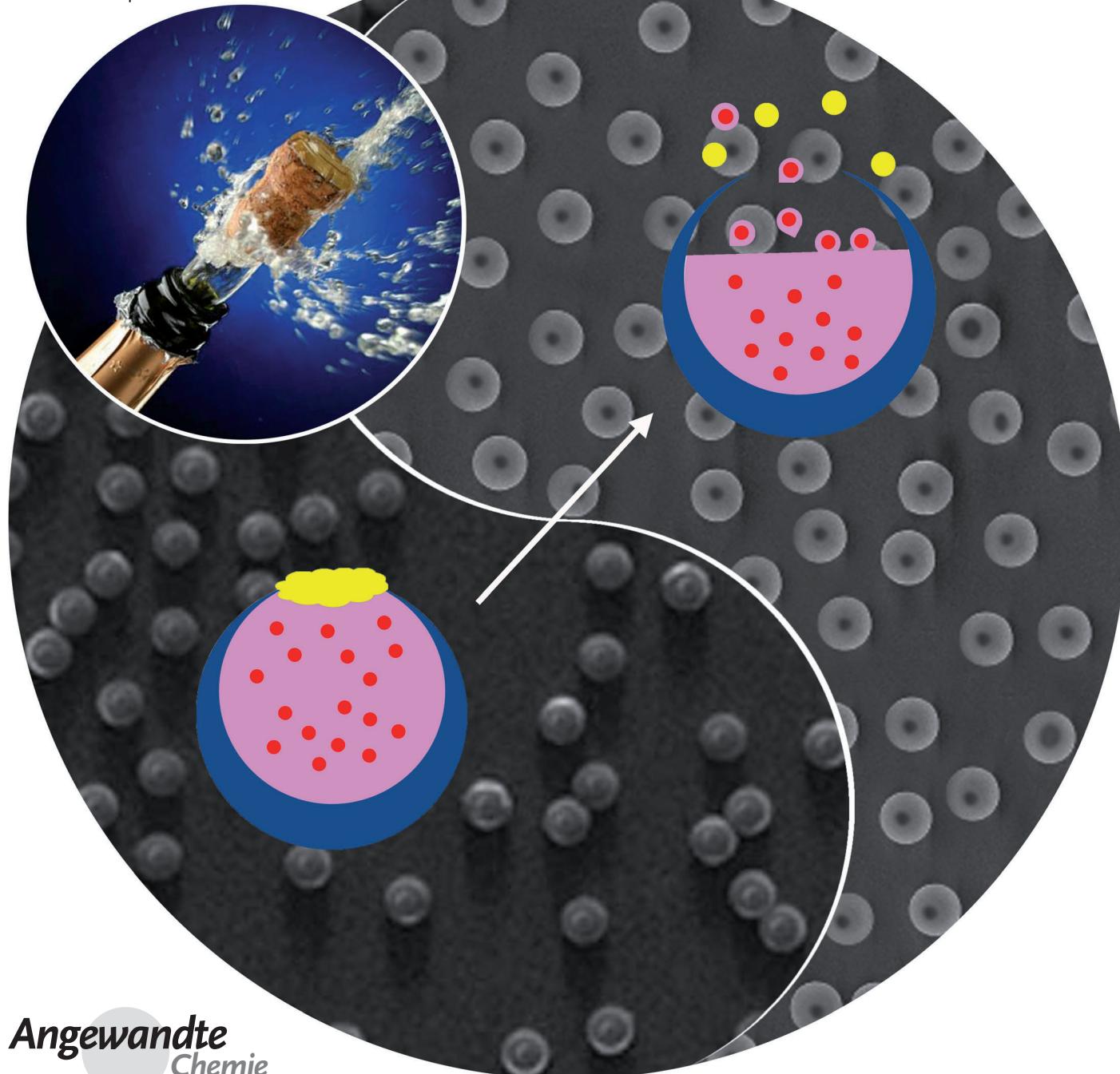


Aktuelle Anwendungen für Phasenübergangsmaterialien (PCMs): auch Hans kann noch was lernen!

Dong Choon Hyun, Nathanael S. Levinson, Unyong Jeong und Younan Xia*

Stichwörter:

Phasenumwandlungen · Sensoren ·
Speichermaterialien · Strichcodierungen ·
Wirkstoff-Transport



Der nebulöse Begriff Phasenübergangsmaterial (*phase change material, PCM*) bezieht sich auf jegliche Substanz mit einer hohen Schmelzwärme und einem scharfen Schmelzpunkt. PCMs werden seit Jahren in kommerziellen Anwendungen eingesetzt, im Wesentlichen für Wärmemanagementzwecke. Seit kurzem finden diese faszinierenden Materialien jedoch eine neue Verwendung in vielfältigen Technologiebereichen, die von einem zielgerichteten Wirkstofftransport, über Informationsspeicherung, Strichcodierung bis hin zur Detektion reichen. Mit diesem Aufsatz möchten wir das Interesse an dieser unglaublich vielseitigen Materialklasse neu beleben und verschiedenste Aspekte im Hinblick auf Zusammensetzungen, Herstellung und neue Anwendungen von PCMs beleuchten.

1. Einleitung

Die alten Griechen haben basierend auf ihren Beobachtungen an Wasser als Erste die drei Klassen der Materie identifiziert (die wir heute Zustände oder Phasen nennen). Allerdings wurde Wasser, wie z.B. von dem Philosophen Thales von Milet (624–545 v. Chr.),^[1] fälschlicherweise als Ursprung und Anfang des Universums betrachtet, aus dem alle anderen Stoffe hervorgingen. Selbstverständlich ist heute jedem Abiturienten mit chemischem Wissen klar, dass dies nicht stimmt. In der Materie werden Atome und Moleküle einer Substanz als Folge verschiedener intermolekularer Wechselwirkungen, wie unter anderem elektrostatischer Kräfte, Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Kräfte, zusammengehalten. Diese Wechselwirkungen bestimmen den Zustand der Materie sowie die Energiemenge, die bei der Phasenumwandlung der Materie von einem Zustand in einen anderen absorbiert oder frei wird. Die absorbierte/freigesetzte Energie ist als latente Wärme bekannt.

Der Begriff Phasenübergangsmaterialien (*phase-change materials, PCMs*) bezieht sich im Allgemeinen auf Materialien mit einer hohen latenten Wärme in Bezug auf das Schmelzen und Verfestigen bei einer annähernd konstanten Temperatur. PCMs setzen bei ihren Phasenübergängen eine isotherme Energie frei oder nehmen diese auf und haben eine 5- bis 14-mal höhere Wärmespeicherkapazität als herkömmliche Wärmespeichermaterialien wie Mauerwerk oder Stein.^[2] Die Fähigkeit der PCMs zur Speicherung und Freisetzung großer Mengen von Wärmeenergie als Reaktion auf eine kleine Temperaturveränderung hat in den letzten Jahren großes Interesse geweckt.^[3–7] In diesem Sinne wurden PCMs für eine Nutzung bei der direkten Wärmeenergiespeicherung, für Solarenergieanwendungen und kürzlich, infolge der wachsenden Besorgnis über den Klimawandel, auch für die Regulierung von Gebäudetemperaturen untersucht. Wegen ihrer ausgezeichneten Fähigkeit zur direkten Wärmeenergiespeicherung wurden PCMs schon weit verbreitet in kommerziellen Anwendungen eingesetzt, darunter z.B. für Behälter für temperaturempfindliche Lebensmittel,^[8–11] isotherme Wasserflaschen zum Radfahren,^[12] Cateringprodukte^[13,14] und medizinische Geräte.^[14]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3855
2. Einteilung der PCMs	3855
3. Herstellung von PCMs als kolloidale Partikel	3858
4. Mikroverkapselung	3861
5. Kommerzielle Erfolge	3863
6. Neue Anwendungen	3863
7. Abschließende Bemerkungen	3868

Erst kürzlich wurde erkannt, dass die Nutzung von PCMs auch für den „Hochtechnologiektor“ interessant ist. Hier liegt der Schwerpunkt eher auf der Zustandsumwandlung sowie der fixen Temperatur/Wärme beim Phasenübergang und nicht so sehr auf der mit dem Übergang verbundenen latenten Wärme. Unseres Wissens steht derzeit keine Literaturübersicht über die Verwendung von PCMs für solche neuen Anwendungen zur Verfügung. Die meisten der bisherigen Übersichtsartikel haben ihren Schwerpunkt auf PCMs und deren Anwendung als Wärmespeichermaterialien.^[2,15–21] Der vorliegende Aufsatz bietet eine viel breitere Abdeckung der jüngsten Entwicklungen im Bereich der PCMs und betrachtet einige Materialien, die außer zum Wärmemanagement auch für verschiedene neuartige Anwendungen wie Wirkstofftransport, Informationsspeicherung, Detektion und Strichcodierung Verwendung finden können.

2. Einteilung der PCMs

PCMs können drei Arten von Phasenübergängen durchlaufen: fest-fest, fest-flüssig und flüssig-gasförmig. Fest-fest-PCMs haben im Allgemeinen hohe Übergangstemperaturen, weit jenseits des Bereichs für eine praktische Anwendung. Flüssig-gasförmig-PCMs werden wegen der großen Volumenänderung beim Phasenübergang für die meisten Anwendungen nicht als nützlich betrachtet. Fest-flüssig-PCMs

[*] Dr. D. C. Hyun, Prof. Y. Xia
The Wallace H. Coulter Department of Biomedical Engineering
Georgia Institute of Technology and Emory University
Atlanta, Georgia 30332 (USA)
E-Mail: younan.xia@bme.gatech.edu
N. S. Levinson, Prof. Y. Xia
School of Chemistry and Biochemistry (USA)
Prof. Y. Xia
School of Chemical and Biomolecular Engineering
Georgia Institute of Technology, Atlanta (USA)
Prof. U. Jeong
Department of Materials Science and Engineering
Yonsei University, Seoul (Republik Korea)

sind dagegen äußerst nützlich für Forschung und Anwendungen, da sie hohe latente Wärmekapazitäten und eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, was sie für eine breite Produktpalette interessant macht.

In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über Festflüssig-PCMs. Im Allgemeinen können diese PCMs grob in zwei Arten unterteilt werden: organisch und anorganisch. Organische PCMs können weiter unterteilt werden in Paraffine und Nichtparaffine; bei anorganischen PCMs können Salzhydrate und Metalle unterschieden werden. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von PCMs mit Schmelzpunkten von 0 bis 100 °C, die wegen ihrer Zweckmäßigkeit und Nützlichkeit im Mittelpunkt dieses Aufsatzes stehen. Die Vorteile und Nachteile der vier Hauptgruppen von PCMs sind in Tabelle 2 aufgeführt. Umfassendere Materiallisten finden sich in früheren Veröffentlichungen.^[2,15,16,19,22-24]

2.1. Organische PCMs

Die organischen PCMs decken einen Schmelzpunktbereich zwischen 0 und 200 °C ab. Wegen des hohen Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff sind die meisten bei höheren Temperaturen instabil. Die Dichte der organischen PCMs ist meist $< 1 \text{ g cm}^{-3}$ und damit niedriger als die der meisten anorganischen PCMs.^[25] Als Folge weisen organische PCMs üblicherweise geringere Schmelzwärmen pro Volumen auf als anorganische PCMs.



Younan Xia erhielt seinen B.S. in chemischer Physik 1987 an der University of Science and Technology of China (USTC), seinen M.S. 1993 an der University of Pennsylvania und promovierte 1996 in physikalischer Chemie an der Harvard University (bei Prof. George M. Whitesides). 1997 begann er als Assistant Professor für Chemie an der University of Washington (Seattle), wo er 2002 zum Associate Professor und 2004 zum Professor befördert wurde. 2007-2011 hatte er die James M. McKelvey Professur für Advanced Materials am Department of Biomedical Engineering der Washington University in St. Louis inne. Er ist seit 2012 Brock Family Chair und Georgia Research Alliance (GRA) Eminent Scholar in Nanomedicine am Georgia Institute of Technology. Zudem ist er an der School of Chemistry & Biochemistry und der School of Chemical & Biomolecular Engineering am Wallace H. Coulter Department of Biomedical Engineering tätig.

Unyong Jeong erhielt 1998 seinen B.S. in chemischer Technik an der Pohang University of Science and Technology (POSTECH) in Korea. Master- und Doktorarbeit erfolgten in der gleichen Abteilung in Polymerphysik unter Anleitung von Prof. Jin Kon Kim. 2004-2006 war er Postdoktorand bei Prof. Younan Xia an der University of Washington. 2006 trat er eine Position mit Tenure Track am Department of Materials Science & Engineering an der Yonsei University in Korea an, wo er 2011 zum Assistant Professor ernannt wurde.

2.1.1. Paraffine

Der Begriff Paraffine bezieht sich üblicherweise auf Paraffinwachse mit der chemischen Formel C_nH_{2n+2} , mit $20 \leq n \leq 40$.^[23] Die Kristallisation der langen, geraden Kette setzt eine große Menge latenter Wärme frei, und der Schmelzpunkt nimmt mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette zu.^[26] Dadurch sowie wegen ihrer Verfügbarkeit über einen breiten Temperaturbereich sind Paraffine ausgezeichnete Wärmespeichermaterialien. Da reine Paraffinwachse jedoch sehr teuer sind, werden im Allgemeinen Paraffine mit technischer Reinheit verwendet.^[27] Technische Paraffine sind eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Kettenlängen, die daher eine breitere Phasenübergangstemperatur aufweisen als reine Paraffine.

Paraffinwachse haben nicht nur große Schmelzwärmen, sondern sind zudem chemisch inert und stabil und verhalten sich damit zuverlässig und vorhersagbar.^[28-31] Neben diesen Vorteilen haben Paraffinwachse allerdings auch mehrere unerwünschte Eigenschaften, die ihren Nutzen einschränken. Dazu gehören eine geringe Wärmeleitfähigkeit, eine Unverträglichkeit mit Kunststoffbehältern, relativ hohe Kosten im Falle von reinem Paraffin sowie moderate Entflammbarkeit.^[23,29]



Dong Choon Hyun erhielt seinen B.S (2006) und Ph.D. (2011) in Materialwissenschaften und Technik an der Yonsei University (Korea). In dieser Zeit arbeitete er an der Herstellung und Anwendung von mikro- und nanoskaligen Polymermustern. Er ist seit Oktober 2012 Postdoktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Younan Xia am Georgia Institute of Technology. Seine Interessen umfassen die Konzipierung und Herstellung von biologisch abbaubaren Polymerpartikeln und die Erforschung ihrer Anwendungsmöglichkeiten beim Wirkstofftransport.



