °C mit 20 K/min unter trockener N₂ Atmosphäre und Umgebungsdruckbedingungen erhitzt, um die Maximaltemperatur für die Trocknung vor den Sorptionsmessungen zu bestimmen (s. Abbildung 3).

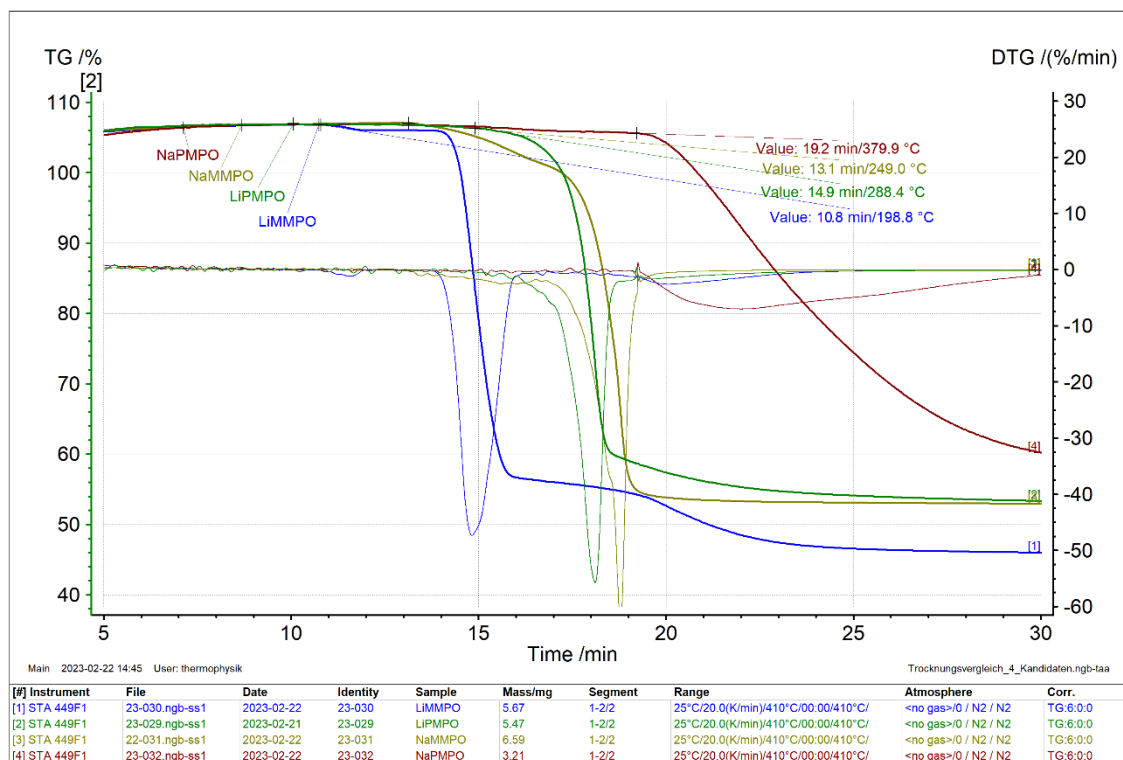


Abbildung 3: TGA Resultate aller 4 Materialkandidaten beim Aufheizen bis 410 °C mit 20 K/min unter N₂ Gasbedingungen

Daraus ergaben sich die Maximaltrocknungstemperaturen für NaPMPO mit $T_{max} = 380$ °C; NaMMPO mit $T_{max} = 249$ °C; LiPMPO mit $T_{max} = 288$ °C und LiMMPO mit $T_{max} = 198$ °C.

3.2.1.1 NaPMPO Wasserdampfmessungen

Nach Kalibrierung der tatsächlichen Feuchte am Probenträger und mehreren Vorversuchen mit unterschiedlichen Feuchten und Probeneinwaagen wurden folgende Messparameter für NaPMPO definiert:

- Vortrocknung bei 300 °C unter trockenem N₂ Gasstrom für 60 Minuten
- Die Messung wurden erst ab einer relativen Feuchte $RH = 60$ % bei $T = 30$ °C gestartet und enden bei ca. $RH = 85$ % ($T = 30$ °C).
- Dauer der Feuchtigkeitsstufen bei $RH > 70$ % ($T = 30$ °C) bei 10 Stunden.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der vorher beschriebenen Methode.

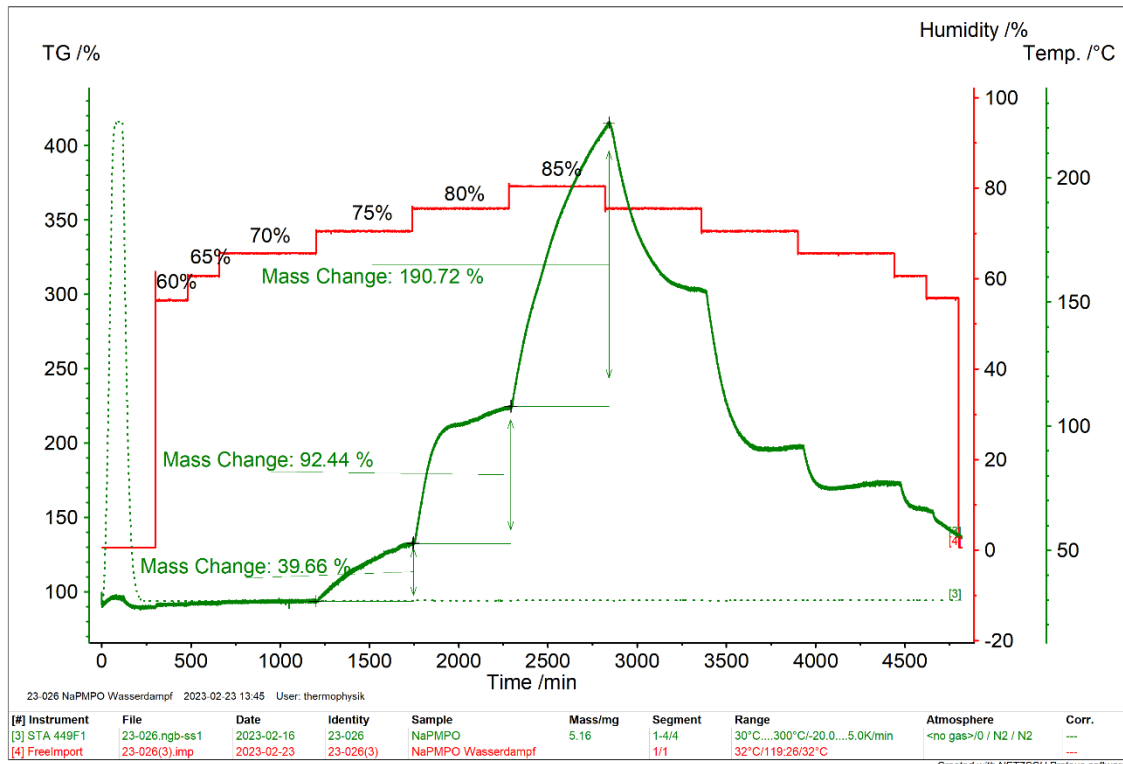


Abbildung 4: TGA Resultate NaPMPO

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kinetik der Massenzunahme sehr langsam, die Aufnahme selbst aber sehr hoch ist. Der zeitliche Aufwand dieser Messungen ist sehr hoch, da hier Messzeiten pro zwischen 3-4 Tagen lagen, obwohl die Einwaagen bei ca. 5 mg lagen. Dieses Ergebnis führte zu der Annahme, dass es zu einer Verflüssigung und nicht zu Sorptionseffekten des Materials kommt, das auch in weiteren Messungen bestätigt werden konnte. (s. Abbildung 5)

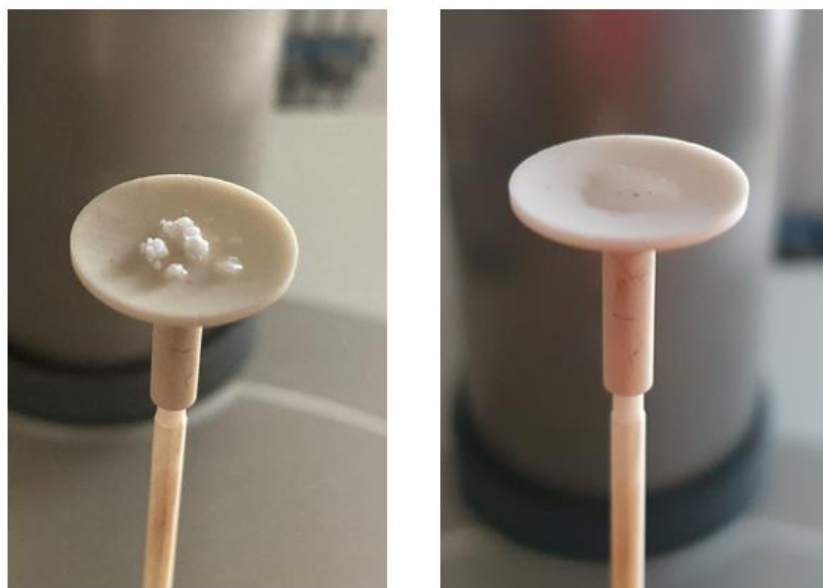


Abbildung 5: links NaPMPO bei RH = 75% (T = 30 °C) nach 2h; rechts: NaPMPO bei RH = 85% (T = 30 °C) nach 9h

3.2.1.2 NaMMPO Wasserdampfmessungen

- Vortrocknung bei 200 °C unter trockenem N₂ Gasstrom für 60 Minuten
- Die Messung wurden erst ab einer relativen Feuchte $RH = 50\%$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ gestartet und enden bei ca. $RH = 80\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$).
- Die Messdauer für jede Feuchtigkeitsstufe wurde manuell nach Erreichen des Gleichgewichts geändert.

