

## **Masterarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science

der Fakultät Chemie und Pharmazie

der Friedrich-Alexanderuniversität Erlangen-Nürnberg

# Synthese und Charakterisierung von sphärischen Perowskit-Granulaten für solare Anwendungen

vorgelegt von

**Helin Üstün**

angefertigt am

**Institut für Future Fuels**  
des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Standort Köln

unter Anleitung von

**Dr. Dorottya Kriechbaumer (DLR), Lena Klaas (DLR)**

Betreuung durch **Prof. Dr. Julien Bachmann, FAU**  
Arbeitskreis für Chemistry of thin film materials

25.02.2022

## **Masterarbeit**

Studiengang: Life Science Engineering

Titel der Arbeit: Synthese und Charakterisierung von sphärischen Perowskit-Granulaten für solare Anwendungen

Verfasserin der Arbeit: Helin Üstün

Matrikel-Nr.: 21769103

Betreuer : Prof. Dr. Julien Bachman

Betreunde Einrichtung: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V

Betreuer der Einrichtung: Ph.D. Dorottya Kriechbaumer; Lena Klaas, M.Sc.

Bearbeitungszeitraum: 01.09.2021 - 01.03.2022

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die Sinngemäß auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht

Erlangen, 25.02.2022

Helin Üstün

---

## Inhaltsverzeichnis

Widmung .....	V
Abbildungsverzeichnis .....	VI
Tabellenverzeichnis .....	VIII
Nomenklatur .....	IX
<b>1 Mit Granulaten Emissionen reduzieren .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Redox-Materialien .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Granulation .....</b>	<b>6</b>
<b>3 Materialien und Methoden.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 Materialien.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2 Methoden zur Synthese .....</b>	<b>11</b>
3.2.1 Synthese der Perowskit-Pulver .....	11
3.2.2 Herstellung von Granulaten.....	14
<b>3.3 Analytische Methoden .....</b>	<b>16</b>
3.3.1 Siebanalyse .....	16
3.3.2 XRD.....	16
3.3.3 REM .....	17
3.3.4 Druckfestigkeitsprüfung .....	17
3.3.5 TGA.....	18
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Herstellung von Perowskit-Pulver .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Herstellung von Granulaten .....</b>	<b>27</b>
4.2.1 Einflussfaktoren auf Granulatgrößenverteilung .....	27
4.2.2 Ermittlung der Partikelgrößenverteilung .....	35
<b>4.3 Morphologie von Perowskit-Granulaten .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Ermittlung der mechanischen Stabilität .....</b>	<b>42</b>
<b>4.5 Thermogravimetrische Analyse von Perowskit-Partikeln .....</b>	<b>45</b>
<b>5 Auswertung und Interpretation .....</b>	<b>53</b>
<b>6 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>56</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>62</b>

## Widmung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die diese Masterarbeit fachlich und persönlich begleitet haben.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Herr Prof. Bachmann für die Betreuung und für die wertvolle Zeit, die in die Korrektur dieser Arbeit investiert wurde.

Einen sehr großen Dank gilt meinen beiden Betreuerinnen Dr. Dorottya Kriechbaumer und Lena Klaas von dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt für das entgegengebrachte Vertrauen, sowie für ihre hervorragende und professionelle Anleitung und Unterstützung zu jeder Zeit.

Nochmals vielen Dank an Lena Klaas für die Kinetik-Messungen.

Ich bedanke mich auch herzlichst bei Mathias Pein für die Durchführung der XRD-Messungen und Lamark de Oliviera für jede Unterstützung und technische Einleitung.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen im DLR des Instituts für Future Fuels für die Schaffung eines kollaborativen und unterstützenden Arbeitsumfelds und die ständige Hilfe.

Ebenfalls möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und für die REM-Aufnahmen bei meiner Kollegin Gözde Alkan vom Institut für Werkstoffforschung bedanken.

Abschließend möchte ich meiner Familie und Freunden danken, für ihre Geduld und Ermutigung während des Studiums und der Anfertigung der Masterarbeit.