Nathanael Levinson erhielt 2012 an der Vanderbilt University einen BA sowohl in Chemie als auch in Biologie und ist derzeit Student im zweiten Jahr seines Masterstudiums in der Gruppe von Prof. Younan Xia am Georgia Institute of Technology. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Grenzbereich zwischen Materialchemie und Biologie sowie in der medizinischen Anwendung von anorganischen Nanomaterialien. Außerdem ist er ein unglaublich guter Koch.

Tabelle 1: Liste üblicherweise verwendeter PCMs.^[2]

		Materialien	Schmp. [°C]	Schmelzwärme [kJ kg ⁻¹]
organische	Paraffine	Paraffin C15	10	205
		Paraffin C17	21.7	213
		Paraffin C19	32	222
		Paraffin C23	47.5	232
		Paraffin C26	56.3	256
		Paraffin C30	65.4	251
	Nonparaffine	Paraffin C34	73.9	268
anorganische	Salzhydrate	Ölsäure	13.5–16.3	k.A. ^[a]
		Essigsäure	16.7	184
		1-Dodecanol	24	215
		Capronsäure	36	152
		1-Tetradecanol	38	205
		Laurinsäure	49	178
		9-Heptadecanon	51	213
		Phenylessigsäure	76.7	102
		Acetamid	81	241
		LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	189
		Na ₂ (SO ₄) ₂ ·10H ₂ O	32	251
		LiBr ₂ ·2H ₂ O	34	124
	Metalle	FeCl ₃ ·6H ₂ O	37	223
		CoSO ₄ ·7H ₂ O	40.7	170
		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47	153
		NaAl(SO ₄) ₂ ·10H ₂ O	61	181
		Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	167
	Metalle	Ga	30	80.3
		Bi-Cd-In-Legierung	61	25
		Bi-Pb-In-Legierung	70	29
		Bi-In-Legierung	72	25

[a] k.A. = keine Angabe.

2.1.2. Nichtparaffine

Frühere Veröffentlichungen haben sich intensiv mit organischen Nichtparaffin-PCMs auseinandergesetzt, darunter einer ganzen Reihe verschiedener Ester, Fettsäuren, Fettalkohole und Glycole.^[2,19] Obwohl es eine große Bandbreite von Nichtparaffin-PCMs mit verschiedenen Eigenschaften

gibt, haben sie alle mehrere definierende Merkmale gemeinsam, die sowohl vorteilhaft (z. B. große Schmelzwärme und keine oder nur begrenzte Unterkühlung bei Fettsäuren) als auch nachteilig sind (z. B. Entflammbarkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit und Instabilität bei hohen Temperaturen).^[2]

Fett- und Ölderivate sind ein rasch wachsender Bereich in der PCM-Forschung. Dank Fortschritten bei ihrer Verarbeitung sind diese Derivate als Biomaterialalternative für Paraffine und Salzhydrate interessant. Von diesen Fetten und Ölen lassen sich PCMs auf biologischer Basis ableiten, und zwar in Form von Fettsäuren oder Fettalkoholen. Fettsäuren, die durch die chemische Formel $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ gekennzeichnet sind, zeigen nützliche Eigenschaften wie kongruentes Schmelzen und geringe Toxizität. In flüssiger Phase haben sie eine Oberflächenspannung von 2×10^{-4} bis 3×10^{-4} N cm⁻¹, was für eine Imprägnierung in einem Wirtmaterial ausreicht.^[32] Sie weisen große latente Übergangswärmen und hohe spezifische Wärmen auf ($1.9\text{--}2.1$ J g⁻¹ °C⁻¹), wobei sich ihr Volumen beim Schmelzen oder Gefrieren nur geringfügig ändert.^[33] Zudem tritt während des Phasenübergangs kaum oder gar keine Unterkühlung auf.^[2] Fettalkohole haben üblicherweise ein hohes Molekulargewicht und sind geradkettige, primäre Alkohole mit einer Länge von wenigen (4–6) bis vielen (22–26) Kohlenstoffatomen. In der Regel weisen sie eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen auf, und es ist bekannt, dass Fettalkohole mit einer Kettenlänge bis C_{18} biologisch abbaubar sind.^[34] So wurde bei Kettenlängen bis zu C_{16} 100 % biologischer Abbau innerhalb von zehn Tagen beobachtet. Kettenlängen von $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$ wurden innerhalb von zehn Tagen zu 62–76 % abgebaut, während Kohlenstoffketten $>\text{C}_{18}$ nur zu 37 % zersetzt wurden.

Diese PCMs auf biologischer Basis können als lebensmittelzugelassen betrachtet werden, da sie anders als Paraffine

Tabelle 2: Vorteile und Nachteile von PCMs.^[2]

		Vorteile	Nachteile
organische	Paraffine	- in weitem Temperaturbereich verfügbar - chemisch stabil und inert - hohe Schmelzwärme - keine oder geringfügige Unterkühlung - nicht korrosiv	- geringe Wärmeleitfähigkeit - relativ leicht entflammbar - vergleichsweise hohe Kosten für reine Paraffine - nicht verträglich mit Kunststoffbehältern
		- hohe Schmelzwärme - keine oder geringfügige Unterkühlung (abhängig von der Anwendungsform)	- geringe Wärmeleitfähigkeit - entflammbar - Instabilität bei hohen Temperaturen
		- scharfer Schmelzpunkt - hohe Wärmeleitfähigkeit - hohe Schmelzwärme pro Volumeneinheit - geringe Volumenveränderung - geringe Kosten	- Phasentrennung - Zyklenstabilität - Unterkühlung - Korrosivität
		- scharfer Schmelzpunkt - hohe Wärmeleitfähigkeit - geringe Volumenveränderung	- Korrosivität - Bedenken wegen Umwelttoxizität
		- geringe Volumenveränderung	
	Nonparaffine		
	Metalle		
anorganische	Salzhydrate		
Metalle			

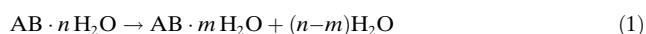
bei einer Aufnahme in den Körper keine Wirkung zeigen. Die geringe Toxizität und die biologische Verträglichkeit führten zu einer erfolgreichen Nutzung solcher PCMs in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie.^[35–37] Außerdem zeigten diese PCMs kürzlich großes Potenzial für Gebäude- und Bauanwendungen sowie für biologische Anwendungen, wie einen zielgerichteten Wirkstofftransport und die Formulierung von nachhaltigen Lösungsmitteln.^[38,39]

2.2. Anorganische PCMs

Anorganische PCMs haben gewöhnlich ähnliche massebezogene Schmelzenthalpien wie organische PCMs, wegen ihrer höheren Dichten jedoch größere volumenbezogene Enthalpien. Sie zeigen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und scharfe Schmelzpunkte und decken einen breiten Temperaturbereich ab. Anorganische PCMs können weiter unterteilt werden, und zwar in Salzhydrate und Metalle.

2.2.1. Salzhydrate

Der Begriff Salzhydrate bezieht sich auf anorganische, n Mol Wassermoleküle enthaltende Salze, die einen typischen kristallinen Feststoff der allgemeinen Formel $AB \cdot nH_2O$ bilden. Die Bindungen sind gewöhnlich Ion-Dipol-Bindungen oder Wasserstoffbrücken. Die Wassermoleküle sind in der Struktur auf definierte Weise lokalisiert und orientiert, wobei das Wasser in einigen Strukturen näher zum Anion und in anderen näher zum Kation des Salzes ausgerichtet ist.^[25] Der Fest-flüssig-Übergang der Salzhydrate ist tatsächlich eine Dehydratation/Hydratation eines Salzes – ein Prozess, der dem des Schmelzens/Gefrierens in der Thermodynamik ähnelt. Am Schmelzpunkt bricht ein hydratisierter Kristall in ein niederes Hydrat mit m Mol Wasser [Gl. (1)] oder in ein wasserfreies Salz und Wasser auf [Gl. (2)].



Salzhydrate sind derzeit die wichtigste Gruppe von PCMs und werden besonders im Hinblick auf eine Anwendung für Latentwärmespeicher umfassend untersucht.^[40,41] Die interessantesten Eigenschaften der Salzhydrate sind eine hohe latente Schmelzwärme pro Volumeneinheit, eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit (annähernd die doppelte eines Paraffinwachses) sowie geringe Volumenveränderungen beim Schmelzen. Zudem sind sie nicht besonders korrosiv und außerdem verträglich mit Kunststoffen sowie nur geringfügig toxisch. Die am leichtesten verfügbaren Salzhydrate sind $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.^[19,23]

Das Hauptproblem der Salzhydrate ist ihr inkongruentes Schmelzen. Da n oder $n-m$ Mol Hydratwasser nicht ausreichen, um wasserfreie oder niedere Hydratsalze zu lösen, ist die Lösung am Schmelzpunkt übersättigt. Wegen der vergleichsweise hohen Dichten setzen sich die wasserfreien oder niederen Hydratsalze am Boden des Behälters ab und sind dann nicht für eine Rekombination mit Wasser während des

umgekehrten Prozesses des Gefrierens zugänglich. Dieses Problem kann in der Regel umgangen werden, indem mechanisch gerührt wird, das PCM verkapselt wird, überschüssiges Wasser verwendet wird, um eine Übersättigung zu verhindern, oder die Verbindung modifiziert wird.^[2,42,43]

Ein weiteres Problem ist die schlechte Nukleation der Salzhydrate, was eine Unterkühlung der Flüssigkeit zur Folge hat. Dies führt zu einem Gefrieren bei geringerer Temperatur und einem Energieverlust. Eine Lösung dieses Problems ist die Verwendung eines Additivs, um dem Salz Nukleationsstellen anzubieten.^[2]

2.2.2. Metalle

Die andere große Klasse anorganischer PCMs sind Metalle. Die Eigenschaften dieser Materialien umfassen kleine Schmelzwärme pro Gewichtseinheit, große Schmelzwärme pro Volumeneinheit, hohe Wärmeleitfähigkeit, kleine spezifische Wärme und vergleichsweise geringen Dampfdruck.^[2] Bisher wurden diese Materialien wegen ihrer hohen Dichten und recht hohen Schmelzpunkte für PCMs als nicht praktisch einsetzbar betrachtet; seit kurzem machen Fortschritte bei den Techniken zur Herstellung von Nanomaterialien metallische PCMs jedoch deutlich interessanter.^[44,45] Ihre hohe Wärmeleitfähigkeit und das scharfe, definierte Schmelzverhalten lassen sie für eine ganze Reihe von Anwendungen interessant erscheinen, besonders als absorptive Kühlkörper in elektronischen Komponenten.^[46] Zudem macht das umfangreiche, über die letzten hundert Jahre angesammelte Wissen über Metallurgie es einfach, metallische PCM-Legierungen mit genau eingestellten Schmelzpunkten und latenten Wärmen zu konzipieren. Hierbei sind Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten (Bi, Pb, In, Sn, Cd sowie ihre Legierungen) von besonderem Interesse.

3. Herstellung von PCMs als kolloidale Partikel

Die Größe einer PCM-Struktur spielt bei der Bestimmung des Schmelzverhaltens eine wesentliche Rolle. Bei einem Phasenübergang eines PCMs von fest nach flüssig und umgekehrt ist der Wärmetransfer zum und vom PCM definiert als $Q = hA\Delta T$ (Q in $J s^{-1} = W$),^[47] wobei h der Wärmeübergangskoeffizient ($W m^{-2} K^{-1}$), A die Wärmeübergangsoberfläche (m^2) und ΔT der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche des PCMs und seiner Umgebung ist. Aus dieser Formel lässt sich schließen, dass bei einer Verringerung der PCM-Größe um den Faktor 10 die Zeit für ein vollständiges Schmelzen um den Faktor 100 verringert wird.^[48] Um die latente Schmelzwärme vollständig zu nutzen, sollten die PCM-Strukturen so klein wie möglich sein, sodass das Material nahezu augenblicklich vollständig schmilzt. Zudem kann die Verkapselung von PCMs zu getrennten, kleinen Einheiten das Problem des inkongruenten Schmelzens lösen.^[49]

Der einfachste Weg zur Herstellung kleiner PCM-Strukturen ist deren Verarbeitung als Partikel. PCM-Partikel können bequem entweder a) aus vorab gebildeten PCMs (Top-down) oder b) über die Zersetzung einer Vorstufe oder

durch Kristallisation von molekularen Baueinheiten (Bottom-up) hergestellt werden. In den folgenden Abschnitten diskutieren wir mehrere repräsentative Techniken zur Herstellung von PCM-Partikeln mit Top-down- oder Bottom-up-Verfahren.