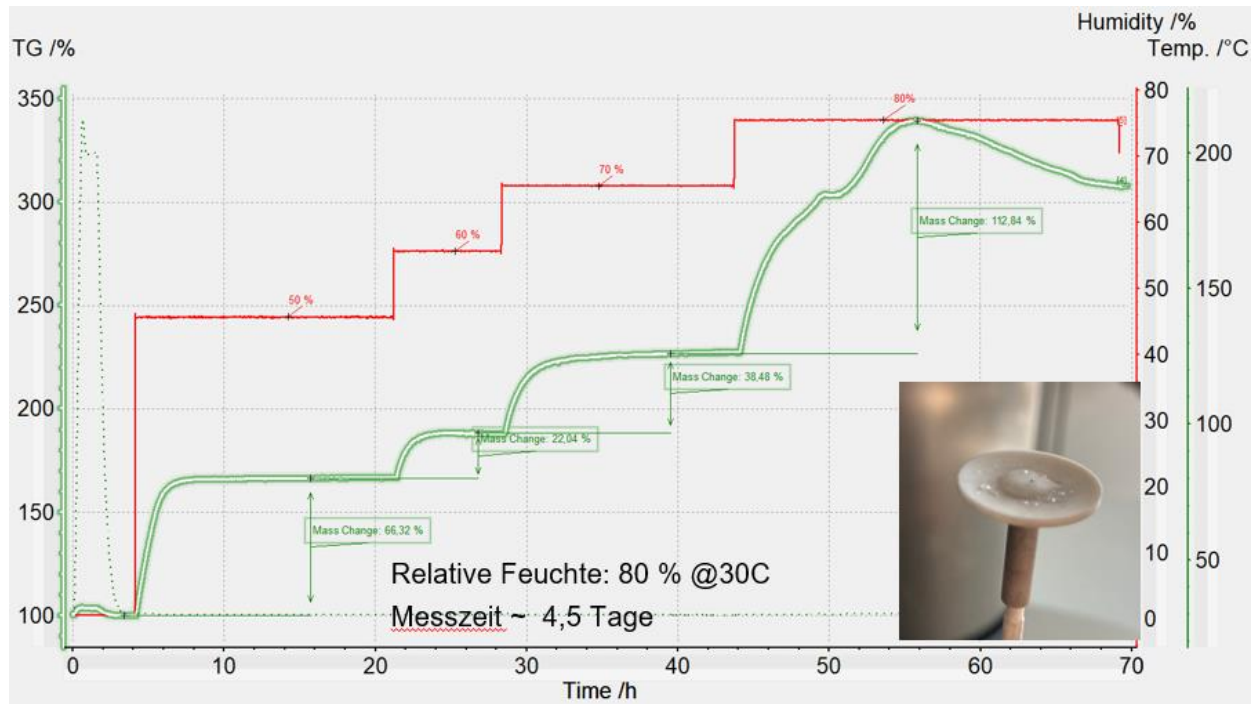


Abbildung 6: TGA Ergebnisse NaMMPO

Auch NaMMPO zeigt eine ähnliche Trägheit der Kinetik wie bereits bei NaPMPO zuvor. Hier konnte bereits ab $RH = 50\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$) eine signifikante Masseänderung detektiert werden. Die langsame Kinetik war auch hier wieder ein Hinweis der Verflüssigung des Materials, das auch an der Probe in Abbildung 6 zu sehen ist.

3.2.1.3 LiPMPO Wasserdampfmessungen

- Vortrocknung bei 180 °C unter trockenem N₂ Gasstrom für 60 Minuten
- Die Messung wurden erst ab einer relativen Feuchte $RH = 60\%$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ gestartet und enden bei ca. $RH = 95\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$).
- Die Messdauer für jede Feuchtigkeitsstufe wurde manuell nach Erreichen des Gleichgewichts geändert.

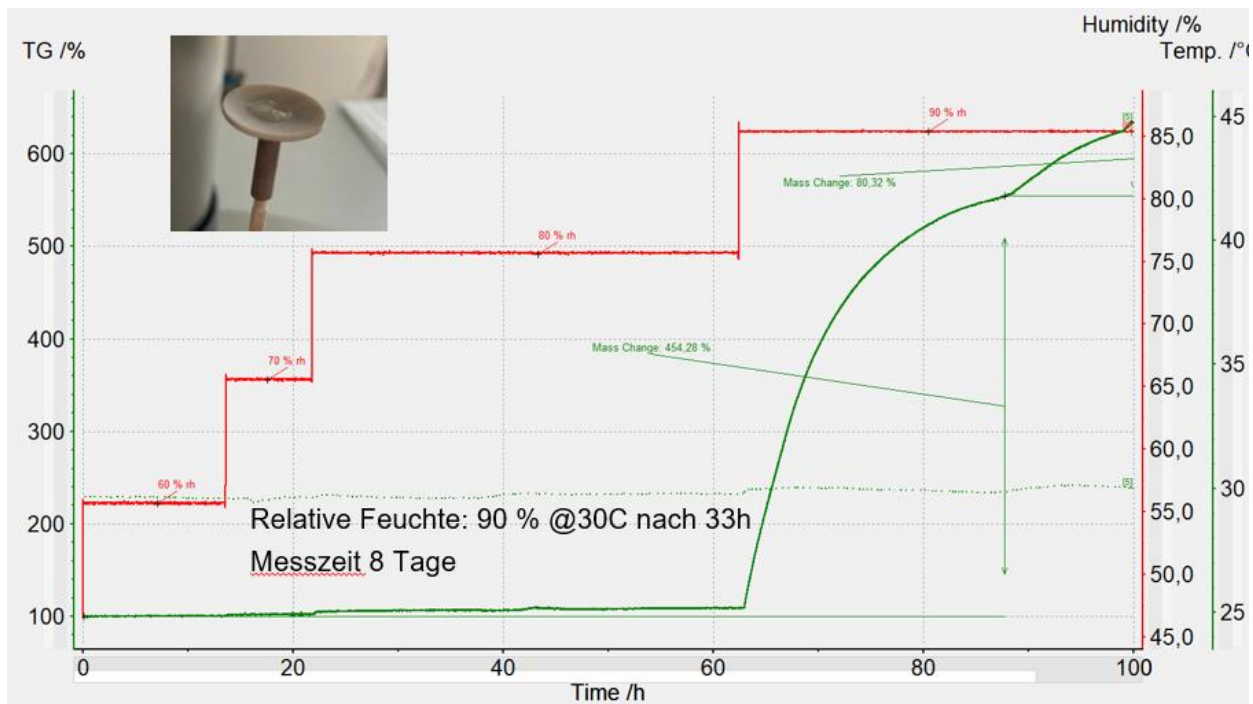


Abbildung 7: TGA Ergebnisse LiPMPO

LiPMPO zeigt in Abbildung 7 seine erste signifikante Masseänderung bei $RH = 90\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$). Die langsame Kinetik war auch hier wieder ein Hinweis der Verflüssigung des Materials. Es kommt hier auch zu keinem Gleichgewicht innerhalb einer 33 Stunden Messung bei diesen Konditionen.

3.2.1.4 LiMMPO Wasserdampfmessungen

- Vortrocknung bei 180 °C unter trockenem N₂ Gasstrom für 60 Minuten
- Die Messung wurden erst ab einer relativen Feuchte $RH = 10\%$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ gestartet und enden bei ca. $RH = 90\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$).
- Die Messdauer für jede Feuchtigkeitsstufe wurde manuell nach Erreichen des Gleichgewichts geändert.

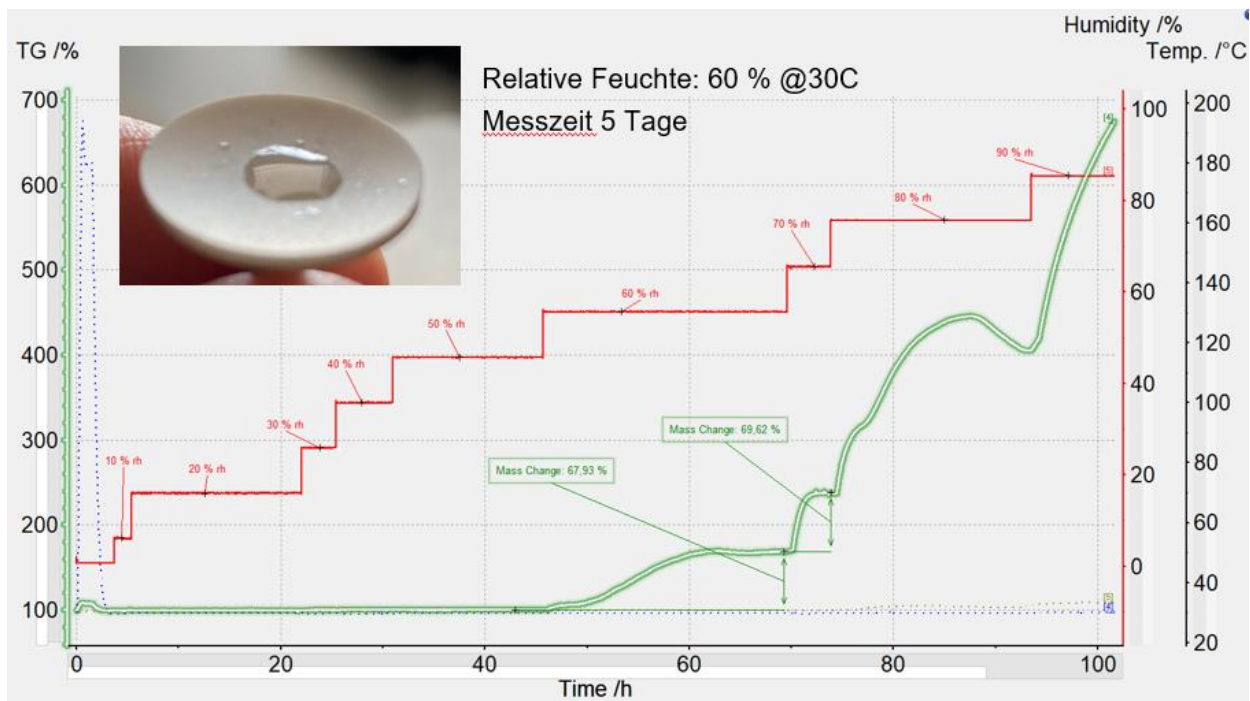


Abbildung 8: TGA Ergebnisse LiMMPO

LiMMPO zeigt in Abb. 2.2.8 seine erste signifikante Masseänderung bei $RH = 60\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$). Die langsame Kinetik war auch hier wieder ein Hinweis der Verflüssigung des Materials. Es kommt hier auch zu keinem messbaren Gleichgewicht mehr ab $RH = 80\%$ ($T = 30^\circ\text{C}$).