Vielen Dank, dass ich auf eure Unterstützung immer zählen kann.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schaubild der zweistufigen thermochemischen Luftzerlegung, entnommen von .....	2
Abb. 2: Darstellung von Perowskit-Mischkristallen mit zwei verschiedenen M-Spezies (M' und M'') und zwei verschiedenen A-Spezies (A' und A''). Die Redox-Thermodynamik, die durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung definiert ist, wird hauptsächlich von der Übergangsmetallspezies M bestimmt und kann durch Mischen verschiedener Übergangsmetalle fein abgestimmt werden. Die Auswahl der A-Metalle erfolgt entsprechend einer stabilen Kristallstruktur gemäß des Goldschmidtschen Toleranzfaktors $t$ , entnommen aus .....	5
Abb. 3: Kornvergrößerung während der Feuchtgranulierung nach Serno .....	8
Abb. 4: Systematischer Ablauf der Feuchtgranulation: a) Trockenmischung der Feststoffe, b) Feuchte Feststoffmischung infolge von 50% Flüssigkeitszugabe und 20 min Granulierung, c) Bildung kleinerer Granulate nach 92 % Flüssigkeitszugabe und 30 min Granulierung, d) Kornvergrößerung infolge von 100% Flüssigkeitszugabe und 40 min Granulierung. ....	15
Abb. 5: $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ Perowskit hergestellt a) über die Festkörpersynthese und b) über die Dispersionssynthese. Links weist das Pulver weiße Festkörper auf, während rechts ein homogenes Pulver erzielt wurde.....	22
Abb. 6: Diffraktogramm des $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Perowskits, welches über die Festkörpersynthese hergestellt wurde .....	23
Abb. 7: Diffraktogramm von $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ mit $\delta = 0,14$ nach erfolgreicher Synthese .....	24
Abb. 8: Röntgendiffraktogramm von $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ nach erfolgreicher Synthese, die rote Raute weist auf einen nicht identifizierbaren Reflex. Die Reflexe bei $47^\circ$ und $49^\circ$ sind mit (112) und (022), bei $112^\circ$ mit (400) und bei $125^\circ$ mit (422) charakterisiert.....	25
Abb. 9: Röntgendiffraktogramm von Sr-dotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ mit verschiedenen Dotierungsgraden, die durch x bezeichnet sind. Die vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe.....	26
Abb. 10: Einfluss der MCC-Menge auf die Granulatbildung. Test 1: Zeigt viele kleine Partikel sowie einige größere Partikel mit unregelmäßiger Form. Test 2: Zeigt runde und einheitlich Granulate, wobei vereinzelt grobe Agglomerate auftreten. Test 3: Zeigt viele größere uneinheitliche Partikel. Test 4: Zeigt sehr grobe Partikel.....	29
Abb. 11: Einfluss der Wassermenge auf die Granulatbildung. Zu erkennen ist, dass sich die Granulate mit zunehmender Wassermenge vergrößern. Test 5: Zeigt die erzielte Korngröße mit 67 g $\text{H}_2\text{O}$ . Test 6: Zeigt die erzielte Korngröße	

57 g H <sub>2</sub> O, welches schnell hinzugegeben wurde. Test 7: Zeigt die erzielte Korngröße 57 g H <sub>2</sub> O, welches langsam hinzugegeben wurde .....	30
Abb. 12: Einfluss der Betriebsparameter auf die Granulatbildung. Test 8: Zeigt einheitliche grobe Partikel (>3 mm) infolge einer niedrigen Drehzahl. Test 9: Zeigt Partikel mit einer uneinheitlichen Größenverteilung infolge hoher Drehzahl. Test 10: Zeigt klumpenartige Partikel aufgrund einer langen Granulierzeit.....	32
Abb. 13: Einfluss der Granulierzeit (links) und der Drehzahl des Rührers (rechts) auf Partikelgrößenverteilung der Granulate, entnommen .....	33
Abb. 14: Erzielte Partikelgröße durch die entworfenen Granulationverfahren .....	34
Abb. 15: Erzielte Korngröße von SrFeO <sub>3-δ</sub> Granulaten vor dem Sintern.....	36
Abb. 16: Massenänderungsverlauf des Bindemittels MCC infolge der Pyrolyse. Die Pyrolyse erfolgt zwischen einer Temperatur von 271°C und 450°C, die durch die Abnahme der Masse gekennzeichnet ist. Der konstante Massenänderungsverlauf ab 450°C weist daraufhin, dass das Bindemittel vollständig zersetzt ist.....	38
Abb. 17: Erzielte Korngröße von SrFeO <sub>3-δ</sub> Granulaten nach dem Sintern und der Bindemittelpyrolyse .....	39
Abb. 18: REM Aufnahmen von a) SrFeO <sub>3-δ</sub> , b) CaMnO <sub>3-δ</sub> , c) Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub> , d) Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> , e) Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub> und f) Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub> .....	41
Abb. 19: Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials SrFeO <sub>3-δ</sub> nach 60 Zyklen mit einer kurzen Haltezeit nach dem 30. Zyklus. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar .....	46
Abb. 20: Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials CaMnO <sub>3-δ</sub> nach 60 Zyklen mit einer kurzen Haltezeit nach dem 30. Zyklus. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar .....	46
Abb. 21: Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> nach 62 Zyklen. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar .....	47
Abb. 22: Massenänderungsverlauf infolge von 60 Zyklen a) für SrFeO <sub>3-δ</sub> , b) für CaMnO <sub>3-δ</sub> und c) für Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> nach 62 Zyklen; rechts: Vergleich des Oxidationsprofils von Zyklus 1 und 60 bzw. 62; links: Gesamtmassenänderung während Reduktion (blau) und Oxidation (grün) gegenüber der Zykluszahl...	48
Abb. 23: Die Reoxidationskinetik als Anteil der abgeschlossenen Reaktion X gegen die Zeit aufgetragen a) für CaMnO <sub>3-δ</sub> , b) Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub> , c) Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> , d) Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub> , e) Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub> .....	50
Abb. 24: Umsetzungsgrad X gegen die Zeit für Temperaturen im Bereich 180°C – 280°C, entnommen aus .....	52