3.1. Top-down-Verfahren

3.1.1. Herstellung in einem Mikrofluidiksystem

Die Verwendung von Mikrofluidiksystemen aus Netzwerken kleiner Kanäle hat sich letztthin als effizienter Weg zur Synthese von Mikropartikeln erwiesen.^[50–53] Der wesentliche Vorteil einer Mikrofluidiksynthese ist die Möglichkeit, Größe, Struktur und Zusammensetzung der Partikel unabhängig variieren zu können. Abbildung 1 a zeigt die Herstellung von gleichmäßigen, kugelförmigen Partikeln von *n*-Octadecan in einem röhrenförmigen Mikrofluidiksystem sowie

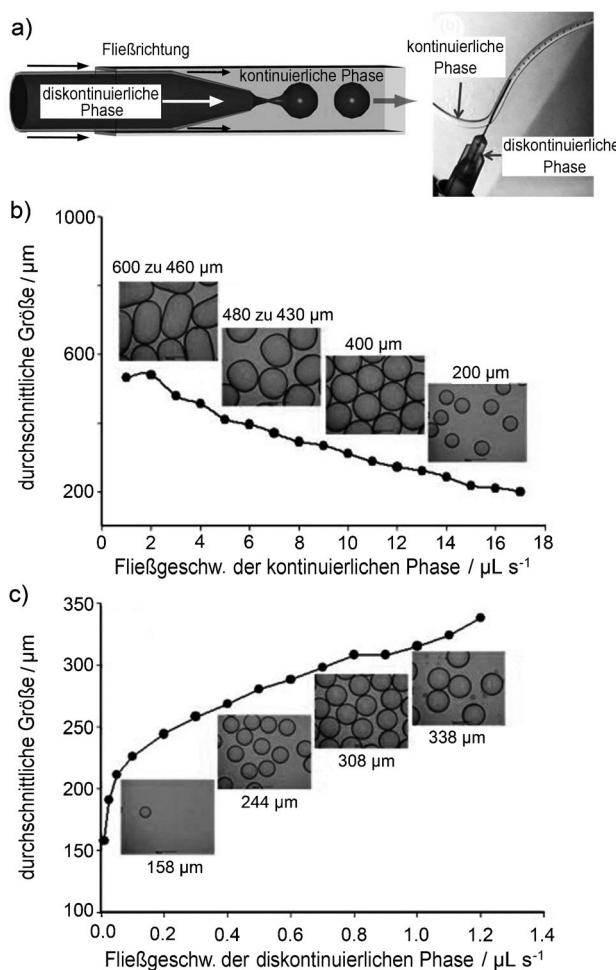


Abbildung 1. a) Mikrofluidiksystem zur Herstellung von gleichmäßigen, in Polyharnstoff verkapselfen *n*-Octadecanpartikeln und Photo von Öl/Wasser(o/w)-PCM-Tropfen, die an der Röhrenkreuzung erzeugt werden. Sowohl die Form als auch die Größe der Partikel können durch Variieren der Fließgeschwindigkeiten der b) kontinuierlichen und c) diskontinuierlichen Phase gesteuert werden. Die Einschübe sind optische Hellfeld-Mikroskopaufnahmen. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57].

eine Aufnahme der erzeugten PCM-Tropfen. Wie im linken Bild von Abbildung 1a gezeigt, wurde die innere Kapillare in der Mitte der äußeren positioniert. Bei einer ausreichend niedrigen Fließgeschwindigkeit beider Fluide wurden an der Spitze der Kapillaröffnung in einem „Austropfen“ genannten Prozess periodisch einzelne Tropfen gebildet.^[54–56] An diesem Punkt wirken auf den Tropfen am Ende der Kapillarröhre zwei konkurrierende Kräfte: Ein viskoser Zug zieht ihn stromabwärts, und die Oberflächenspannung hält ihn an der Kapillare. Anfangs dominiert die Oberflächenspannung, aber mit zunehmender Tropfengröße wird die Zugkraft ähnlich stark wie die Oberflächenspannung, und schließlich reißt der Tropfen ab^[56] und wird mit dem Fluss der kontinuierlichen Phase weitergetragen, wie im rechten Bild von Abbildung 1a gezeigt.^[57]

Wenn die Fließgeschwindigkeit von einem der Fluide über einer kritischen Grenze liegt, strömt das innere Fluid in Form eines langen Strahls, der schließlich in Tropfen aufbricht. Dieser Übergang ist auf ein anderes Kräftegleichgewicht am ausströmenden Fluid zurückzuführen, das die Größe der Tropfen und der entsprechenden Partikel verändert. Abbildung 1b,c zeigt die Veränderung der Partikelgröße aufgrund verschiedener Fließgeschwindigkeiten. Mit zunehmender Fließgeschwindigkeit der äußeren Flüssigkeit werden die an der Spitze gebildeten Tropfen und damit auch die Partikel kleiner (Abbildung 1b). Im Unterschied dazu nimmt die Größe der Partikel mit der Fließgeschwindigkeit der inneren Flüssigkeit linear zu, wie in Abbildung 1c gezeigt.

3.1.2. Herstellung durch Replikation in nicht benetzenden Templaten

Vernetztes Poly(ethylenglycol) (PEG) ist ein interessantes organisches PCM, da sein Phasenübergang mehrere offensichtliche Vorteile bietet: keine Flüssigkeits- oder Gaserzeugung, eine kleine Volumenänderung, keine Versiegelung und keine Verkapselung vor der Verwendung.^[58–60] Außerdem können die thermischen Eigenschaften von PEG einfach durch die Kontrolle des Vernetzungsgrads eingestellt werden.^[61] Diese Partikel können durch Anwendung der Methode der „Partikelreplikation in nicht benetzenden Templaten“ (PRINT) hergestellt werden.^[62–66]

Abbildung 2 a zeigt die wesentlichen Schritte der PRINT-Technik. Strukturierte Formen mit großen- und formspezifischen Hohlräumen wurden von einer Masterform repliziert. Nach dem Gießen einer flüssigen PEG-Vorstufe auf die Form wurde eine Polyethylenterephthalat(PET)-Folie auf die Form laminiert, wobei die Hohlräume der Form gefüllt verblieben, während gleichzeitig überschüssige Lösung entfernt wurde. Die Verfestigung der Flüssigkeit ergab Partikel, die anschließend von der Form auf eine Haftschicht überführt wurden, die mit einem Lösungsmittel unter Freisetzung von frei fließenden PEG-Partikeln aufgelöst werden konnte. Wichtig für diese Technik ist die Herstellung isolierter Strukturen ohne zurückbleibende Schicht. Dies kann durch Verwendung einer perfluorierten Polyether(PFPE)-Form mit einer geringen Oberflächenergie erreicht werden, was zu einer Nichtbenetzung der flüssigen Vorstufe führt.^[63,67]

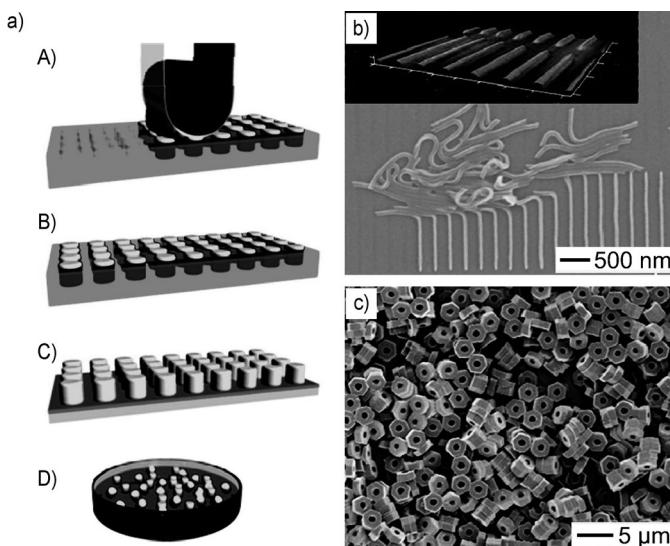


Abbildung 2. a) PRINT-Technik zur Herstellung kolloidaler PEG-Partikel: A) gleichmäßige Verteilung der Vorpartikellösung auf einer elastomeren Form mithilfe einer Walze mit einer Polymerfolie mit hoher Oberflächenenergie, B) Verfestigung der Partikellösung in der Form, C) Freisetzung der Partikel aus der Form mit einem Haftfilm, D) Freisetzung der Partikel in eine Lösung. b) Wurmähnliche, $80\text{ nm} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ große Nanopartikel aus vernetztem PEG auf einer Haftschiicht (Einschub: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der abgelösten Schicht). c) Sechskantmutterförmige, vernetzte PEG-Mikropartikel. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [67].

Abbildung 2b,c zeigt wurmähnliche, vernetzte PEG-Partikel auf der Haftschiicht sowie frei fließende, vernetzte PEG-Mikropartikel mit einer Sechskantmutterform. Die Partikelform ist durch den Hohlraum der Form vorgegeben. Mit dieser Technik kann ohne Weiteres eine unabhängige Steuerung von Partikelgröße und -zusammensetzung erreicht werden.^[62-66]

3.1.3. Herstellung mithilfe mechanischer Scherkräfte

Ein flüssiger Faden, der in einer anderen Flüssigkeit dispergiert ist, kann durch eine Rayleigh-Instabilität gehen und mit einer endlichen Wellenlänge oszillieren.^[68] Mit zunehmender Instabilität steigt die Wellenlänge, und schließlich bricht der Faden in viele kleine Tropfen der gleichen Größe auf. Durch diesen Mechanismus können große Flüssigkeitstropfen gestreckt und in kleinere Tropfen zerteilt werden, bis die Tropfen zu klein sind, um durch die Scherkraft gestreckt zu werden. Dieses Phänomen kann genutzt werden, um kolloidale PCMs zu erzeugen.

Zum Beispiel wurden organische PCMs als kolloidale Partikel hergestellt, indem die Materialien direkt unter einer Scherkraft wirkendem, mechanischem Rühren emulgiert wurden (Abbildung 3).^[69,70] Typischerweise wird eine PCM-Schmelze oder -Lösung in einem öligen Lösungsmittel hergestellt. Dann wird eine Emulsion gebildet, indem die PCM-Schmelze oder -Lösung tropfenweise in eine wässrige Lösung gegeben wird, wobei Scherkräfte mithilfe einer Hochgeschwindigkeitshomogenisierung, Ultraschallbehandlung oder mechanischem Rühren angelegt werden. Tensidmoleküle

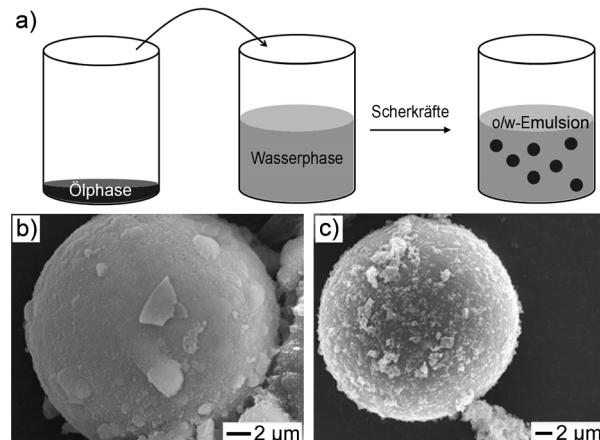


Abbildung 3. a) Herstellung von PCM-Partikeln unter Verwendung von o/w-Emulsionen. Eine PCM-Schmelze oder -Lösung (Ölphase) wird zu einer geeigneten Tensid enthaltenden, wässrigen Lösung gegeben. Anlegen mechanischer Scherkräfte führt zu einer Phasentrennung der beiden nicht mischbaren Phasen (Öl und Wasser). Die Tensidmoleküle können eine Monolage auf der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser bilden und erzeugen so eine Emulsion. Beim Verfestigen durch Abkühlen der Schmelze oder Verdampfen des Öllösungsmittels wandelt sich die Emulsion in eine Suspension von PCM-Partikeln um. b, c) n-Octadecan, verkapselt in b) Siliciumdioxid und c) Resorcin-modifiziertem Melamin-Formaldehyd. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [70] bzw. [74].

werden in Wasser gelöst, um eine Monolage an der Grenzfläche zwischen PCM-Phase und Wasser zu bilden, welche die Emulsion stabilisiert. Wird eine hohe Tensidkonzentration verwendet, können kleine Partikel mit enger Größenverteilung und guter Stabilität erreicht werden.^[71] Bei der Verfestigung durch Verdampfen des öligen Lösungsmittels oder Kühlen der Schmelze wird die Emulsion in eine Suspension der PCM-Partikel umgewandelt.^[72,73] Bisher wurden zwei wesentliche Strategien zur Bildung von Emulsionen verwendet: einfache Emulsionen (Öl-in-Wasser, o/w) oder mehrfache Emulsionen ((Wasser-in-Öl)-in-Wasser, (w/o/w)).^[74]

Scherkräfte lassen sich auch auf die Herstellung metallischer PCM-Partikel anwenden. Abbildung 4a zeigt das Verfahren zur Herstellung gleichförmiger Kolloide von metallischen PCMs mit Schmelzpunkten unter 400°C (z. B. Bi, Pb, In, Sn, Cd und ihre Legierungen).^[75] In diesem Fall wurden kommerzielle Metallpulver in ein Lösungsmittel gegeben, das auf eine Temperatur leicht über dem Schmelzpunkt des Metalls erhitzt wurde, um die Bildung großer Tropfen des Metalls zu erreichen. Im Anschluss wurden die Tropfen mithilfe mechanischer Scherkräfte in kleinere Partikel zerteilt und in gleichmäßige Tropfen überführt. Das Lösungsmittel sollte einen hohen Schmelzpunkt aufweisen und viskos genug sein, um die Scherkräfte weiterzugeben und eine Wirbelbildung in der Lösung zu verhindern.^[44] Abbildung 4c zeigt Rasterelektronenmikroskop(SEM)- und Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen von Bi-Kolloiden, die unter Verwendung dieses Emulgierverfahrens hergestellt wurden. Zum Erzeugen großer Tropfen wurden die Bi-Pulver direkt zu siedendem Di(ethylenglycol) gegeben und geschmolzen. Beim Gießen der heißen, emulgierten Mischung in ein kaltes

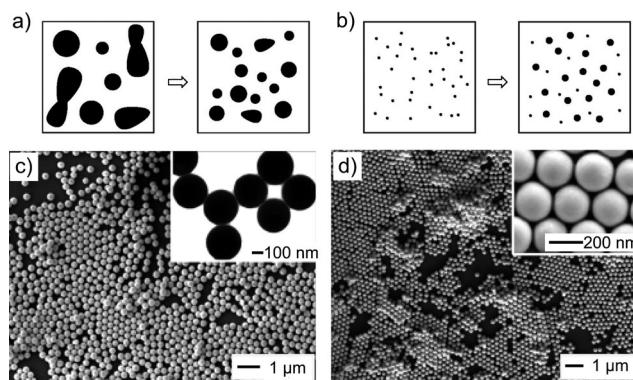


Abbildung 4. Herstellung gleichmäßiger, kugelförmiger Kolloide aus Metallen mit vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkten (z. B. Bi, Pb, In, Sn, Cd und ihre Legierungen). a, b) Zwei Ansätze: a) Top-down, wobei große Tropfen eines Metalls in kleinere Stücke gebrochen und anschließend durch Scherkräfte in gleichmäßige Tropfen transformiert werden, und b) Bottom-up, wobei eine molekulare Vorstufe zersetzt wird, um Metallatome zu erzeugen, die Kristallisationskeime bilden und zu gleichmäßigen Kugeln wachsen. c, d) Elektronenmikroskopaufnahmen von kolloidalen Bi-Kugeln, die unter Verwendung des c) Top-down- und des d) Bottom-up-Verfahrens synthetisiert wurden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [75].