Alle 4 untersuchten Materialkandidaten gehen in Lösung mit Wasserdampf bei der ersten signifikanten Masseänderung.

3.2.2 CO₂ Sorptionsmessungen

Die Charakterisierung der Phosphorderivate wurde nach der Verfahrensvalidierung mit Zeolith 13X durchgeführt. Hier wurde das Messprogramm in der TGA bei einer Isothermen von $T = 30\text{ °C}$ durchgeführt. Der Volumenanteil an CO₂ im Probenraum wurde über Mass Flow Controller geregelt und in einem Bereich von 20% bis 90% verändert.

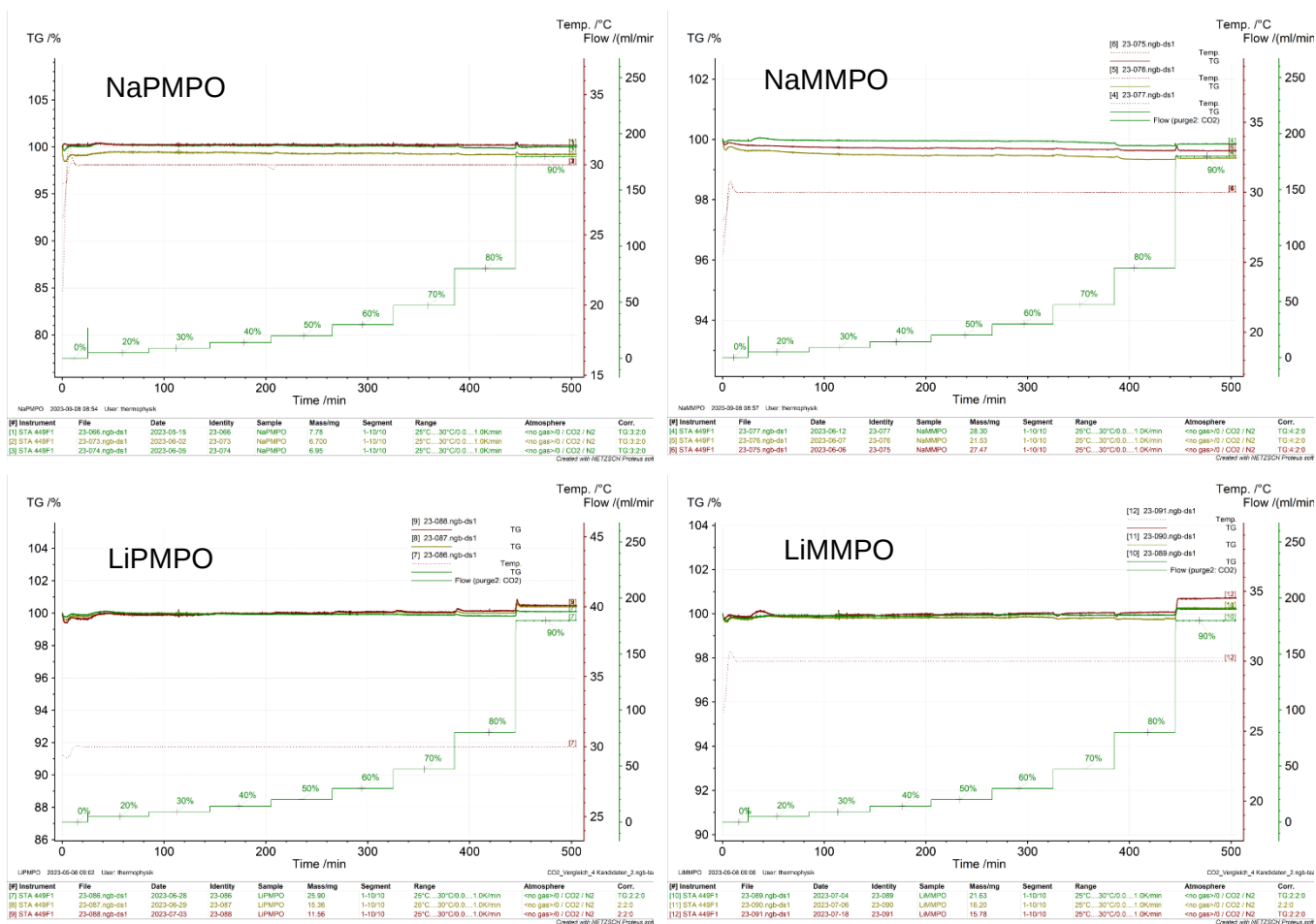


Abbildung 9: Ergebnisse der CO₂ Sorptionsmessungen von NaPMPO, NaMMPO, LiPMPO und LiMMPO

Alle 4 Materialkandidaten zeigen keine signifikante Adsorption von CO₂ bei 30 °C und einen Partialdruck von 20 % - 90 % bei Umgebungsdruck.

3.2.3 H₂ Sorptionsmessungen

Die Charakterisierung der Phosphorderivate wurde nach der Verfahrensvalidierung mit Zeolith 13X unter Formiergas (95% N₂ / 5% H₂) durchgeführt, da der Gerätehersteller das Messsystem aufgrund von Versprödung und Sicherheitsauflagen nicht für reine Wasserstoffmessungen freigibt. Hier wurde das Messprogramm in der TGA bei einer Isothermen von $T = 30\text{ °C}$ durchgeführt. Der Volumenanteil an H₂ im Probenraum wurde über Mass Flow Controller geregelt und in einem Bereich von 2% bis 4,5% verändert.

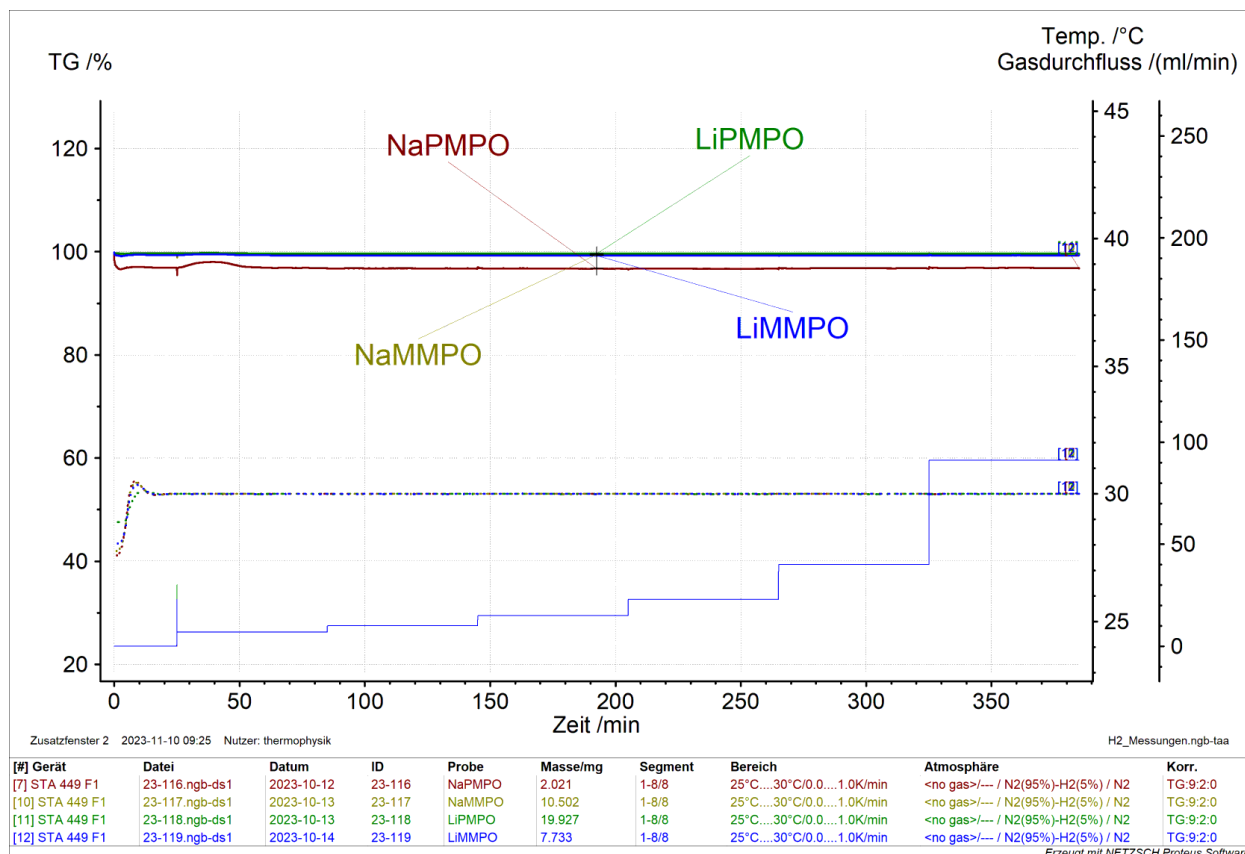


Abbildung 10: TGA Ergebnisse von NaPMPO, NaMMPO, LiPMPO, LiMMPO bei Umgebungsdruck, $T = 30\text{ °C}$ und einem Volumenanteil Wasserstoff von 2% - 4,5 %

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse der Messungen unter Formiergas (95% N₂ / 5% H₂) bei einem Volumenanteil Wasserstoff von 2-4,5 %. Alle 4 Materialkandidaten zeigen hier keine Sorption im Vergleich zu den in der Validierung durchgeführten Messungen am Zeolith 13X.

3.3 Weiterentwicklung der Analyseverfahren

In diesem Arbeitspaket wurden die Verfahren für Sorptionsmessungen mit den unterschiedlichen Gasatmosphären validiert. Dazu wurde einerseits die Sorption der Messeinbauten selbst überprüft bzw. Referenzmaterialien verwendet, um die angewandte Methode abzusichern.

3.3.1 Wasserdampf Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor

Um das Sorptionsverhalten des verwendeten Sensors (Thermoelement Typ S mit Al_2O_3 Schutzrohr und Al_2O_3 Probenplatte) zu verstehen wurden vorab Versuche unter Wasserdampf ohne Proben mit der STA 449 F1 der Firma NETZSCH durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 11 zu sehen.