---

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Verwendete Materialien.....	10
Tab. 2: Masse der für die Synthese verwendeten Ausgangsstoffe .....	12
Tab. 3: Syntheseparameter für Test 1 bis Test 4 .....	28
Tab. 4: Syntheseparameter für Test 5 bis Test 7 .....	30
Tab. 5: Syntheseparameter für Test 8 bis Test 10 .....	32
Tab. 6: Masse der verwendeten Ausgangsstoffe für die Granulierung .....	34
Tab. 7: Menge der klassierten Granulate nach Größenfraktion .....	35
Tab. 8: Menge der klassierten Granulate nach Größenfraktion .....	39
Tab. 9: Mittelwert der gemessene Druckkraft bis zum Bruch der Granulate ...	43

## Anhang

A) Syntheseparameter der Granulate, die für die Siebanalyse verwendet wurden .....	62
B) XRD Daten von $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Pulver von Charge 1 - 12 die mittels Dispersionssynthese hergestellt wurden .....	63
C) XRD Daten von Perowskit-Pulver und -Partikel zur Vergleichung, der Phasenreinheit der Partikel nach dem Sintern und der damit verbundenen MCC-Pyrolyse .....	65



## Nomenklatur

### Abkürzungsverzeichnis

BET - Messung	Brunauer, Emmet, Teller (Oberflächencharakterisierung)
MCC	Microcrystalline Cellulose
MH	Mohshärte
MSA	Mine Safety Appliances
PSA	Druckwechsel-Adsorption (Pressure Swing Adsorption)
Redox-Zyklen	Reduktions-Oxidations-Zyklen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse

### Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
D	Durchgang	%
H	Feuchtigkeitsgehalt	cm <sup>3</sup> /g
I	Intensität	a.u.
K	Kraft	N
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	g
m <sub>i</sub>	Teilmenge	g
n	Stoffmenge	mol
p <sub>O2</sub>	Sauerstoffpartialdruck	bar
ρ <sub>s</sub>	Partikeldichte	g/cm <sup>3</sup>
Q <sub>r</sub>	Ausbeute	%
S	Sättigung	%
s	Standardabweichung	N
T	Temperatur	°C
t	Zeit	min
t	Goldschmidtsche Toleranzfaktor	-
X	Ausmaß der Umwandlung	-
$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert	mm
Δx	Mittelwert	mm

### Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
δ	Nicht-stöchiometrischer Koeffizient	-
ε	Porosität	-
θ	Winkel zur Netzebene	°