Ethanolbad wurden gleichmäßige, kolloidale Partikel erhalten.

Die mechanischen Scherbedingungen sind ein wichtiger Faktor bei der Herstellung der Partikel, da sie die Partikelgröße stark beeinflussen können. Es wurde berichtet, dass die Ultraschallintensität eine bestimmte Schwelle erreichen musste, um Partikel mit steuerbaren Größen und engen Größenverteilungen zu erzeugen.^[76] Die Einstellung der Partikelgröße kann auch durch eine Veränderung der Rührgeschwindigkeit bewirkt werden, da die Größe umgekehrt proportional zur Scherspannung ($\eta_e y$) und zur Rührgeschwindigkeit (γ) ist, was gut der Tayler-Gleichung ($d \approx \sigma \eta_e \gamma$) entspricht, wobei d der Partikeldurchmesser, σ der Laplace-Druck, η_e die effektive Viskosität und γ die Rührgeschwindigkeit ist.^[77]

3.2. Bottom-up-Verfahren

Mit Bottom-up-Methoden lassen sich einfach und effizient kolloidale Partikel aus anorganischen PCMs herstellen.^[78–80] Die Schlüsselkomponente ist eine Vorstufe, die durch eine spezifische Reaktion, wie eine Reduktion, Zersetzung oder Hydrolyse, in das gewünschte Material umgewandelt werden kann.^[44] Sobald Übersättigung erreicht ist, erzeugt die Nukleation von Baueinheiten (Atomen, Ionen oder Molekülen) Keime, die zu kolloidalen Partikeln wachsen.

Abbildung 4b zeigt die Synthese metallischer PCM-Partikel nach einem Bottom-up-Ansatz.^[77] In einer typischen Vorgehensweise wird die Vorstufe in einem Lösungsmittel mit relativ hohem Siedepunkt zersetzt, um Metallatome zu erzeugen, die durch Nukleation und Wachstum zu kolloidalen Partikeln koaleszieren. In diesem Beispiel wurde Poly(vinyl-pyrrolidon) (PVP) zugegeben, um die kolloidale Suspension

zu stabilisieren. Indem das System bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Metalls gehalten wird, bleiben die Partikel während des gesamten Wachstumsprozesses in einem flüssigen Zustand. Als Folge nehmen die wachsenden Partikel zur Minimierung der Oberflächenenergie eine Kugelform an. Wird die Reaktion durch Gießen der heißen Mischung in ein Bad mit kaltem Ethanol abgeschreckt, bleibt die Kugelform erhalten. Abbildung 4d zeigt eine SEM-Aufnahme von kolloidalen Bi-Partikeln, die unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt wurden, und demonstriert die Gleichmäßigkeit von Form und Größe. Der Durchmesser steht mit der Konzentration in der Beziehung $C \approx d^3$. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Gesamtzahl kolloidaler Partikel (oder die Dichte der im Nukleationsstadium gebildeten Kerne) bei jedem Synthesedurchlauf in etwa die gleiche war, obwohl die genaue Menge Bismutacetat variiert wurde. Dieser Bottom-up-Ansatz wurde auch auf andere metallische PCMs wie Pb, In und eine Cd/Pb-Legierung mit niedrigem Schmelzpunkt erweitert.^[75, 81]

4. Mikroverkapselung

Die Mikroverkapselung ist das Überziehen eines Kernmaterials mit einem Überzugs- oder Schalenmaterial. Dabei kann das PCM mit einem Tensid, einer stabilisierenden Matrix oder einer anderen nützlichen Umhüllung überzogen werden. Der primäre Zweck der Mikroverkapselung ist, die flüssige und/oder feste Phase der PCMs einzuschließen, um die PCMs an einer nachteiligen Wechselwirkung mit der Umgebung zu hindern. Vorteile dieser Vorgehensweise sind die Verzögerung möglicher Reaktionen der PCMs mit der Umgebung, eine Flexibilität bei häufigen Phasenübergangsprozessen, die Erhöhung der Wärmetransfersgeschwindigkeit sowie die Verstärkung der thermischen und mechanischen Stabilität von PCMs. Die Verkapselung kann auch die Verträglichkeit von gesundheitsschädlichen PCMs verbessern, die nicht direkt in empfindlichen Anwendungen wie Bluttransport oder Nahrungsmittellagerung eingesetzt werden können. Abbildung 5 zeigt ein Beispiel für eine Mikroverkapselung, bei der in Polyharnstoff-Mikrokapseln verkapsel-

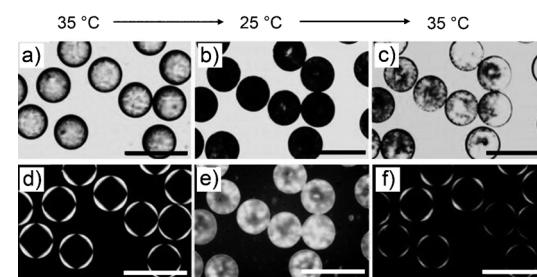


Abbildung 5. Reversibles Schalten zwischen dem kristallinen und amorphen Zustand von in Polyharnstoff verkapseltem *n*-Octadecan. a–c) Hellfeldaufnahmen der Mikrokapseln mithilfe eines optischen Mikroskops unter normaler Beleuchtung: a) bei 35 °C, b) bei 25 °C und c) wieder bei 35 °C. d)–f) Die zugehörigen, polarisierten Mikroskopaufnahmen der jeweils in (a–c) gezeigten, verkapselten PCMs. Maßstab = 310 µm. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57].

tes *n*-Octadecan zwischen dem flüssigen und festen Zustand hin und her schaltet.^[57] Das Beispiel belegt, dass das verkapselfte PCM ohne Materialverlust reversibel zwischen dem festen und flüssigen Zustand geschaltet werden kann. Es gibt eine breite Vielfalt von Mikroverkapselungstechniken, und die folgende Liste ist keinesfalls erschöpfend.

Luftuspension ist eine Technik, bei der ein Überzugsmaterial, gewöhnlich eine Polymerlösung, auf PCM-Partikel in einer Wirbelschicht gesprüht wird. Dieser zyklische Prozess kann wiederholt werden, bis die gewünschte Überzugsdicke erreicht ist. Diese Technik hat den Vorteil, dass sie auf eine breite Vielfalt von Materialien angewendet werden kann, ist jedoch dadurch eingeschränkt, dass die Partikel zu Aggregation neigen, was die kleinste herstellbare Größe begrenzt.^[81]

Koazervation, eine Phasentrennungstechnik, beruht auf der erzwungenen Fällung von Nanopartikeln durch eine Veränderung in der Lösung.^[82] Dieses Verfahren umfasst drei Stufen, die unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt werden: 1. Dispergieren des Kernmaterials in einer Lösung des Überzugspolymer, 2. Abscheiden des Überzugs durch kontrolliertes, physikalisches Mischen des Beschichtungs- und des Kernmaterials in einer wässrigen Phase und 3. Verfestigen des Überzugs durch thermische, Vernetzungs- oder Desolvatisierungstechniken. Die Koazervation kann entweder einfach (mit einem Kolloid) oder komplex (mit mehr als einem Kolloid) durchgeführt werden und hat den Vorteil, dass nicht unbedingt organische Lösungsmittel beteiligt sein müssen.^[83] Sie ist besonders für feste Lipidnanopartikel von Nutzen, da alkalische Fettsäuresalze gut verfügbar sind.^[84]

Die Lösungsmittelverdampfung ist eine einfache Technik, bei der eine organische Polymerlösung als Überzugsmaterial zu einer wässrigen Lösung des Kernmaterials gegeben wird, woraufhin kräftig gerührt oder mit Ultraschall behandelt wird, bis das organische Lösungsmittel verdampft ist.^[85] Die Mischung von Kernpartikeln und Überzugsmaterial kann in einer Suspensionsform, auf Substraten beschichtet oder als Pulver isoliert verwendet werden.

Bei der Sprührocknung wird eine Emulsion mit Kraft durch einen Zerstäuber in einem heißen Luftstrohm ausgestoßen, was Mikropartikel erzeugt und gleichzeitig das Lösungsmittel entfernt. Dieses Verfahren kann zu einem Mikrokapselpulver mit einer Verkapselungseffizienz von bis zu 58% führen.^[86] Gefriertrocknung funktioniert ähnlich wie Sprührocknung, insofern als die Partikel durch Zerstäuber gebildet und in Form eines Pulvers aufgefangen werden, aber anders als die Sprührocknung nutzt die Gefriertrocknung geschmolzene Formen des Überzugsmaterials und des Kernmaterials, die in eine Kühlkammer gesprührt werden.^[87] Für dieses Verfahren sind Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole, Polymere und Zucker geeignet, die bei Raumtemperatur als Feststoffe, aber bei erhöhten Temperaturen als Schmelzen vorliegen.

Grenzflächenpolymerisation ist die Polykondensation an der Grenzfläche eines Zweiphasensystems. Dieses Verfahren ermöglicht zwei Arten von Mikrokapseln in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Polymers innerhalb des Tropfens. Ist das Polymer in dem Tropfen löslich, bildet sich im Partikel eine Matrix. Ist das Polymer in dem Tropfen unlöslich, bildet sich eine einkernige Mikrokapsel.^[88] Grenzflächenpolymeri-

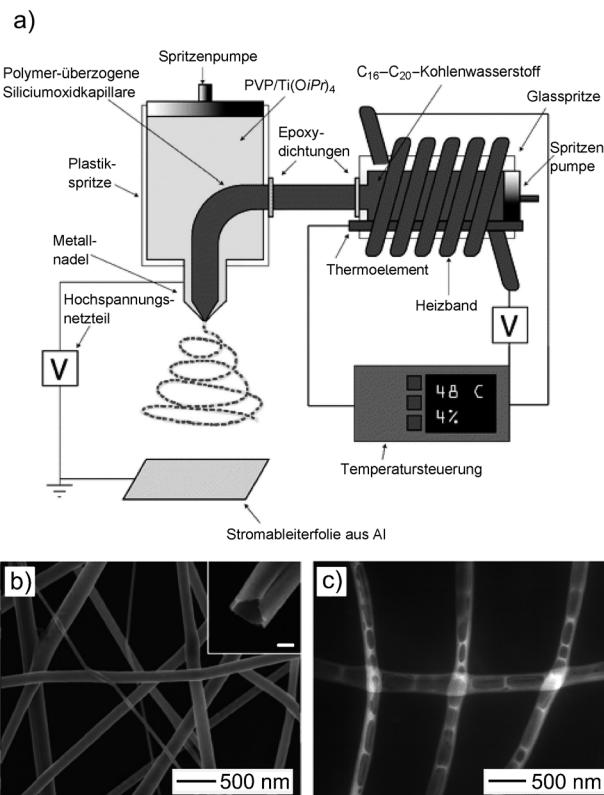


Abbildung 6. a) Koaxialer Elektrospinnnaufbau zur Herstellung von *n*-Octadecansegmenten enthaltenden Nanofasern. Zur Steuerung der Temperatur einer Glasspritze, um das PCM im geschmolzenen Zustand zu halten, wurde ein isolierter Heizmantel verwendet. Mit dieser Spindüse kann ein PCM konzentrisch zusammen mit einer Trägerphase in einen Spinnstrahl injiziert werden. Während des Spinnprozesses verfestigt sich die innere Flüssigkeit durch rasches Abkühlen des Strahls aufgrund der Lösungsmittelverdampfung und wird so in den Nanofasern verkapselft. b) SEM-Aufnahme von Octadecan@TiO₂-PVP-Nanofasern mit 45% *n*-Octadecan. Der Maßstab im Einschub ist 100 nm. c) TEM-Aufnahme der Nanofasern nach dem Entfernen des PCM durch Einweichen in Hexan über 24 h. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [90].

sation und Mikrofluidik wurden kombiniert, um äußerst gleichförmige Mikrokapseln herstellen zu können.^[57] Die Mikrofluidiktechnik wurde auch in Verbindung mit koaxialem Elektrospinnen genutzt (Abbildung 6), um Sojawachs-Kern/Polyurethan-Schale-PCM-Mikrofasern^[89] sowie in Kohlenwasserstoff-PCM-Segmenten eingebettete TiO₂-Mikrofasern herzustellen.^[90]

Beim Tauchbeschichten schließlich wird eine wässrige Lösung von Schalenpolymer durch direktes Pipettieren auf die Kernpartikel gebildet.^[91]

Jede der genannten Techniken hat Vor- und Nachteile, was Größe, Größenverteilung, nutzbare Materialien sowie andere Faktoren angeht, aber angesichts der Vielzahl an verfügbaren Techniken sowie deren Vielseitigkeit sind mikroverkapselte PCMs nahezu unbegrenzt verfügbar, sowohl was Zusammensetzungen als auch was Anwendungen angeht.

5. Kommerzielle Erfolge

Schätzungen gehen davon aus, dass der weltweite Markt für PCMs von 460 Millionen \$ im Jahr 2013 auf 1.15 Milliarden \$ im Jahr 2018 wachsen wird, was einer jährlichen Wachstumsrate von 20.1% entspricht.^[92] Das höchste Wachstum zeigt sich in Europa, wo auch die meisten Hersteller von PCMs ansässig sind, aber auch Nordamerika bietet große Märkte. Viele internationale Konzerne wie die BASF, Climator, Cristopia, EPS Ltd., Mitsubishi Chemical Corporation, Rubitherm GmbH, TEAP und Witco vertreiben PCMs und PCM-basierte Produkte.^[46] Derzeit sind mehr als 50 verschiedene PCMs kommerziell erhältlich. Die meisten davon beruhen auf modifizierten Zusammensetzungen von Salzhydraten, Paraffinen oder eutektischen Salzwasserlösungen. Außer verkapselten PCMs vertreiben diese Unternehmen auch Produkte wie PCM-Verbundplatten, PCM/Polymer- oder PCM/Siliciumdioxid-Komposittrockenpulver zum Einsatz in vielfältigen Anwendungen; zu diesen gehören das Bauwesen, HLK-Anlagen (Heizungs-, Lüftungs- und Klimaanlagen), Textilien, fest installierte Kühlanlagen sowie die Wärmeenergiespeicherung.