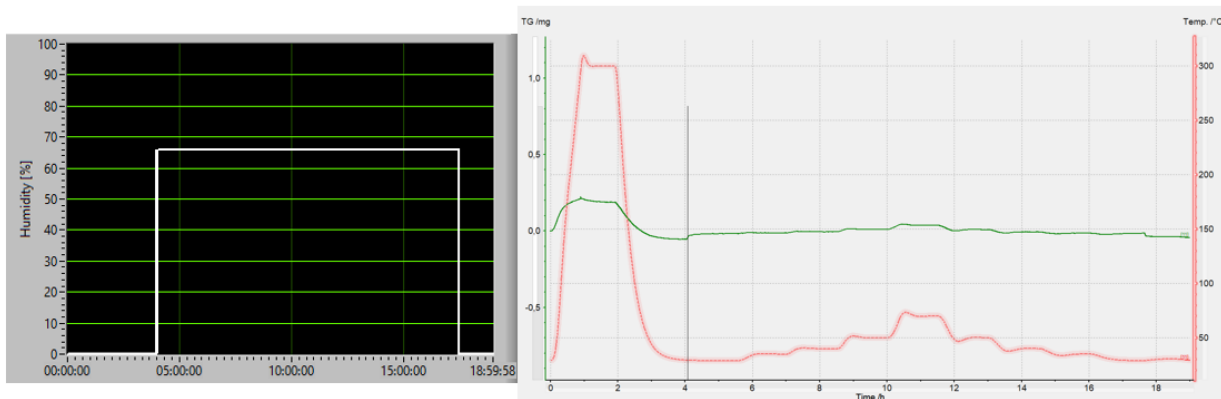


Abbildung 11: TGA Ergebnisse TG Sensor ohne Probe bei 25

Die Wasseraufnahme des Probenträgers als auch der Auftriebseffekt durch die Änderung der Gasdichte bei den gezeigten Temperaturen liegt im Bereich von 0,1 mg. Das entspricht einer relativen Abweichung von 2% bei einer Probeneinwaage von 5 mg.

3.3.2 Bewertung der Genauigkeit der relativen Feuchte am Probenort

Die verwendete relative Feuchte wird über den Feuchtegenerator ProUmid MHG 100 definiert und mittels kapazitiven Feuchtigkeitssensor vor dem Gaseingang der Thermowaage gemessen. Da in der Thermowaage selbst noch trockenes Spülgas benötigt wird, um die Waage zu schützen ist die tatsächliche Feuchte am Probenort zu der eingestellten Feuchte am Feuchtegenerator unterschiedlich.

Dazu wurde eine Kalibrieroutine mit Referenzsalzen entwickelt um in-situ mit den gesättigten Salzlösungen die Gleichgewichtsbedingungen zu überprüfen. Ist Luftfeuchtigkeit kleiner als der Gleichgewichtswert des Salzes, verdunstet das Wasser und die TGA-Kurve zeigt einen Gewichtsverlust. Ist die Luftfeuchtigkeit höher als der Gleichgewichtswert wird Wasser der Lösung hinzugefügt, die TGA-Kurve zeigt eine Gewichtszunahme.

Hier wurde mit Hilfe von NaCl , K_2CO_3 und MgCl gearbeitet, um eine Korrektur der tatsächlichen Feuchte am Probenort durchführen zu können. Die dazugehörige Korrektur ist in Abbildung 12 dargestellt.

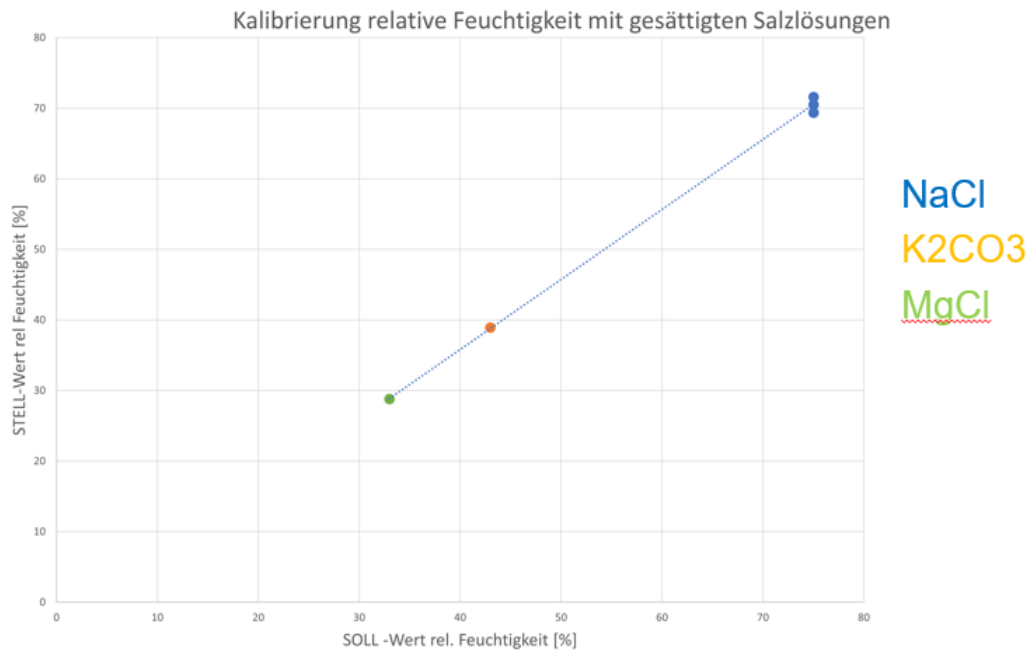


Abbildung 12: Verhältnis der Stellwerte am Feuchtegenerator in Bezug zu den tatsächlichen Feuchten am Probenort in der TGA

3.3.3 CO₂ Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor

Um das Sorptionsverhalten des Probenträgers mit CO₂ zu untersuchen, wurde das Messsystem bei $T = 30\text{ °C}$ mit 20 % bis 90 % Volumenanteil gespült und die Masseveränderung aufgenommen.

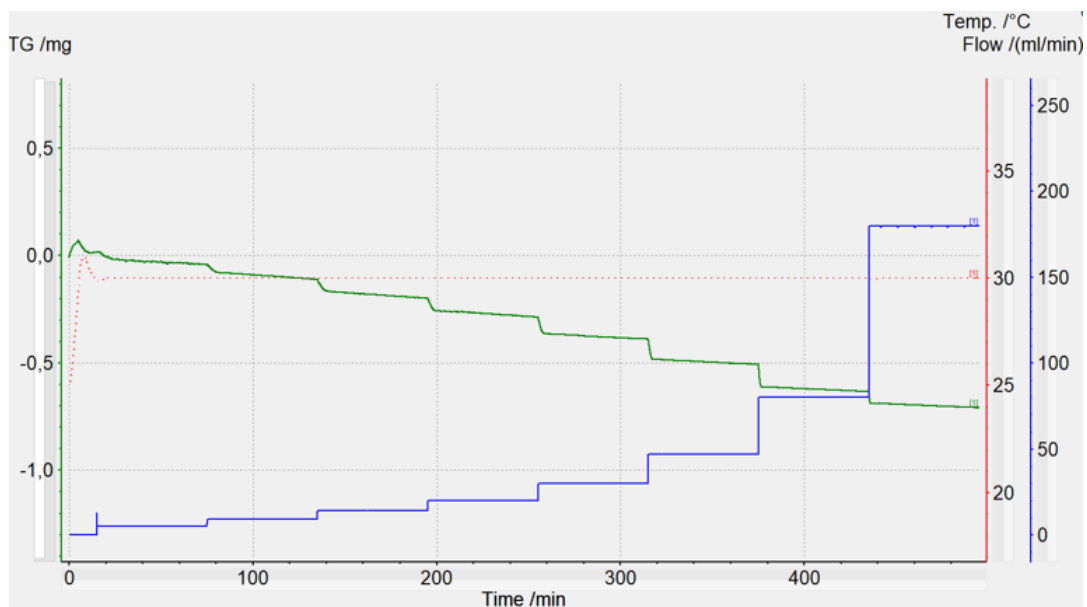


Abbildung 13: Änderung der Masse aufgrund der Gasdichteänderung (grün) und Volumenstrom CO₂ (blau) bei $T = 30\text{ °C}$

Abbildung 13 zeigt die deutliche Änderung der gemessenen Masse bei unterschiedlichen Volumenanteil CO₂. Daher wurde vor den darauffolgenden Messungen von einem Referenzmaterial und der Phosphorderivate jeweils die Adsorption des Probenträgers korrigiert.

3.3.4 CO₂ Sorptionsmessung Verfahrensvalidierung

Um die Messmethodik des TGA-Messverfahrens zu überprüfen, wurde ein Zeolith 13X verwendet und bei einem CO₂ Volumenanteil von 20% - 90% bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von $T = 30\text{ °C}$ vermessen.

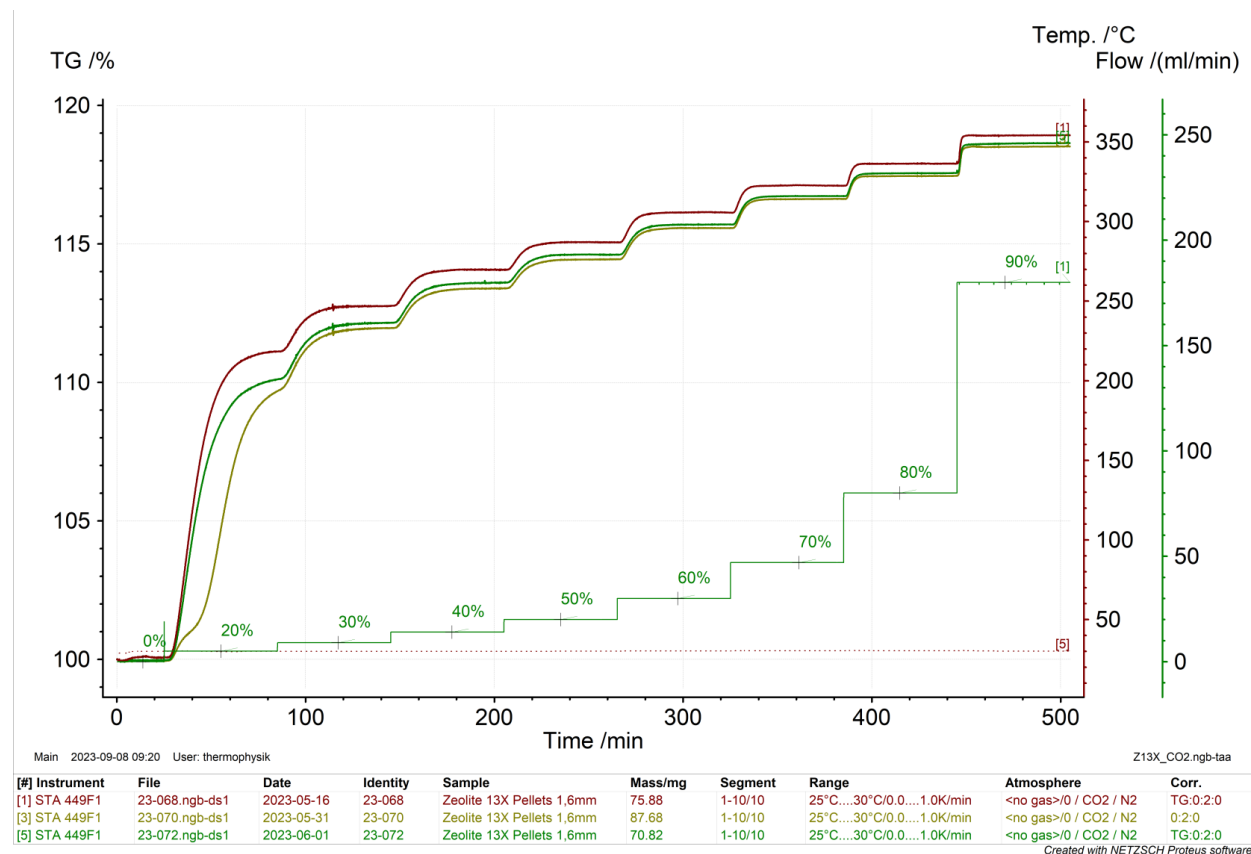


Abbildung 14: Adsorptionsverhalten Zeolith 13X bei Änderung des CO₂ Volumenanteil zwischen 20 % und 90 % bei $T = 30\text{ °C}$

Abbildung 14 zeigt das Ergebnis der Masseänderung an 3 unterschiedlichen Proben während der CO₂ Adsorption des Zeolith 13X. Die Daten zeigen eine gute Reproduzierbarkeit und wurden im Anschluss mit den Literaturdaten auf Basis des entwickelten Python Codes und der „NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials“ verglichen.

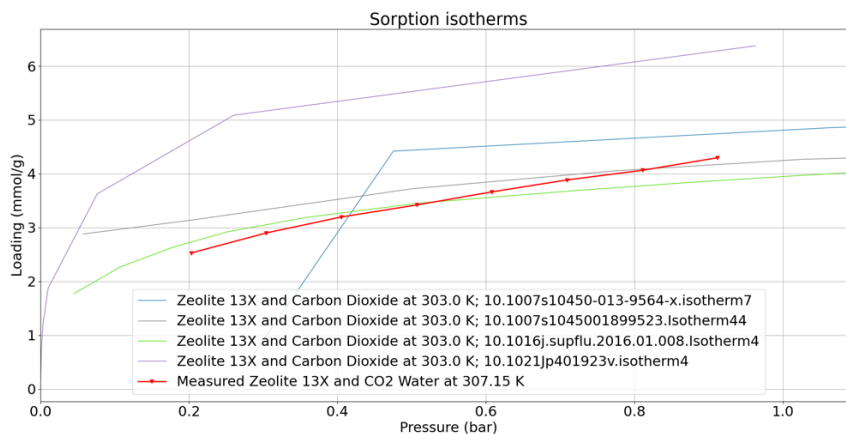


Abbildung 15: Vergleich der Adsorptionsisotherme von Zeolith 13X bei 303 K (Literatur) und 307,15 K (gemessen)

Abbildung 15 zeigt die gemessenen Zeolith 13X Isothermen in rot in Vergleich zu den in der Datenbank verfügbaren Publikationen zu Zeolith 13X / CO₂ Messungen. Die gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten in der Datenbank obwohl selbst die Literaturdaten hier eine gewisse Schwankungsbreite zeigen.

3.3.5 H₂ Sorptionsverhalten Thermowaagen Sensor

Um auch den Einfluss von Wasserstoff auf die Thermowaage bzw. den eingebauten TG Sensors zu verstehen wurde mit Hilfe von Formiergas (95% N₂ / 5% H₂) der leere Probenträger bei $T = 30\text{ °C}$ und Veränderung des Volumenanteils Wasserstoffs im System zwischen 2 und 4,5 % getestet (s. Abbildung 16).

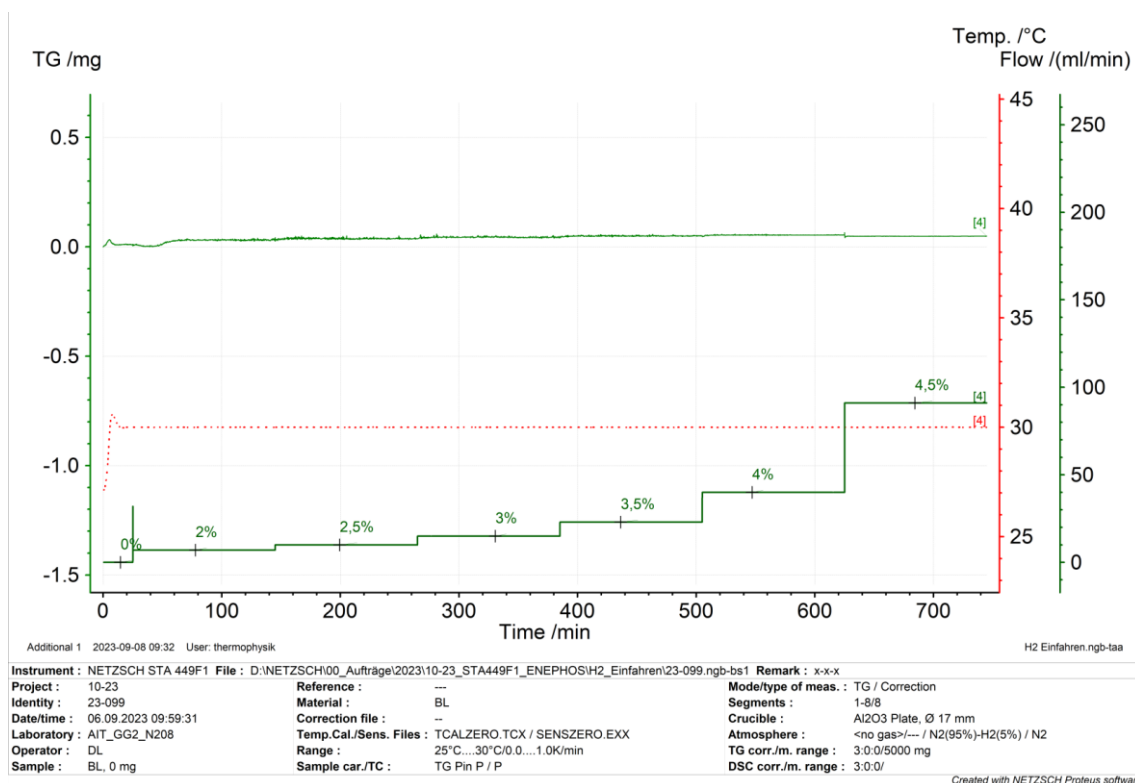


Abbildung 16: Gemessene Masseänderung aufgrund der Gasdichteänderung des Probenträgers bei einem H₂ Volumenanteil zwischen 2 % und 4,5 %

Der geringe Anteil und die geringe Dichte von Wasserstoff führt kaum zu Änderungen durch Auftriebseffekte oder Sorption in der Thermowaage und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

3.3.6 H2 Sorptionsmessung Verfahrensvalidierung

Um die Tauglichkeit der Methode zu validieren, wurde mit Hilfe des Zeolith 13X Sorptionsmessungen unter Formiergas (95% N₂ / 5% H₂) durchgeführt, da der Gerätehersteller das Messsystem aufgrund von Versprödung und Sicherheitsauflagen nicht für reine Wasserstoffmessungen freigibt. Die Proben wurden bei 250 °C über eine Stunde unter reinen Stickstoff vorkonditioniert und danach bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ mit Formiergas (95% N₂ / 5% H₂) unter Veränderung des Volumenanteils Wasserstoffs im System zwischen 2 % und 4,5 % getestet (s. Abbildung 17)