Die größten Marktanteile haben dabei Anwendungen im Bauwesen. Die geringe thermische Masse von leichten Baumaterialien verursacht große Temperaturfluktuationen, was starke Heiz- und Kühlprozesse erfordert. Die Nutzung der Wärmeenergiespeicherfähigkeit von PCMs mit Schmelzpunkten von 15 bis 35 °C ist einer der wirkungsvollsten Wege, dieses Problem zu entschärfen. PCM-haltige Verbundplatten wurden als kreative Methode zur Minimierung von Temperaturschwankungen in einem Gebäude entwickelt. Die große Oberfläche einer Wand unterstützt einen maximalen Wärmeübergang zwischen Wand und Umgebung. Verbundplatten sind billig und werden in verschiedensten Anwendungen weit verbreitet eingesetzt, was sie für einen Einbau von PCMs äußerst geeignet macht. Seit kurzem vertreibt Dupont Energain Verbundplatten, die ein Copolymer und eine Paraffinverbindung enthalten. Ähnliche Platten wurden bereits in zahlreichen Gebäuden eingesetzt, darunter das Badenova-Gebäude in Offenburg und das Haus der Gegenwart in München.^[46]

Zusätzlich zu großen Bauanwendungen werden PCMs auch in Gegenständen für den persönlichen Bedarf eingebaut. So hat die Stadt Garmisch-Partenkirchen Taschenwärmere für Bergrettungsteams eingeführt. M/S Climator AB vertreibt die „Cool“-Weste, die dem Träger bis zu 3 h lang eine stabile Temperatur von 28 °C bietet. Ein amerikanisches Unternehmen, Outlast Thermocules, vertreibt Fasern und Gewebe, die mikroverkapselte PCMs enthalten. So wurden PCMs in Handschuhe, Schuhe, Jacken, Nierengurte, Schlafsäcke und sogar Unterwäsche eingearbeitet. Outlast hat die Einarbeitung von PCMs in Geweben allerdings nicht auf modische Artikel beschränkt, sondern auch PCM-haltige schusssichere Westen hergestellt. Lavatherm GmbH vertreibt PCM-Produkte für eine Wärmetherapie, während TEAP zusammen mit Power Conversion Products und MJM Engineering PCM-Mäntel anbietet, um Batterien vor extremen Klimabedingungen zu schützen.

Darüber hinaus bieten Unternehmen auch verschiedene Arten von Behältern zum Transport von Medikamenten und Nahrungsmitteln unter Außenbedingungen an. Diese Behälter müssen vor der Anwendung in einem Kühlschrank oder Gefriergerät aufbewahrt werden, um das eingebettete PCM zu verfestigen. Ein Beispiel für solch eine Vorrichtung ist der von SOFRIGAM vertriebene Behälter mit PCMs, die bei 0, -15 oder -20 °C schmelzen. Des Weiteren kommerzialisieren Unternehmen wie TCP Reliable, Inc., PCM Thermal Solutions oder PCM Products, Inc. PCM-Kissen, die in beliebigen Behältern verwendet werden können.

6. Neue Anwendungen

Wie bereits erwähnt haben PCMs zwei einzigartige Eigenschaften: einen Phasenübergang bei einer spezifischen Temperatur und einen Wärmeenergietransfer, der am Phasenübergang beteiligt ist. Diese beiden Eigenschaften machen PCMs für eine ganze Bandbreite von Anwendungen nützlich, die sich in drei Hauptkategorien einteilen lassen: a) Nutzung der latenten Wärme beim Phasenübergang, b) Nutzung der Zustandsänderung beim Phasenübergang und c) Nutzung der für einen Phasenübergangsprozess intrinsischen fixen Temperatur/Wärme.

6.1. Nutzung der latenten Wärme beim Phasenübergang

6.1.1. Latentwärmespeicherung

Die sporadische und dynamische Natur der Sonneneinstrahlung steht im Gegensatz zur Notwendigkeit einer kontinuierlichen und statischen Nutzung der Solarenergie, was die Nutzung von Energiespeichersystemen für Solarenergieanwendungen unerlässlich macht. Die verbreitetste Methode zur Wärmeenergiespeicherung ist die Speicherung der fühlbaren Wärme, die beim Lade- und Entladevorgang des Speichers die Wärmekapazität und die Temperaturveränderung eines gegebenen Materials nutzt. Im Unterschied dazu absorbieren Fest-flüssig-PCMs während der Phasenübergänge viel Wärmeenergie, ohne dabei ihre Temperatur zu verändern. Diese relativ zur Wärmekapazität große, latente Schmelzwärme ist für Wärmeenergiespeicherung und Wärmetransfer recht vielversprechend,^[58,65,67] da PCMs bei kleineren Temperaturveränderungen eine viel höhere Speicherdichte bei der Speicherung und Freisetzung von Wärme bieten als Speicher für fühlbare Wärme.^[59,60] Für diese Anwendung wurden vielfältige PCMs untersucht, darunter Paraffinwachse, Salzhydrate, Fettsäuren und eutektische Verbindungen.^[61,68] Je nach Anwendung werden die PCMs auf Basis ihrer Schmelzpunkte gewählt. Zum Beispiel wurden PCMs mit Schmelzpunkten < 15 °C für Klimatisierungsanwendungen verwendet, während PCMs, die bei > 90 °C schmelzen, für eine Absorptionskühlung zur Verfügung stehen. Alle anderen Materialien, die zwischen diesen beiden Temperaturen schmelzen, lassen sich für die Solarenergie-Speicherung anwenden.^[93-95]

Es wurde intensiv daran gearbeitet, die Latentwärmespeicherung für Solarenergiesysteme nutzbar zu machen.

Zum Beispiel wurde von Revankar ein neues Verfahren für den Test der Leistung von Satelliten unter Verwendung von PCMs vorgestellt,^[96] bei dem eine Reihe von metallischen PCM-Zellen genutzt wird, die bei hohen Temperaturen flüssig sind. Die während relativ kalten, dunklen Perioden freigesetzte Wärme kann zur Erzeugung von Strom durch ein thermoelektrisches Gerät genutzt werden. Dieses System kann mindestens dreimal so viel Leistung wie Batterien vergleichbarer Größe erzeugen und bietet daher eine mögliche Alternative zu herkömmlichen, batterieabhangigen Solarenergiesystemen von Satelliten.

Ähnlich wie bei den Problemen der wechselnden Sonneneinstrahlung wurden zahlreiche Versuche zur Entwicklung von PCM-Systemen unternommen, um Strom in Nebenzeiten nutzen,^[97–100] da PCMs über Schmelzen oder Festwerden elektrische Energie in Form von latenter Wärme speichern können und diese Energie bei Bedarf dann wieder zur Verfügung steht. Diese Systeme können im Zusammenspiel mit herkömmlichen aktiven Systemen die Spitzenlast verringern. Die Verschiebung der Spitzenlast hin zu Zeiten mit geringerer Last ist von wirtschaftlichem Nutzen, da der Stromtarif in vielen Ländern in der Nacht viel billiger ist als während des Tages.^[2] Mithilfe eines aktiven Systems im Fußboden kann z. B. eine Speicherung von Wärmeenergie außerhalb der Spitzenzeiten bewirkt werden. Zum Beispiel erhöht eine Paraffinwachsschicht (Schmelzpunkt 40°C), die zwischen Heizungsüberfläche und Bodenfliesen platziert wird, die Wärmeabgabe des Bodens signifikant von 30 auf 75 W m⁻².^[101]

6.1.2. Wärmeableiter

In Hochleistungslasern, elektronischen Geräten, elektrischen Motoren sowie in industriellen chemischen Reaktoren wird ein hoher Wärmefluss produziert. Die Fähigkeit, Wärme effizient von diesen Geräten abzuleiten, ist für ihre Leistung, Lebensdauer und Sicherheit maßgeblich. Im Allgemeinen wird ein Wärmeträgermedium als Kühlmittel verwendet, um Wärmeenergie von einer heißen zu einer kalten Quelle zu überführen.^[102, 103] Obwohl viele Kühlmittel für verschiedenste Betriebsbereiche konzipiert wurden, ist die Wärmeübertragung von flüssigen Kühlmitteln zu gering, um große Mengen Wärmeenergie abzuführen, da die meisten Flüssigkeiten keine Phononen unterstützen und auch über keine freien Elektronen zur Abfuhr von Wärmeenergie verfügen.^[104] Nanopartikel mit hoher Wärmeleitfähigkeit, z. B. aus Kupfer und Aluminiumdioxid hergestellte Nanopartikel, wurden zu flüssigen Kühlmitteln gegeben, um deren Wärmeübertragungseigenschaften zu verbessern.^[105, 106] Die Ergebnisse erfüllten jedoch nicht die Erwartungen.

Der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung einer Flüssigkeit hängt von ihrer Wärmekapazität ab, was eine Alternative zur Vergrößerung der Wärmeübertragungsfähigkeit bietet.^[107] Allerdings ist die Wärmekapazität einer reinen Flüssigkeit sehr klein, da die spezifische Wärme einer Flüssigkeit nicht besonders temperaturempfindlich und die Temperaturdifferenz zwischen der heißen und kalten Quelle klein ist.

Zur Lösung dieses Problems wurden aus PCMs bestehende Nanopartikel zu Flüssigkeiten gegeben, um deren Wärmekapazität zu erhöhen.^[108–111] Wird eine Suspension der Partikel kontinuierlich von einer heißen zu einer kalten Quelle und zurück gepumpt, erhöht die latente Schmelzwärme der PCMs die Wärmeübertragungsfähigkeit des Fluids beträchtlich, was zu einer besseren Leistung der Mischung als der einer reinen Flüssigkeit führt. Eine Rechnung zeigte, dass die Phasenumwandlungseigenschaften der PCMs die effektive spezifische Wärme stark beeinflussen würden, wie durch die Gleichung $C_{\text{eff}} = C_0 + \Phi H_{\text{Partikel}}/\Delta T$ gezeigt, in der H_{Partikel} die latente Wärme der Nanopartikel pro Volumeneinheit und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelz- und Gefrierpunkt der Nanopartikel ist.^[108] Zur Verdeutlichung: Beträgt der Volumenanteil einer Suspension von In-Partikeln 8 %, erhöht sich die spezifische Wärme bei der Arbeitstemperatur um 20 %. In der Praxis verzögert sich die Verwendung von PCMs für die Wärmeübertragung jedoch nach wie vor aufgrund verschiedener Hindernisse. Dazu gehören z. B. a) Unterkühlung, die durch viele Faktoren wie Größe und Nukleation beeinflusst wird, b) eine hohe Viskosität wegen der zugegebenen Partikel, was die für eine Kreislaufführung benötigte Kraft erhöht, und c) eine Aggregation der PCMs im Fluid während der mehrfachen Schmelz-Kristallisationszyklen.

Die Verkapselung von PCM-Partikeln in strukturell robuste und chemisch inerte Schalen scheint diese Hürden beiseitigt zu haben. So wurde die Unterkühlung von nackten In-Nanopartikeln drastisch verringert, wenn die Partikel in aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) gebildeten Siliciumdioxidschalen verkapselt wurden.^[112] Dieser Befund resultiert aus der Tatsache, dass durch die Oberflächenrauigkeit und die halbkristalline Struktur des Siliciumdioxids die Nukleationschwelle gesenkt und so eine heterogene Nukleation induziert wurde. Die verringerte Unterkühlung führte zu einer Erhöhung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten des Fluids um das Fünf- bis Sechsache. Auch die höheren Viskositäten wegen Clusterbildung der Nanopartikel und schlechter Dispergierung in den Fluiden konnten durch eine Oberflächenmodifizierung der Siliciumdioxidschalen gesenkt werden, da sich so die Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln erhöhten.

6.2. Nutzung der Aggregatzustandsänderung beim Phasenübergang

6.2.1. Steuerung von Diffusionsvermögen und Wirkstofffreisetzung

Stimuliresponsiver Wirkstofftransport ist eine vielversprechende Strategie für eine bedarfsgesteuerte Freisetzung von Medikamenten in einem Zielgebiet. Üblicherweise wird die Temperatur als ein Stimulus zum Auslösen der Wirkstofffreisetzung genutzt, da die lokale Körpertemperatur je nach Umgebungsbedingungen und manchmal auch als Reaktion auf eine Erkrankung variieren kann. PCMs sind eine neue Klasse thermoresponsiver Materialien, die als temperaturgesteuertes Wirkstofftransportsystem genutzt werden können, da der Fest-flüssig-Übergang eines PCM als Reak-

tion auf eine Temperaturveränderung das Diffusionsvermögen eines Wirkstoffs oder seines Trägers steuern kann.^[113–115] Unterhalb ihrer Schmelzpunkte blockieren feste PCMs den Durchtritt von Wirkstoffmolekülen oder deren Trägern, und der Wirkstoff wird erst freigesetzt, wenn die Temperatur über den Schmelzpunkt steigt. Wegen ihrer biologischen Verträglichkeit und Abbaubarkeit bieten sich Fettalkohole und Fettsäuren als PCM-Kandidaten für solch eine Anwendung an.