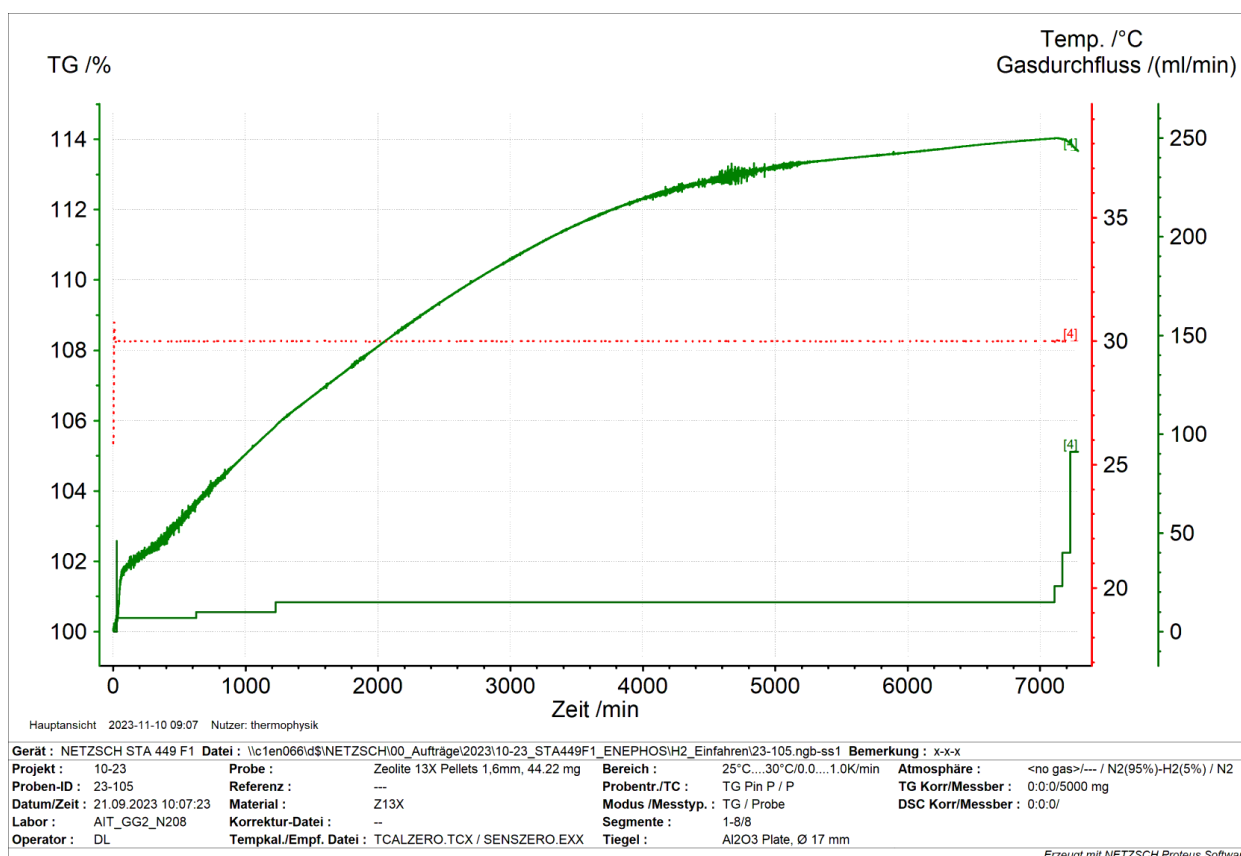


Abbildung 17: Formiergas Adsorption (95% N₂ / 5% H₂) Adsorption von Zeolith 13X

Nach mehreren Versuchen mit der Probeneinwaage, Probengröße und Messbedingungen konnte die Messzeit von 4 Tagen je Probe auf 2 Tage reduziert werden. Es zeigte sich eine sehr langsame Kinetik als auch eine Unabhängigkeit vom Partialdruck des Formiergases zwischen 2 und 4,5% Wasserstoffanteil. Es konnte nach vielen Versuchen eine Reproduzierbarkeit bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ und einem Wasserstoffanteil zwischen 2-4,5 % der Massenzunahme von ca. 15% gezeigt werden.

Diese Daten ermöglichten keinen direkten Vergleich zu Literaturdaten, da hier keine Formiergas bzw. Wasserstoff Daten zu Zeolith 13X und diesen Druck- und Temperaturbedingungen verfügbar waren. Qualitativ konnte aber gezeigt werden, dass es hier zu einer reproduzierbaren Adsorption kommt. Daher wurden diese Messparameter für die Versuche an den Phosphorderivaten weiterverwendet.

3.4 Bewertung des Materials und Identifikation möglicher Skalierungsverfahren

3.4.1 Vergleich der Sorptionseigenschaften zu anderen Adsorbens Materialien

3.4.1.1 Vergleich der Wasseraufnahme, Wärme und Kinetik

Um einen Vergleich der Wasseraufnahme, Enthalpieänderung und Kinetik der untersuchten Phosphorderivate mit bereits dokumentierten Adsorbens Materialien zu machen, wurde im ersten Schritt mit bereits vorhandenen Messdaten zu Zeolith 4A und Natriumhydroxid verglichen. Ein deutlicher Unterschied ist z.B. in der Kinetik von NaPMPO zu Zeolith 4A zu sehen, wie in Abbildung 18 dargestellt.

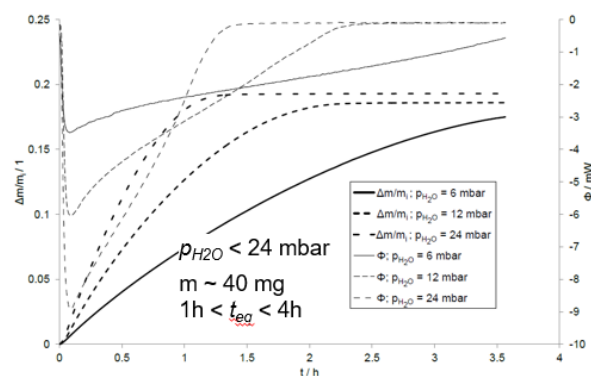
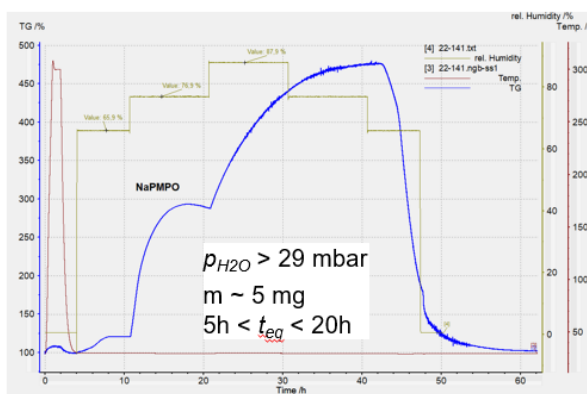


FIGURE 5.9: Zeolite 4A $\Delta m(t)/m_i$ and $\phi(t)$ at $T = 34^\circ\text{C}$ and different water vapor pressures $p_{H_2O} = 6 \text{ mbar}$, 12 mbar and 24 mbar

Abbildung 18: Vergleich der Kinetik der Wasseraufnahme zwischen NaPMPO (links) und einem Zeolith 4A (rechts)

Abbildung 18 zeigt deutlich, dass die Zeitdauer, bis ein Massegleichgewicht erreicht ist, bei NaPMPO trotz geringerer Einwaage, höheren Partialdruck Wasserdampf und geringerer Temperatur ca. 5-mal länger als im Vergleich zu dem Zeolith 4A ist.

Möchte man die Lösungsenthalpie eines Salzes zum Vergleich nehmen, bietet sich NaOH an, da hier viele unterschiedliche Referenzdaten verfügbar sind.

Berechnet man die Lösungsenthalpie von NaPMPO indem man die gemessenen DSC Wärmeströme integriert und die Kondensationswärme von Wasser abzieht $\Delta h = \Delta h_{DSC} - \Delta h_{H_2O; cond} = -0,26 \text{ kJ/g}$. Dieser Wert wurde bei einem Partialdruck von $p_{H_2O} = 33,9 \text{ mbar}$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ bestimmt. Im Vergleich dazu beträgt die spez. Lösungsenthalpie von NaOH mit $\Delta_L H_m = -1,06 \text{ kJ/g}$.

Der Zeolith 4A erreicht bei niedrigerem Partialdruck $p_{H_2O} = 24 \text{ mbar}$ eine durch Adsorption hervorgerufene ähnliche Energiedichte bei deutlich schneller Kinetik mit $\Delta h = \Delta h_{DSC} - \Delta h_{H_2O; cond} = -0,19 \text{ kJ/g}$.

3.4.1.2 Abgleich der gemessenen Daten zur Literatur - NIST/ARPA-E Database

Im Rahmen des Projekts wurde eine Python Software zum automatischen Abgleich der gemessenen Beladungsdaten mit der „NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials“ <https://adsorption.nist.gov/isodb/index.php#home> entwickelt.

Diese Datenbank ist ein kostenloser, webbasierter Katalog von Adsorptionsmaterialien und gemessenen Adsorptionseigenschaften zahlreicher Materialien, die aus Artikel-Einträgen aus der wissenschaftlichen Literatur stammen. Die Datenbank enthält auch Adsorptionsisothermen, die aus den katalogisierten Artikeln digitalisiert wurden.

Dieser Python code fragt die zu verwendende Gasphase, den Temperaturbereich und das Adsorbens Material ab und übergibt als Ausgabe die Beladungskurve des Materials über den Druck. Diese Daten können danach direkt mit den eigenen Messdaten verglichen werden (s. Abbildung 19).

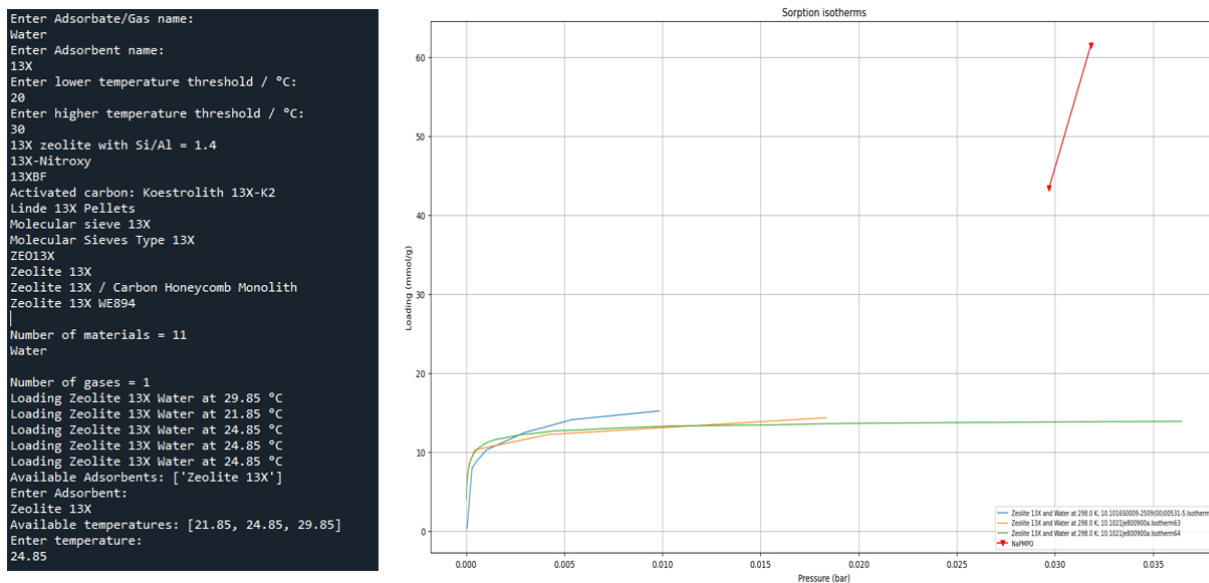


Abbildung 19: Abfrage der Sorptionsisothermen von Zeolith 13X im Vergleich zur Wasserbeladung bei 2 Isothermen von NaPMPO

Mit Hilfe dieser Datenbank konnte automatisiert die gemessenen Adsorptionsisothermen mit anderen Adsorbens Materialien bei unterschiedlichen Adsorbaten wie CO₂, H₂O und H₂ abgefragt werden.

3.4.2 Identifikation möglicher Skalierungsverfahren

Phosphorrohstoffe kommen in der Natur überwiegend als Derivate der Phosphorsäure vor (z.B. Apatit (Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl)) . Dies bedeutet, dass überwiegend PO₄³⁻ Derivate vorliegen. Da Phosphor das 13. häufigste Element in der Lithosphäre darstellt, verwundert es nicht, dass es zahlreiche Vorkommen gibt. So gibt es zahlreiche Phosphat Lagerstätten in Südamerika, Nordamerika, Nord Afrika, Auch die Biosphäre birgt einen hohen Anteil an Phosphaten (Knochen, DNA Gerüst, ...). Überwiegend kommen Phosphate vergesellschaftet mit Kalzium vor.

Um von Phosphaten zu Phosphonaten zu gelangen müsste eine der sehr stabilen Phosphor Sauerstoffbindungen des Phosphats gespalten werden. Ein mögliches Verfahren hierfür wäre das karbothermische bzw. elektrothermische Verfahren bei 1.400°C, welches unter enormem Energieaufwand und der Freisetzung von großen Mengen CO₂ verläuft (1.542 kJ/mol Ca₃(PO₄)₂ und 5 Äquivalente Kohlenstoff in Form von Koks). In diesem Verfahren wird Phosphor der Oxidationsstufe P(+V) zu weißem Phosphor P₄ der Oxidationsstufe P(0) reduziert. Eine weitere Umsetzung zu Phosphonaten erfordert anschließend eine partielle Oxidation durch z.B. Reaktion mit Cl₂ zu PCl₃, anschließende Substitutionsreaktion mit Metall-Organen und Hydrolyse. Dieser Aufwand spiegelt sich bereits in den

Bulk-Rohstoffpreisen wider. So liegen die Tonnagen – Preise für die Herstellung mittels laborüblicher Reaktionen zwischen Phosphaten (Na,LiMMPO) und Phosphonaten (Na,LiPMPO) bereits um den Faktor 5 bis 9 auseinander. Für die Phosphate ergeben sich Bulkpreise von ca. 24 bis 26 €/kg und für die Phosphonate von ca. 125 bis 157 €/kg. Für die Preisermittlung wurde die laborübliche Darstellungsmethode mittels Trimethylphosphat bzw. Phenyldimethylphosphonat und Metalliodid in Aceton herangezogen. Aus kostentechnischen, umweltrelevanten Aspekten sowie den gefundenen materialspezifischen Eigenschaften (in diesem Projekt „Enephos“) wird nur eine Skalierungs-Recherche für die Phosphate und nicht für die Phosphonate durchgeführt.

Retrospektiv ist die Herstellung der Phosphate Li, NaMMPO mit Methoden der Labortechnik vermutlich zu aufwendig und nicht nachhaltig. Im Nachfolgenden sind diese Reaktionsschritte ausgehend vom elementaren Phosphor P₄ dargestellt:

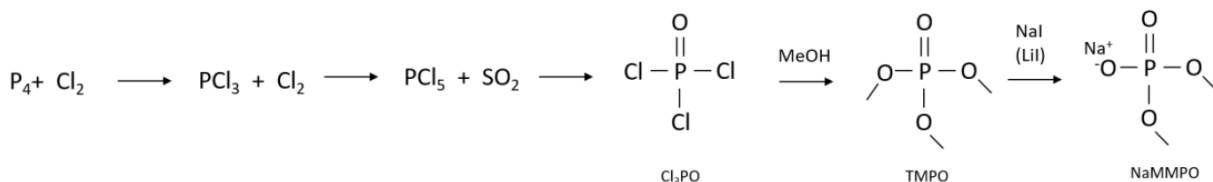


Abbildung 20: labortechnischer Syntheseweg zu NaMMPO

Die Synthese erfordert 5 Schritte unter Einsatz sehr giftiger und pyrophorer Substanzen wie P₄, Cl₂, PCl₅, Weiters, obwohl sich das Phosphor Atom im Endprodukt in der Oxidationsstufe P(+V) befindet, wird dennoch der Weg über die energieintensive Reduktion des ursprünglichen Phosphates zu elementarem Phosphor (P₄) gegangen. (wenig Ressourcen schonend) Diverse Rohstoffe sind zwar sehr günstig erhältlich am Markt (PCl₃: 1.000-3.000 USD/MT, SO₂: 300-1.000 USD/MT), das Edukt Natrium Iodid bzw. Lithium Iodid ist hingegen deutlich teurer und unterliegt einer großen Streuung. (5.000 bis 50.000 /MT).

Da sich die Oxidationsstufe des Endproduktes P(+V) nicht unterscheidet von der Oxidationsstufe üblicher Phosphat-Erze wird eine Skalierung der Synthese ausgehend von Phosphat Verbindungen ohne zwischen geschalteter Reduktion recherchiert. (Ressourcenschonung und CO₂-Reduktion)

Mögliche Ressourcen von Phosphaten sind überwiegend Kalziumphosphate Ca₃(PO₄)₂ die in der Natur als Mineralien wie Apatite (Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl) anfallen, als Nebenprodukte der Stahlfrischung (Thomas-Mehl, 20-25%) oder als Phosphorite tierischen Ursprungs (z.B. Knochen, Exkremente).

Die Verfügbarkeit des überwiegend als Düngemittel eingesetzten Thomas-Mehls ist stark rückläufig, da überwiegend phosphorarme Eisenerze in der Stahlproduktion eingesetzt werden. Die Rohstoffkosten des Thomas-Mehl würden sich auf ca. 0,5 bis 1€/kg belaufen. Weiters wäre eine Aufreinigung von Begleitelementen wie Eisen, Mangan und Silikaten erforderlich. Thomas-Mehl als Ausgangsrohstoff für ein Skalierungsverfahren ist somit eher ungeeignet.

Technisch reines Calciumphosphat (CAS: 7758-87-4, 98%) auch bekannt als Phosphorit gibt es bereits um 0,5 bis 1€/kg. Eine Aufreinigung für einen weiteren Synthese-Schritt ist vermutlich nicht erforderlich.

Eine Herausforderung bei der Synthese mit Phosphorit ist seine schlechte Löslichkeit. Dies erfordert einen Aufschluss. Hierfür eignen sich starke Säuren wie Schwefelsäure und Salpetersäure, welche eine Umsetzung zu CaH_2PO_4 herbeiführen. Bei weiterer Einwirkung dieser Säuren kann Phosphorsäure H_3PO_4 dargestellt und abdestilliert werden. Insbesondere Schwefelsäure, welche eine sehr günstige Industriesäure ist (typischer Preis: 50-100 USD/MT) stellt eine gute Möglichkeit zum Aufschluss dar. So könnte auch aus tierischen Knochenresten das Phosphat als Phosphorsäure extrahiert werden bzw. auch aus Klärschlammasche.

Die gewonnene Phosphorsäure wird nun als Edukt für die weitere Synthese eingesetzt. Sie könnte auch direkt vom Markt bezogen werden zu einem typischen Preis von 1.500 bis 2.000 USD/MT.

Die Phosphorsäure wird nun vollständig deprotoniert zu Na_3PO_4 (Löslichkeit ca. 300 g/l) bzw. Li_3PO_4 (Löslichkeit ca. 1 g/l) mit Hilfe einer Base des gewünschten Metalls Na oder Li. Hier würden sich Natriumhydroxid (300-700 USD/MT), Lithiumhydroxid (25.000 bis 60.000 USD/MT), Natriumbicarbonat (200 bis 600 USD/MT), Lithiumcarbonat (20.000 bis 80.000 USD/MT) eignen. Insbesondere die Preise für Lithiumsalze bergen neben hohem Niveau auch eine hohe Volatilität auf Grund der Nachfrage im Batteriesektor. Häufig sind die hohen Preise bezogen auf den Reinheitsgrad „battery grade“. Diese hohen Reinheitsanforderungen sind nicht gefordert für die hiesigen Synthesen. Demgemäß dürfen Abschläge für geringere Reinheit verbucht werden. Es wird ein Faktor 0.1 angewendet. (Vergleich hierzu Preise für Lithiumhydroxid mit 60% Reinheit 5000 bis 7000 USD/MT) Natrium Edukte stellen generell günstigere Ausgangsmaterialien dar.

Nach der Deprotonierung in Wasser ergeben sich je nach Kation zwei Situationen. Im Falle von Natrium, befindet sich das gebildete Na_3PO_4 in Lösung. Im Falle des Lithiums ist Li_3PO_4 ausgefallen. Die nachfolgenden Reaktionen werden daher getrennt betrachtet.

In der anschließenden Reaktion muss ein Teil der Anionen methyliert werden. Hierfür eignen sich Methylierungsreagenzien. Dimethylsulfat könnte hier als Reagenz dienen und bewegt sich bei Marktpreisen von 800 bis 2000 USD/MT. Weitere Methylierungsreagenzien sind Methyljodid (500 bis 5000 USD/MT).

Die hohe Löslichkeit von Natrium Iodid (ca. 1700 g/l) wird hier genutzt, um ein reines Produkt zu erlangen. Die Verschiebung des Gleichgewichts zum Produkt erfolgt durch die geringe Löslichkeit von NaMMPO in H_2O . Sollten Bestandteile an Trimethylphosphat entstehen, so werden diese durch die Anwesenheit von NaI rück reagiert.

Im Falle des LiMMPO stellt sich die Situation schwieriger dar, da das Li_3PO_4 überwiegend als Niederschlag vorliegt und die geringste Löslichkeit der beteiligten Verbindungen aufweist. Aus diesem Grund ist eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Fällung des Produktes verbunden mit einer Verunreinigung durch Li_3PO_4 . In diesem Fall sollte die Methylierung an Hydrogenphosphat erfolgen und erfordert daher eine partielle Deprotonierung im vorangegangenen Schritt, da Lithiumhydrogenphosphat deutlich löslicher erscheint als Lithium Phosphat. Nach erfolgter Methylierung muss hingegen noch ein weiterer Deprotonierungsschritt nachgelagert werden.