Abbildung 7 zeigt gleichförmige PCM-Kugeln (1-Tetradecanol, Schmelzpunkt 38–39°C), die mit einem organischen

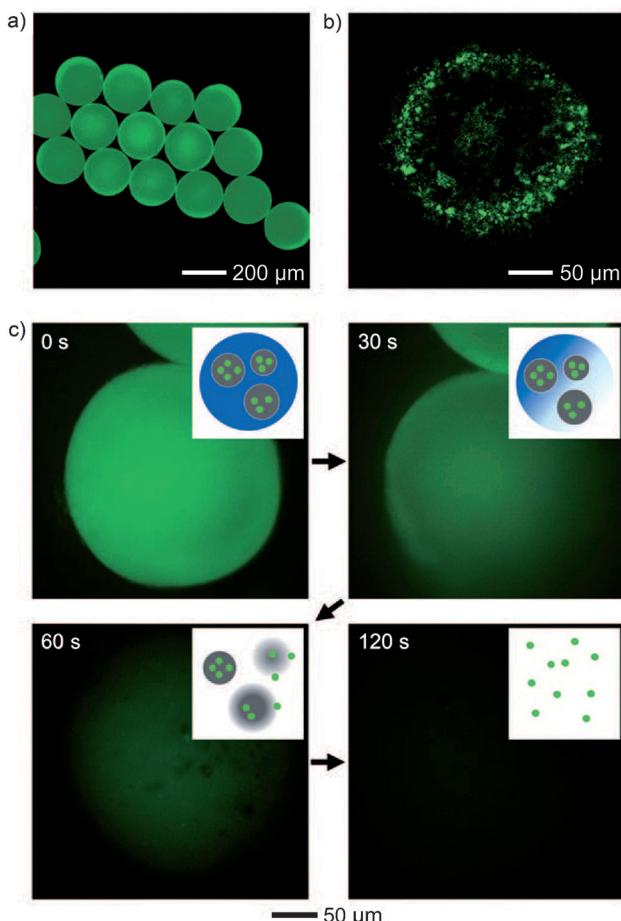


Abbildung 7. Aufnahmen gleichförmiger PCM-Kugeln, die Farbstoffbeladene Gelatinepartikel enthalten, mit a) Fluoreszenz- und b) konfokaler Mikroskopie. c) Zeitraffer-Fluoreszenzaufnahmen, die das Schmelzen der PCM-Kugeln und die Freisetzung des Farbstoffs aus den Gelatinepartikeln mit Erhöhung der Temperatur über den PCM-Schmelzpunkt hinaus zeigen. Die Einschübe zeigen die drei Hauptschritte der Farbstofffreisetzung: Schmelzen der PCM-Kugeln, Auslaufen der Gelatinepartikel und Freisetzung des Farbstoffs mit Auflösung der Gelatine. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [113].

Farbstoff beladene Gelatinepartikel enthalten, sowie ihre temperaturgesteuerte Freisetzung.^[113] Oberhalb des Schmelzpunktes der PCMs (rund 60°C) traten die den Wirkstoff enthaltenden Partikel aus der geschmolzenen PCM-Matrix aus, und der Wirkstoff konnte anschließend aus den kolloidalen Partikeln freigesetzt werden, wie in Abbil-

dung 7c dargestellt. Diese Temperatursteuerung war selbst noch bei 40°C verfügbar, was nahe der menschlichen Körpertemperatur liegt. Die Verwendung von binären Mischungen von PCMs (1-Tetradecanol und Laurinsäure) mit unterschiedlichen Schmelzpunkten, um das Schmelzverhalten der PCMs genau abzustimmen, ermöglichte sogar die Freisetzung des organischen Farbstoffs auf kontrollierte Weise aus hohlen Polymerpartikeln bei 39°C (Abbildung 8).^[114] Die verwen-

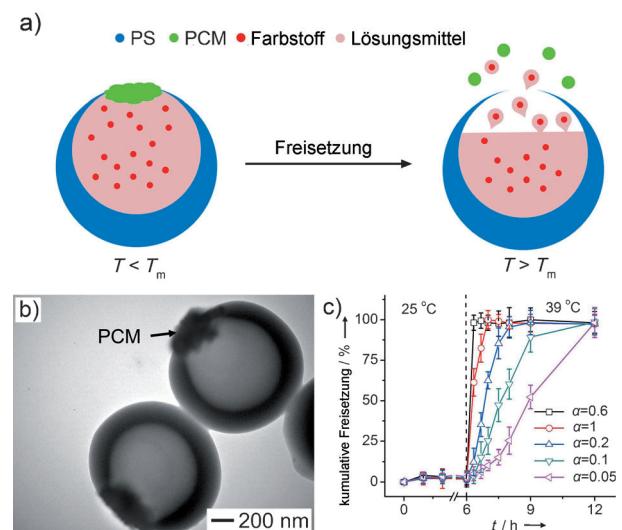


Abbildung 8. a) Freisetzung von Farbstoff aus einem Polymerhohlpartikel, dessen Oberflächenöffnung durch ein PCM verschlossen war. PS = Polystyrol, T_m = Schmelzpunkt. b) TEM-Aufnahme von mit 1-Tetradecanol verschlossenen Partikeln. c) Freisetzungsprofile von Rhodamin B aus Partikeln, die mit einer binären Mischung von PCMs, bestehend aus 1-Tetradecanol und Laurinsäure in einer Pufferlösung bei pH 7.4, verschlossen waren. Das Volumenverhältnis α von 1-Tetradecanol zu Laurinsäure variierte von 0.05 bis 1, um den Schmelzpunkt des PCMs anzupassen. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [114].

deten PCMs, 1-Tetradecanol und Laurinsäure, sind in kleinen Dosen bekanntermaßen nur wenig toxisch. Die Verabreichung einer Dosis von bis zu 10.0 g kg⁻¹ Laurinsäure über eine Sonde an Ratten führte nicht zu Todesfällen, und bei der Obduktion fanden sich keine signifikanten Läsionen. Die minimale letale oder toxische Dosis von 1-Tetradecanol wurde noch nicht festgestellt, allerdings beträgt die geschätzte akut tödliche Dosis auf Grundlage von Daten, die für Ratten erhalten wurden, 80–200 g für einen erwachsenen Menschen.^[114] Diese Befunde sprechen für das große Potenzial von PCMs in thermisch gesteuerten Wirkstofftransportsystemen.

Die Einbindung von anorganischen Komponenten, z. B. Goldnanokäfigen (AuNCs), kann für eine Multifunktionalität interessant sein – eine Eigenschaft, die für die Theranostik erforderlich ist.^[115–117] Abbildung 9a zeigt AuNCs, die mit einem Farbstoff und einer PCM-Mischung verkapselt sind.^[115] Der Farbstoff kann auf kontrollierte Weise durch direktes Erhitzen auf 40°C aus den AuNCs freigesetzt werden (Abbildung 9b–d).^[115] Bestrahlung mit einem Nah-Infrarot-

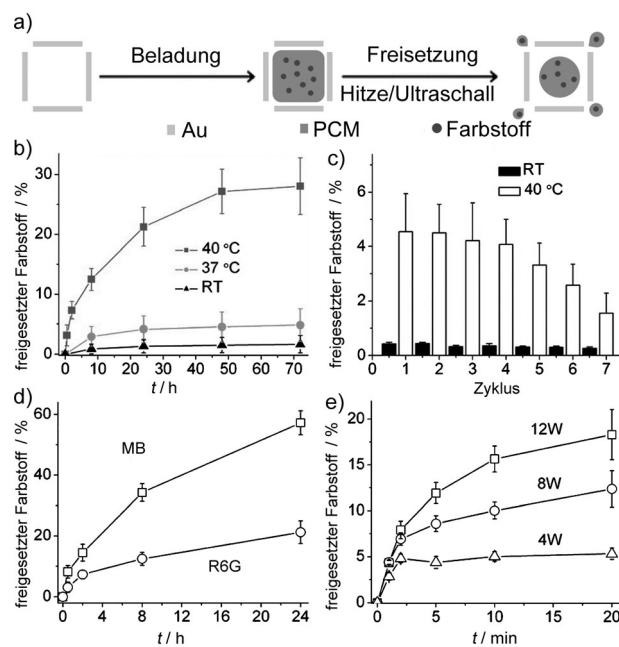


Abbildung 9. a) Beladung eines hohlen Innenraums eines Au-Nanokäfigs mit einem farbstoffdotierten PCM und anschließende Freisetzung des Farbstoffs aus dem Nanokäfig durch direktes Heizen oder Ultraschallheizen. Freisetzungsprofile von b) R6G bei direktem Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen über verschiedene Zeiträume, c) R6G durch verschiedene Heiz- (40°C, 2 h lang) und Kühlzyklen (bis Raumtemperatur), d) R6G und MB durch direktes Erwärmen auf 40°C über verschiedene Zeiträume und e) R6G durch hochintensiven, fokussierten Ultraschall (HIFU) mit verschiedenen Leistungen. R6G = Rhodamin 6G, MB = Methylenblau. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [115].

(NIR)-Laser oder hochintensivem fokussiertem Ultraschall (HIFU) kann eine rasche Temperaturzunahme bei den AuNCs verursachen, was zu einer schnellen Phasenveränderung und demzufolge sofortigen Freisetzung des Farbstoffs führt. Das Freisetzungsverhalten zeigte eine starke Abhängigkeit von der HIFU-Leistung, was eine Steuerung der Freisetzungsdosis ermöglichte (Abbildung 9e). Dieses neue Hybridsystem demonstriert, dass der Wirkstofftransport mithilfe von PCMs machbar ist, und kann zu einem theranostischen System mit einer ganzen Bandbreite von Funktionen weiterentwickelt werden, darunter der Möglichkeit einer In-vivo-Bildgebung sowie einer kombinierten Chemo- und photothermalen Therapie.

6.2.2. Optische Informationsspeicherung und -auslesung

Ein sich rasch entwickelnder Anwendungsbereich für PCMs sind Informationsspeicherung und Speichereinheiten. Die Forschung in diesem Bereich versucht, die Einschränkungen der aktuellen Flash-Technologie hinsichtlich Schreibgeschwindigkeit, Lebensdauer und Skalierung zu überwinden.^[118] Hierfür werden PCMs untersucht, weil sich die Unterschiede zwischen ihren amorphen und kristallinen Zuständen (unter anderem Unterschiede bei der elektrischen Leitfähigkeit und dem Reflexionsvermögen) für Halbleiter-Speicher und optische Speicheranwendungen geradezu anbieten. Diese Materialien funktionieren als Speicher durch ein Schalten zwischen amorphen und kristallinen Zuständen entweder durch ein Laserschalten bei optischen Speichern oder durch elektrischen Strom bei Halbleiter-Speichern (Solid-State-Memory, SSM). Abbildung 10 zeigt den Arbeitsmechanismus eines PCM-basierten, optischen Speichersystems. Der Unterschied im Reflexionsvermögen (bei optischer Speicherung) oder im Widerstand (bei SSM) zwischen kristallinem und amorphem Zustand entspricht 0 und 1, „an“ und „aus“. Zudem kann die gesamte PCM-Schicht bei einer bestimmten Temperatur umkristallisiert werden, was als Speicherlöschung wirkt und ein Überschreiben der Speicherung ermöglicht.^[119] Vor allem werden derzeit Chalkogenmaterialien wie Ge-, Sb- und Te-Legierungen genutzt, und zwar wegen ihrer schnellen Umkristallisation und ihres hohen optischen Kontrastes sowie der Stabilität ihrer amorphen Phase, was sie für optische Speicheranwendungen wie DVD und Blu-ray ideal macht.^[120–124] Ge₂Sb₂Te₅ (GST) ist das herausragende Beispiel für diese Materialien und „gilt noch

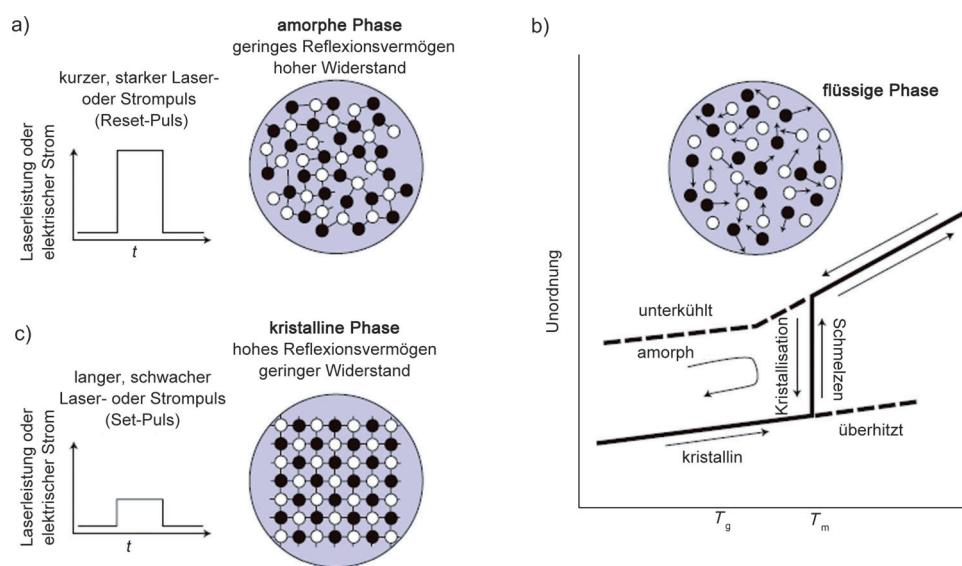


Abbildung 10. Optische Datenspeicherung unter Verwendung von PCMs. a) Ein kurzer Puls eines fokussierten Hochleistungslaserstrahls erhitzt das PCM lokal auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts. b) Rasches Kühlen der Legierung löscht den flüssigkeitsähnlichen Zustand unter Bildung einer ungeordneten, amorphe Phase. Dieser amorphe Zustand hat andere optische Eigenschaften als der umgebende kristalline Zustand. c) Zum Löschen der gespeicherten Information wird ein Laserpuls mit einer mittleren Leistung verwendet. Oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) werden die Atome mobil und kehren in den energetisch günstigen kristallinen Zustand zurück, wodurch die gespeicherten Informationen gelöscht werden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [119].

immer als Referenz für elektronische Phasenumwandlungsspeicherung“.^[125] Kürzlich zeigten Takata und Mitarbeiter, dass die schnelle Umkristallisation ihren Ursprung in einer einzigartigen Ringstruktur hat.^[126] Diese Materialien ebnen einen vielversprechenden neuen Weg zur Datenspeicherung, stellen aber auch neue Herausforderungen, gerade im Zusammenhang mit neuen Eigenschaften. Insbesondere müssen die Zuverlässigkeit und Beständigkeit der Materialien sichergestellt werden. Ein Kriterium für eine zuverlässige Datenspeicherung ist eine Speicherung über zehn Jahre, wobei längere Speicherzeiten selbstverständlich wünschenswert wären.^[118] Dies kann durch Dotieren erleichtert werden, wie von Lacaita und Ielmini gezeigt.^[125] Ein weiteres Thema ist der Energieverbrauch, da Chalkogenide recht große Energiemengen zur Induzierung der Phasenumwandlung benötigen. Diesem Problem wird durch verschiedene Lösungen begegnet, z. B. durch eine Verringerung der Elektrodenfläche oder der Dimensionalität von Chalkogenid-PCMs.^[125,127] Je genauer die physikalischen Auswirkungen der Chalkogenid-PCM-Eigenschaften aufgeklärt werden, desto besser werden die Vorhersagen für die Herstellung von Legierungen, und so verspricht dieses Gebiet einiges Potenzial für eine Weiterentwicklung der Datenspeicherung.

6.3. Nutzung der fixen Temperatur/Wärme beim Phasenübergang

6.3.1. Sensorik oder Detektion

Die Verwendung von Biomarkern bei der Krebsdetektion ist mit einer ganzen Reihe von Problemen konfrontiert. So ist die Bandbreite der Biomarkerkonzentrationen nicht zufriedenstellend, einzelne Biomarker können nicht zuverlässig verwendet werden, um zwischen letalen und indolenten Krebsarten zu unterscheiden, oder den derzeit genutzten Techniken mangelt es an Multiplizität (d. h. simultaner Detektion unterschiedlicher Signaltypen).^[128] Su und Mitarbeiter nutzten die scharfen Schmelzpunkte von PCMs bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) als thermische Signaturen, um ein PCM-System zur gleichzeitigen Detektion mehrerer Biomarker zu schaffen.^[129] PCMs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen haben unterschiedliche Schmelzpunkte, reagieren jedoch stets auf sehr kleine Temperaturveränderungen.^[45] Standardgeräte für die thermische Analyse haben einen Messbereich von 100 bis 700°C, und viele PCM-Partikel können bei einer bestimmten Anstiegs geschwindigkeit auf eine Peakbreite von 0.6°C eingestellt werden; dies bedeutet, es sind 1000 potenzielle Partikel schmelzpunkte möglich.^[45] Durch die Modifizierung der Partikel mit für einen bestimmten Biomarker spezifischen Liganden können mehrere Biomarker gleichzeitig detektiert werden, indem ein Partikelcocktail mit verschiedenen DSC-Peaks und Biomarkerspezifität genutzt wird (Abbildung 11). Der Vorteil dieser Technik ist, dass sie nur vom Schmelzpunkt abhängt und daher nicht durch eine Trübung der Lösung oder durch das Vorhandensein von farbigen Molekülen, Salzen oder leitfähigem Material beeinträchtigt wird.^[45] Für diese Technik wurde eine Multiplizität über einen Konzentrationsbereich von 11 Größenordnungen nachgewiesen, und sie

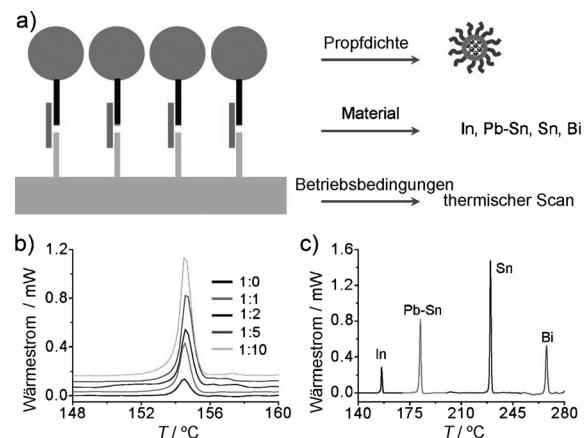


Abbildung 11. Biosensorik unter Verwendung von PCM-Nanopartikeln. a) Jede Art von Nanopartikel wird mit einem Liganden für das zugehörige Protein oder den DNA-Biomarker konjugiert und anschließend auf dem ligandenmodifizierten Substrat immobilisiert. Die Art und Konzentration der Biomarker spiegelt sich im Schmelzpunkt und der Schmelzenthalpie der Nanopartikel bei der DSC wider. b) DSC-Kurven, die die Wirkung der Ligandenpropfdichte auf Bereich und Empfindlichkeit der Detektion zeigen. c) DSC-Kurve, die die Fähigkeit zur gleichzeitigen Detektion mehrerer Materialien zeigt. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [128].

wurde von Su und Mitarbeitern genutzt, um präzise zwei verschiedene DNA-Biomarker mit einem Konzentrationsunterschied von drei Größenordnungen zu detektieren (100 nm und 100 pm).^[128] Dieses Verfahren mit thermisch abfragbaren, multiplen Biomarkern könnte zukünftig entscheidend bei der Krebsdetektion helfen.

6.3.2. Strichcodierung

Es besteht Bedarf an einem hochleistungsfähigen Codierungssystem mit kleinen Abmessungen für die Identifizierung aller Objekte in einer großen Gruppe von Objekten. Derzeit werden optische Strichcodes, RFID-Chips und Mikrofasern für Codes und Identifizierung verschiedener Objekte genutzt. Es gibt jedoch bisher keine Technik, um eine große Zahl von kleinen Objekten kostengünstig mit Strichcodes zu versehen. Die diskreten, scharfen Schmelzpunkte, die metallische PCM-Nanopartikel bei einem linearen thermischen Scan zeigen, können für eine Strichcodierung genutzt werden.^[130–132] Auf Grundlage der Schmelzeigenschaften verschiedener metallischer PCMs können Mischungen mit einzigartigen DSC-Fingerabdrücken generiert werden (Abbildung 12). Unter der Annahme, dass jeder Schmelzpeak ausreichend scharf ist und nicht mit anderen überlappt, hängt die Codierungskapazität von der Zahl der Schmelzpeaks oder der Nanopartikelzusammensetzung ab. Die Zahl verschiedener Strichcodes kann aus dem Yang-Hui-Dreieck (1238–1298) oder Pascal-Dreieck (1653) abgeleitet werden und beträgt $2^n - 1$, wobei n die Gesamtzahl von Schmelzpeaks ist.^[132] Wie von Su und Mitarbeitern gezeigt, würde die Verwendung von 10 verschiedenen PCM-Partikeln mehr als 1000 mögliche Strichcodes ergeben, während 50 verschiedene Partikel schon 10^{15} mögliche Strichcodes ergäben, was für die meisten Identifizierungsanforderungen ausreichend wäre.^[132] Selbst-

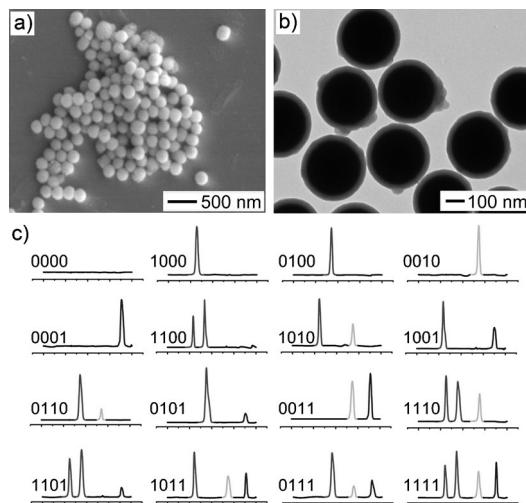


Abbildung 12. Strichcodierung mit PCM-Nanopartikeln. a,b) SEM- und TEM-Aufnahmen von in Siliciumdioxidschalen verkapselten Bi-Partikeln, die für die Strichcodierung konzipiert wurden. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [45]. c) Thermische Strichcodes unter Verwendung von vier Arten von Nanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen: In, Pb-Sn-Legierung, Sn und Bi. Die DSC-Kurven wurden im Bereich von 100 bis 300°C aufgezeichnet. Jede Nummer entspricht einem spezifischen Marker, der aus einer Mischung der vier PCMs mit verschiedenen Schmelzpunkten generiert wurde (insgesamt 16 mögliche Kombinationen). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [132].

verständlich verstärkt die Notwendigkeit einer großen Zahl von PCM-Partikeln mit diskreten Schmelzpeaks ein inhärentes Problem, nämlich die Tatsache, dass 50 verschiedene PCM-Partikel mit spezifischem Schmelzpeak generiert werden müssen, die nicht miteinander oder der Matrix, in der sie eingebettet sind, wechselwirken. Es wurde jedoch demonstriert, dass eine Mischung aus vier in Aluminium eingebetteten PCM-Partikeln auf Basis des Partikelverhältnisses exakt identifiziert werden kann.^[132] In dem Vier-Elemente-System kann jeder Schmelzpeak mit eins oder null bezeichnet werden, je nachdem ob der Wärmefluss höher oder geringer als ein Schwellenwert ist (Abbildung 11). Es gibt 16 Kombinationen der vier Elemente: 0000, 1000, 0100, 0010, 0001, 1100, 1010, 1001, 0110, 0101, 0011, 0111, 1001, 1101, 1011 und 1111. Diese Anwendung bietet das Potenzial, die Art der Identifizierungssysteme, wie wir sie derzeit kennen, zu verändern und könnte für die Strafverfolgung eine große Hilfe sein. Zum Beispiel wird es einfacher sein, Objekte zu identifizieren, die zuvor durch ubiquitäres Markieren schwer zu verfolgen waren.

7. Abschließende Bemerkungen

Wir haben in diesem Aufsatz PCMs vorgestellt und ihre Eigenschaften genauer diskutiert, wobei unter letztgenannten die große latente Wärme während der Phasenumwandlung herausragt. Wir haben nur einige wenige der Tausende von Materialien diskutiert, die in den letzten Jahrzehnten auf eine mögliche Verwendung als PCMs untersucht wurden. Die

PCMs können grob in die Kategorien anorganisch und organisch unterteilt werden, und jedes Material hat seine spezifischen Vor- und Nachteile. Zum Beispiel haben organische PCMs häufig geringere Dichten als die meisten anorganischen PCMs wie Wasser und Salzhydrate, was dazu führt, dass organische PCMs üblicherweise eine kleinere Schmelzenthalpie pro Volumen als die anorganischen Pendants aufweisen.

Über das Ausgangsmaterial hinaus lässt sich die Vielfalt der PCMs durch Weiterverarbeitung noch erhöhen, wobei verschiedene Techniken zu unterschiedlichsten PCM-Formen führen können. Die PCM-Partikel ermöglichen eine vollständige Nutzung der latenten Schmelzwärmen, was zu deren sofortigem Schmelzen führt. Eine Verkapselung der PCM-Partikel kann die flüssige Phase zusammenhalten, besonders bei Fest-flüssig-Phasenumwandlungen, und einen Kontakt des PCM mit der Umgebung vermeiden, der diese schädigen oder die Zusammensetzung des PCM verändern könnte. Darüber hinaus kann das Verkapselungsmaterial als Bauelement fungieren und so zu mechanischer Stabilität führen.

Erst kürzlich wurde die Nutzung von PCMs über ihre kommerziellen Standardanwendungen hinaus auch auf den Hochtechnologiebereich erweitert. Zum Beispiel können bioverträgliche und abbaubare PCMs wie Fettsäuren und Fettalkohole eine neue Klasse von temperaturgesteuerten Wirkstofftransportsystemen ermöglichen. Unterschiedliches Diffusionsvermögen von Wirkstoff/Träger in festen und flüssigen PCMs macht es möglich, dass das System bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes einen Wirkstoff hält, ihn jedoch über dieser Temperatur rasch freisetzt. Das PCM-System zur Wirkstofffreisetzung kann in Situationen nützlich sein, wo die Körpertemperatur aufgrund von Fieber und Entzündung erhöht wird. Es ist möglicherweise auch machbar, Tumortherapeutika gezielt an Krebszellen mit einer höheren Temperatur als jener der normalen Zellen abzugeben.

Die Einbindung von funktionellen Materialien in PCMs kann zu neuen Eigenschaften führen. Abbildung 13 zeigt von Cheong und Mitarbeitern hergestellte PCM-Partikel, die

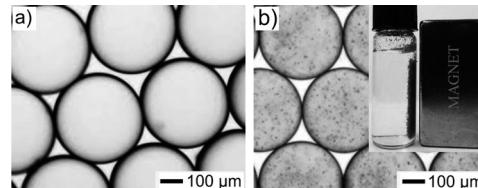


Abbildung 13. Aufnahmen von *n*-Octadecan@Polyharnstoff-Mikropartikeln mit einem optischen Mikroskop, a) ohne und b) mit Verkapselung der Fe_3O_4 -Nanopartikel. Der Einschub zeigt die Mikropartikel in (b) unter Wirkung eines externen Magnetfelds. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [57].

Fe_3O_4 -Nanopartikel enthalten.^[57] Die Verkapselung solcher magnetischen oder metallischen Nanopartikel ermöglicht eine schnelle Schaltung der Phasenumwandlung durch Wärme, die durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen erzeugt wird, und damit eine bedarfsgerechte Wirk-

stofffreisetzung. Der Einbau von Quantenpunkten aus verschiedenen Halbleitern kann PCMs auch mit interessanten Lumineszenzeigenschaften versehen, was sie als Sonden für eine biologische Bildgebung interessant macht. Zudem kann die Verkapselung in ein PCM eine neue Strategie zum Einstellen der Emissionsenergie eines Quantenpunkts bieten, wobei die Energie durch die lokale Spannung, die mit der Volumenveränderung des PCM einhergeht, präzise gesteuert werden kann. Dieses Phänomen wird für die Quantenkomunikation und Quanteninformationsverarbeitung genutzt.^[133,134]

PCMs bieten eine Vielzahl von Formulierungen, die durch eine Fülle von Techniken hergestellt werden und in zahlreichen Anwendungen genutzt werden, was nahezu unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten eröffnet. Wir hoffen, dass dieser Aufsatz das Interesse an einem Gebiet wecken wird, das über Jahre hinaus noch viel zu bieten haben wird, denn PCMs werden zweifellos bis auf weiteres eine Quelle für kontinuierliche wissenschaftliche und technologische Fortschritte bleiben.

Diese Arbeit wurde teilweise durch einen NIH Director's Pioneer Award 2006 (DP1 OD000798) und den Startup-Fonds des Georgia Institute of Technology gefördert.