Ein weiterer Aspekt dieser Synthese ist die Nebenreaktion des Methylierungsreagenz mit dem polaren Lösungsmittel (z.B. Wasser). Überwiegend entsteht hierbei Methanol und die zugehörige Säure des Methylierungsreagenz. Beide Nebenprodukte sind gut löslich und sollten nicht zu einer Verunreinigung des Produkt Niederschlages führen. Die Ansäuerung der Reaktionslösung müsste abgefangen werden.

Die Aufreinigung des Produktniederschlags erfordert das Waschen mit Methanol (300 bis 600 USD/MT) und anschließendes Trocknen im Vakuum.

(Die angegebenen Preise widerspiegeln die üblichen Marktpreise der letzten 3 Jahre, abrufbar auf chemanalyst.com). Preisangabe erfolgt in US-Dollar (USD) per metric ton (MT).

In der nachfolgenden Abbildung sind die Reaktionsschritte für NaMMPO für ein Skalierungsverfahren angeführt inklusive der Angabe der relevanten Materialkosten (Bill of Materials, BOM). Daraus abgeleitet wurde nach Umrechnung der spezifischen Preise auf molare Preise der Materialpreis von NaMMPO und LiMMPO errechnet. Es ergibt sich eine starke Schwankungsbreite der Materialpreise auf Grund der schwankenden Rohstoff-Marktpreise. Auf Grund der Angabe der Marktpreise in USD/MT wurde diese Währungseinheit beibehalten.

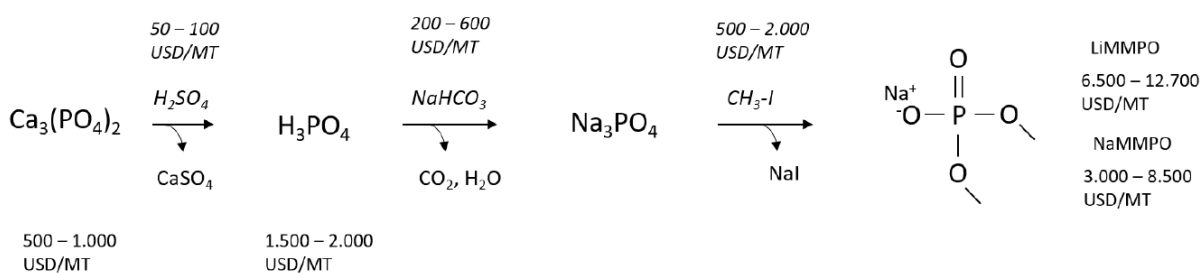


Abbildung 21: BOM der Edukte für ein mögliches Skalierungsverfahren

Die Errechnung der Produktionskosten teilt sich weiters auf in variable Kosten und fixe Kosten.

Variable Kosten unterteilen sich in Ausgangsmaterialien (BOM), Verbrauchsmaterialien, Energiekosten, Entsorgungskosten und Transport. Für Bulk Chemikalien wird üblicherweise angenommen, dass die Ausgangsmaterialien den größten Anteil an den variablen Kosten tragen (80-90%). Energiekosten und Verbrauchsmaterialien tragen üblicherweise zu 5 bis 10% der Kosten bei.

Die fixen Kosten unterteilen sich in Löhne für Arbeiter und Angestellte, Wartungskosten (6% AV), F&E Kosten (5% PC), Steuern+Versicherungen (3% AV), Overhead (4% AV). AV... Anlagevermögen, PC ... Produktionskosten. Auch die Anzahl erforderlicher Anlagen-Operatoren pro Schicht N_{OL} ließe sich berechnen über die Formel $N_{OL} = (6.29 + 31.7 \cdot P^2 + 0.23 \cdot N_{np})^{0.5}$ mit P ... Anzahl der Reaktionsschritte, N_{np} ...Anzahl anderer Prozessschritte wie Aufreinigung.

Eine solche Berechnung ist allerdings zu spekulativ zum jetzigen Zeitpunkt. Daher wird an dessen Stelle ein üblicher Multiplikationsfaktor von 2 bezogen auf die reinen Rohstoffkosten (BOM) gewählt. Der errechnete Wert entspricht dann den gesamten Produktionskosten des Materials. Dies widerspiegelt die Situation in der deutschen chemischen Industrie, wonach durch Erhebung des VDI (Zentrum für Ressourceneffizienz) in 2017 51,3% der Gesamtkosten auf Material und Energiekosten entfielen und nur 15% auf Personalkosten. Weiters wird eine Marge von 15% angesetzt. Daraus ergibt sich ein gesamter Multiplikationsfaktor von 2,3 auf die Rohstoffkosten. [1–3]

Demgemäß ergeben sich nachfolgende Marktpreise von 14.950 bis 29.210 USD/MT für LiMMPO und 6.990 bis 19.550 USD/MT für NaMMPO. Zum jetzigen Zeitpunkt entspricht dies durchschnittlichen Materialpreisen von **20,8 €/kg für LiMMPO** und **12,5 €/kg für NaMMPO**.

Größten Beitrag bei LiMMPO haben die Ressource von Lithium (LiOH) sowie das Methylierungsreagenz Methyljodid. Im Falle von NaMMPO stammt der größte Beitrag vom Methylierungsreagenz Methyljodid.

Eine Recherche der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit zu anderen Materialkandidaten zeigt hier deutlich, dass man auch preislich nicht mit bestehenden Materialien mithalten kann. Vergleicht man z.B. für Wasserdampfaufnahme über Adsorption oder Hydratbildung Zeolithe, unterschiedliche Hydrate oder Metallorganische Verbindungen (MOF) liegt man bei einer Preisspanne zwischen 0,75 - 3 €/kg. Für CO₂ bieten sich MOF und "Amine functionalized sorbents" mit Preisen zwischen 1,16 - 1,95 \$/kg an. [4–6]

4 Ausblick und Empfehlungen

Die seitens ISTA synthetisierten Phosphormaterialien wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Wasserdampf, CO₂ und Wasserstoff im Projekt vermessen. Dazu war es notwendig, die Messverfahren für diese Gase zu optimieren bzw. zu verändern. Im Projekt konnte gezeigt werden, dass die TGA als Messverfahren für die Sorptionsmessung aller genannten Gase anwendbar ist.

Daraus ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- Die Messmethodik und das Messverfahren konnte weiterentwickelt werden, um auch zukünftig weitere Sorptionsprozesse mit den Gasen H₂O, CO₂ und H₂ mittels TGA/STA zu untersuchen.
- Die tatsächliche Feuchte im Probenraum der TGA kann sich von der generierten Feuchte des Feuchtegenerators stark unterscheiden. Hier wurde mittels der Deliqueszenz Feuchten von Referenzsalzen die tatsächliche Feuchte am Probe Ort kalibriert und korrigiert.
- Speziell die Sorptionsmessungen unter Wasserdampf haben zu sehr langen Messzeiten geführt, um ein Gleichgewicht bei definierten Partialdrücken Wasserdampf zu erreichen.
- CO₂ Sorptionsmessungen konnten ohne weitere Umbauten durchgeführt werden, H₂ Messungen waren mit max. 5% vol. H₂ begrenzt.
- Entwicklung einer auf Python basierten Software zum automatischen Abgleich der gemessenen Beladungsdaten mit der „NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials“

- Aufzeigen möglicher Skalierungsverfahren zur großtechnischen Herstellung der untersuchten Phosphor Derivate.

Die synthetisierten Phosphorderivate zeigten keine deutlich besseren oder schnelleren Sorptionseigenschaften zu bereits am Markt verfügbaren Sorptionsmaterialien für die untersuchten Gase H_2O , CO_2 und H_2 .

Die eingesetzten Messmethoden konnten jedoch erheblich weiterentwickelt werden und somit zukünftig noch genauer und effizienter die Sorptionseigenschaften unterschiedlicher Adsorbenten untersuchen.

Die automatisierte Abfrage der „NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials“ Datenbank ermöglicht außerdem einen schnellen Abgleich der gemessenen mit bereits veröffentlichten Daten einer Vielzahl von unterschiedlicher Adsorbenten. Daraus kann sehr effizient herausgefunden werden, ob das untersuchte Material konkurrenzfähig zu bereits vorhanden Adsorbenten ist.

Schlussendlich konnte durch die Dissemination beim Eurotherm Seminar “Innovative solutions for thermal energy storage deployment” in Lleida (<https://eurotherm.udl.cat/>) [7] die Verbesserung der Sorptionsmessung mittels STA präsentiert und auch die Weiterentwicklung der Messverfahren bei den IEA Task 67 „Compact Thermal Energy Storage Materials“ Expertentreffen diskutiert werden.

5 References

- [1] Holleman AF, Wiberg N, Wiberg E. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102nd ed. Berlin: de Gruyter; 2007.
- [2] Karen Schmidt, James Xamplas, Nick Pinkerton, Reed Kolbe. Process Economics - Estimation of Production Cost and Revenue: Unknown; 0000.
- [3] VDI Zentrum Ressourceneffizienz. Chemie- und Verfahrenstechnik; Available from: <https://www.ressource-deutschland.de/themen/chemie-und-verfahrenstechnik/>.
- [4] James BD, Houchins C, Huya-Kouadio JM, DeSantis DA. Final Report: Hydrogen Storage System Cost Analysis; 2016.
- [5] Leonzio G, Fennell PS, Shah N. A Comparative Study of Different Sorbents in the Context of Direct Air Capture (DAC): Evaluation of Key Performance Indicators and Comparisons. Applied Sciences 2022;12(5):2618.
- [6] Scapino L, Zondag HA, van Bael J, Diriken J, Rindt CC. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017;76:1314–31.
- [7] Eurotherm Seminar ES. Eurotherm Seminar #116 Innovative solutions for thermal energy storage deployment: Edicions de la Universitat de Lleida; 2023.

6 Kontaktdaten

Dr. Daniel Lager, MSc

AIT Austrian Institute of Technology GmbH

Giefinggasse 2, 1210 Vienna, Austria

daniel.lager@ait.ac.at

Dr. Stefan Freunberger, MSc

Institute of Science and Technology Austria (ISTA)

Am Campus 1, 3400 Klosterneuburg, Austria

stefan.freunberger@ist.ac.at

Dr.techn. Stefan Stadlbauer

Protovation GmbH

Grünsbach 83, Hofstetten-Grünau, 3202 Niederösterreich

stefan.stadlbauer@protovation.at