Eingegangen am 17. Juni 2013,
veränderte Fassung am 15. September 2013
Online veröffentlicht am 27. Januar 2014

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

-
- [1] B. Russell, *The History of Western Philosophy*, Simon and Schuster, New York, **1945**.
- [2] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 318–345.
- [3] A. Sari, *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45*, 2033–2042.
- [4] X. Py, S. Olives, S. Mauran, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2001**, *44*, 2727–2737.
- [5] F. G. Porisini, *Sol. Energy* **1988**, *41*, 193–197.
- [6] M. Hadjieva, S. Kanev, J. Argirov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 181–187.
- [7] W. Li, D. Zhang, T. Zhang, T. Wang, D. Ruan, D. Xing, H. Li, *Thermochim. Acta* **1999**, *326*, 183–186.
- [8] <http://www.sofrigam.com> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [9] <http://www.tcpreliable.com> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [10] <http://www.pcm-solutions.com> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [11] <http://www.pcmproducts.net> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [12] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M. M. Farid, L. F. Cabeza, *Appl. Energy* **2012**, *99*, 513–533.
- [13] <http://www.teappcm.com> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [14] <http://www.rubitherm.com> (zuletzt besucht am 19.05.13).
- [15] B. Zalba, B. J. M. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*, 251–283.
- [16] M. M. Farid, A. Khudhair, S. A. K. Razack, S. Al-Hallaj, *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45*, 1597–1615.
- [17] L. F. Cabeza, H. Mehling, S. Hiebler, F. Ziegler, *Appl. Therm. Eng.* **2002**, *22*, 1141–1151.
- [18] M. M. Farid, A. N. Khalaf, *Sol. Energy* **1994**, *52*, 179–189.
- [19] A. Abhat, *Sol. Energy* **1983**, *30*, 313–331.
- [20] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A. I. Fernandez, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2001**, *12*, 1675–1695.
- [21] A. F. Regin, S. C. Solanki, J. S. Saini, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 2438–2458.
- [22] G. Lane, *Latent heat materials*, CRC, Boca Raton, **1983**.
- [23] D. Sharma, H. Kitano, K. Sagara, *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* **2004**, *29*, 31–64.
- [24] M. Kenisarin, K. Mahkamov, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, *11*, 1913–1965.
- [25] H. Mehling, L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications (Heat and Mass Transfer)*, Springer, Berlin, **2008**.
- [26] S. Hiran, A. Suwondo, G. Mansoori, *Energy Sources* **1994**, *16*, 117–128.
- [27] S. Hasnain, *Energy Convers. Manage.* **1998**, *39*, 1127–1138.
- [28] D. V. Hale, M. J. Hoover, M. J. O'Neill, *Phase change materials handbook*, NASA Marshall Space Flight Center, Huntsville, **1971**.
- [29] Siehe Lit. [27].
- [30] S. D. Sharma, D. Buddhi, R. L. Sawhney, *Sol. Energy* **1999**, *66*, 483–490.
- [31] A. Sharma, S. D. Sharma, D. Buddhi, *Energy Convers. Manage.* **2002**, *43*, 1923–1930.
- [32] D. Rozanna, T. G. Chuah, A. Salmiah, T. S. Y. Choong, M. Sa'ari, *Int. J. Green Energy* **2005**, *1*, 495–513.
- [33] G. Dhanusuya, S. Rajakumar, *Int. J. Sci. Eng. Technol. Res.* **2013**, *2*, 850–857.
- [34] SIDS Initial Assessment Profile, OECD Existing Chemicals Database, **2006**.
- [35] J. Daniel, R. Rajasekharan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 417–421.
- [36] F. G. Gandolfo, A. Bot, E. Floter, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 1–6.
- [37] H. M. Schaink, K. F. van Malssen, S. Morgado-Alves, D. Kalnin, E. van der Linden, *Food Res. Int.* **2007**, *40*, 1185–1193.
- [38] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2267–2269.
- [39] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M. C. Kroon, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3152–3163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3074–3085.
- [40] Y. Rabin, I. Bar-Niv, E. Korin, B. Mikic, *Sol. Energy* **1995**, *55*, 435–444.
- [41] L. F. Cabeza, J. Illa, J. Roca, F. Badia, H. Mehling, S. Hiebler, F. Ziegler, *Mater. Corros.* **2001**, *52*, 140–146.
- [42] R. Biswas, *Sol. Energy* **1977**, *99*, 99–100.
- [43] B. Charlsson, H. Stymme, H. G. Wattermark, *Sol. Energy* **1979**, *23*, 333–350.
- [44] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1907–1921.
- [45] L. Ma, Y. Hong, Z. Ma, C. Kaittanis, J. M. Perez, M. Su, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043701.
- [46] R. Kumar, M. K. Misra, R. Kumar, D. Gupta, P. K. Sharma, B. B. Tak, S. R. Meena, *Def. Sci. J.* **2011**, *61*, 576–582.
- [47] A. Castell, C. Solé, M. Medrano, J. Roca, L. F. Cabeza, D. García, *Appl. Therm. Eng.* **2008**, *28*, 1676–1686.
- [48] T. Yokota, M. Murayama, J. M. Howe, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 265504.
- [49] M. Telkes, *Sol. Energy Mater.* **1980**, *2*, 381–393.
- [50] E. Tumarkin, E. Kumacheva, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2161–2168.
- [51] Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P. C. Lewis, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8058–8063.
- [52] S.-Y. Teh, R. Lin, L.-H. Hung, A. P. Lee, *Lab Chip* **2008**, *8*, 198–220.
- [53] D. Dendukuri, P. S. Doyle, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1–16.
- [54] C. Cramer, P. Fischer, E. J. Windhab, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 3045–3056.
- [55] A. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. Stone, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 94502.

- [56] P. B. Umbhanowar, V. Prasad, D. A. Weitz, *Langmuir* **2000**, *16*, 347–351.
- [57] S. Lonea, H. M. Lee, G. M. Kim, W. G. Koh, I. W. Cheong, *Colloids Surf. A* **2013**, *422*, 61–67.
- [58] Q. He, W. Zhang, *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 331–341.
- [59] X. Liang, Y. Q. Guo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6551–6555.
- [60] H. Ye, X. Ge, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *64*, 37–44.
- [61] H. Zhang, Q. Wang, H. Xiang, X. Wang, *Adv. Mater. Res.* **2011**, *299*, 649–653.
- [62] J. P. Rolland, B. W. Maynor, L. E. Euliss, A. E. Exner, G. M. Denison, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10096–10100.
- [63] Y. Wang, T. J. Merkel, K. Chen, C. A. Fromen, D. E. Betts, J. M. DeSimone, *Langmuir* **2011**, *27*, 524–528.
- [64] J. L. Perry, K. P. Herlihy, M. E. Napier, J. M. DeSimone, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 990–998.
- [65] E. M. Enlow, J. C. Luft, M. E. Napier, J. M. DeSimone, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 808–813.
- [66] J. Xu, D. H. C. Wong, J. D. Byrne, K. Chen, C. Bowerman, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6710–6720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6580–6589.
- [67] T. J. Merkel, K. P. Herlihy, J. Nunes, R. M. Orgel, J. P. Rolland, J. M. DeSimone, *Langmuir* **2010**, *26*, 13086–13096.
- [68] L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London* **1879**, *29*, 196–199.
- [69] H. Zhang, S. Sun, X. Wang, D. Wu, *Colloids Surf. A* **2011**, *389*, 104–117.
- [70] H. Zhang, X. Wang, *Colloids Surf. A* **2009**, *332*, 129–138.
- [71] M. F. Zambaux, F. Bonneaux, R. Gref, P. Maincent, E. Delacherie, M. J. Alonso, P. Labrude, C. Vigneron, *J. Controlled Release* **1998**, *50*, 31–40.
- [72] E. Allemann, R. Gurny, E. Doelker, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1993**, *39*, 173–191.
- [73] N. Anton, J. P. Benoit, P. Saulnier, *J. Controlled Release* **2008**, *128*, 185–99.
- [74] J. P. Rao, K. E. Geckeler, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 887–913.
- [75] Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2047–2050.
- [76] U. Bilati, E. Allemann, E. Doelker, *Pharm. Dev. Technol.* **2003**, *8*, 1–9.
- [77] T. G. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **1997**, *13*, 4600–4613.
- [78] Y. Wang, L. Cai, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 473–477.
- [79] M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *160*, 288–292.
- [80] M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C. J. Serna, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 212–216.
- [81] Siehe Lit. [45].
- [82] S. S. Bansode, S. K. Banarjee, D. D. Gaikwad, S. L. Jadhav, R. M. Thorat, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2010**, *1*, 38–43.
- [83] S. S. Deveci, G. Basal, *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 1455–1467.
- [84] L. Battaglia, M. Gallarate, R. Cavalli, M. Trotta, *J. Microencapsulation* **2010**, *27*, 78–85.
- [85] J. Sri, A. Seethadevi, K. S. Prabha, P. Muthuprasanna, P. Pavia, *Int. J. Pharm. Biol. Sci.* **2012**, *3*, 509–531.
- [86] A. Picot, C. Lacroix, *J. Food Sci.* **2003**, *68*, 2693–2700.
- [87] I. Ilić, R. Dreu, M. Burjak, M. Homar, J. Kerć, S. Srčić, *Int. J. Pharm.* **2009**, *381*, 176–183.
- [88] R. Dubey, T. C. Shami, K. U. B. Rao, *Def. Sci. J.* **2009**, *59*, 82–95.
- [89] W. Hu, X. Yu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5580–5584.
- [90] J. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2868–2872.
- [91] S. Mondal, *Appl. Therm. Eng.* **2008**, *28*, 1536–1550.
- [92] <http://www.companiesandmarkets.com/News/Industrial/Phase-change-material-market-to-increase-at-a-CAGR-of-20/NI7096> (zuletzt besucht am 30.08.13).
- [93] P. B. L. Chaurasia, Phase change material in solar water heater storage system. In: Proceedings of the 8th international conference on thermal energy storage, **2000**.
- [94] G. Baran, A. Sari, *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 3227–3246.
- [95] A. Hasan, A. A. Sayigh, *Renewable Energy* **1994**, *4*, 69–76.
- [96] <http://news.uns.purdue.edu/UNS/html4ever/010607.Revankar.solar.html>.
- [97] M. M. Farid, R. M. Husian, *Energy Convers. Manage.* **1990**, *30*, 219–230.
- [98] G. Bakos, *Energy Buildings* **2000**, *31*, 237–241.
- [99] A. Brandstetter, S. Kaneff, Materials and systems for phase change thermal storage. In: Proceedings of the 1st world renewable energy congress, **1990**.
- [100] P. H. Theunissen, J. M. Buchlin, *Sol. Energy* **1983**, *31*, 271–277.
- [101] M. M. Farid, X. D. Chen, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A* **1999**, *213*, 83–92.
- [102] M. Goel, S. K. Roy, S. Sengupta, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1994**, *37*, 593–604.
- [103] S. K. Roy, B. L. Avanic, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **1997**, *24*, 653–662.
- [104] Y. Hong, S. Ding, W. Wu, J. Hu, A. A. Voevodin, L. Gschwend, E. Snyder, L. Chow, M. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1685–1691.
- [105] N. Shalkevich, W. Escher, T. Burgi, B. Michel, L. Si-Ahmed, D. Poulikakos, *Langmuir* **2010**, *26*, 663–670.
- [106] P. Kebliński, R. Prasher, J. Eapen, *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 1089–1097.
- [107] J. M. Khodadadi, S. F. Hosseiniزاده, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **2007**, *34*, 534–543.
- [108] Z. H. Han, F. Y. Cao, B. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243104.
- [109] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 908–918.
- [110] J. P. Dumas, M. Krichi, M. Strub, Y. Zeraouli, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1994**, *37*, 737–746.
- [111] X. Hu, Y. Zhang, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2002**, *45*, 3163–3172.
- [112] Y. Hong, W. Wu, J. Hu, A. A. Voevodin, M. Zhang, L. Chow, M. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *504*, 180–184.
- [113] S. W. Choi, Y. Zhang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8076–8080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7904–7908.
- [114] D. C. Hyun, P. Lu, S.-I. Choi, U. Jeong, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10662–10665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10468–10471.
- [115] G. D. Moon, S. W. Choi, X. Cai, W. Li, E. C. Cho, U. Jeong, L. V. Wang, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4762–4765.
- [116] C. Kim, E. C. Cho, J. Chen, K. H. Song, L. Au, C. Favazza, Q. Zhang, C. M. Cobley, F. Gao, Y. Xia, L. V. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4559–4564.
- [117] X. Yang, S. Skrabalak, Z. Li, Y. Xia, L. V. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3798–3802.
- [118] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R. S. Shenoy, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, *28*, 223–262.
- [119] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 824–832.
- [120] S. Raoux, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 25–48.
- [121] V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tomi-naga, T. Uruga, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 703–708.
- [122] R. Detemple, D. Wamwangi, M. Wuttig, G. Bihlmayer, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2572–2574.
- [123] T. Matsunaga, Y. Umetani, N. Yamada, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 184116.
- [124] H. F. Hamann, M. O’Boyle, Y. C. Martin, M. Rooks, H. K. Wickramasinghe, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 383–387.
- [125] D. Ielmini, A. L. Lacaia, *Mater. Today* **2011**, *14*, 600–607.
- [126] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, M. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 201910.

- [127] C. E. Giusca, V. Stolojan, J. Sloan, F. Börrnert, H. Shiozawa, K. Sader, M. H. Rümmeli, B. Büchner, S. R. P. Silva, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4020–4027.
- [128] C. Wang, Z. Sun, L. Ma, M. Su, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 2215–2219.
- [129] C. Wang, L. Ma, L.-M. Chen, K. X. Chai, M. Su, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1838–1843.
- [130] C. Wang, Y. Hong, M. Zhang, M. Hossain, Y. Luo, M. Su, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3237–3241.
-
- [131] L. Ma, C. Wang, Y. Hong, M. Zhang, M. Su, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1186–1190.
- [132] Z. Ma, Y. Hong, M. Zhang, M. Su, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 233101.
- [133] M. Takahashi, N. S. Humam, N. Tsumori, T. Saiki, P. Regreny, M. Gendry, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 093120.
- [134] A. J. Shields, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 215–223.