### 1 Mit Granulaten Emissionen reduzieren

Die globale Erwärmung, sowie die Versorgung einer stetig wachsenden Weltbevölkerung werden als eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts angesehen [1, 2]. Ohne die Verwendung von Düngemitteln in der Landwirtschaft ist es unvorstellbar eine ausreichende Versorgung zu gewährleisten [3]. Dabei sind die wichtigsten Bestandteile mineralischer Dünger Stickstoff (N), Phosphor (P) und Kalium (K) [4]. Während Phosphor aus Phosphormineralien elektrothermisch [5] und Kalium durch das von Mine Safety Appliances eingeführte MSA-Verfahren hergestellt wird [6], erfordert die Herstellung von Stickstoffdünger hohe Mengen an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Die Ammoniaksynthese ist einer der größten industriellen Energieverbraucher und macht zwischen ein bis drei Prozent des weltweiten Energiebedarfs aus [3]. Heutzutage wird  $\text{NH}_3$  großtechnisch nach dem Haber-Bosch Verfahren hergestellt [3]. Die für den Haber-Bosch Prozess benötigten Gase von hochreinem Stick- und Wasserstoff erfordern eine energieintensive Synthese, die mit erheblicher Treibhausgasemission verbunden ist. Für jede produzierte Tonne Ammoniak wird die doppelte Menge an Kohlenstoffdioxid freigesetzt [3]. Bisher wurden die benötigten Elemente Wasserstoff und Stickstoff durch den Einsatz großer Mengen an fossilem Erdgas gewonnen. Neue Techniken ermöglichen eine nachhaltige Gewinnung von Wasserstoff und Stickstoff mit Hilfe von Sonnenenergie [3, 7]. In Anbetracht, dass die Atmosphäre aus fast 21% Sauerstoff und 78% Stickstoff besteht [8], wird das Ziel verfolgt Stickstoff durch die Nutzung von Solarenergie aus der Luft zu gewinnen [7]. Dabei sollen die Sauerstoffmoleküle, durch thermochemische Reduktions-Oxidations-Zyklen (Redoxzyklen) vom Stickstoff abgetrennt werden.

Für diese Redox-Zyklen eignet sich insbesondere die Materialklasse der Perowskite, da diese dem Sauerstoff ermöglicht das Gitter zu durchdringen

und zu verlassen, ohne dass es zu einer Zersetzung der Kristallstruktur kommt [9].

Im Projekt SESAM soll die thermochemische Luftzerlegung, gekoppelt mit einer Druckwechseladsorption (PSA), erfolgen. Um die Effizienz und die industrielle Machbarkeit zu demonstrieren, wurde hierfür eine Pilotenanlage entworfen, dessen schematische Darstellung Abbildung 1 zu entnehmen ist [10].

Die PSA-Anlage, die bei der zweistufigen Luftzerlegung zum Einsatz kommt, erzeugt Stickstoff mit einer Reinheit von ca. 0,1 - 1%. Anschließend wird der Großteil des Restsauerstoffs im folgenden solar-thermochemischen Kreislauf entfernt. Dabei soll eine Reinheit von weniger als 10 ppm Sauerstoffkontamination erlangt werden [10]. Diese ist für das Haber-Bosch-Verfahren erforderlich, da ein Katalysator auf Eisenbasis verwendet wird, der durch den Einfluss von  $O_2$  vergiftet werden kann [11].

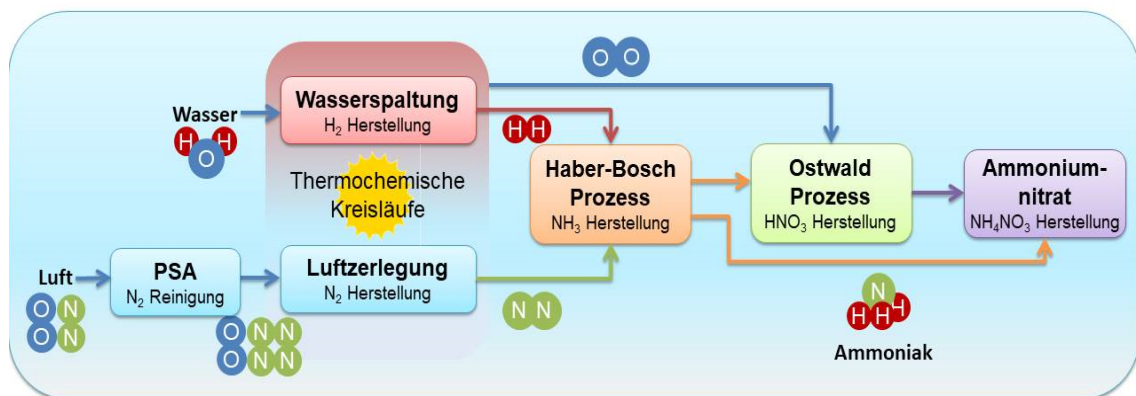


Abb. 1: Schaubild der zweistufigen thermochemischen Luftzerlegung, entnommen von [10].

Im Rahmen dieses Projekts wird das Ziel angestrebt, Redox-Granulate für die thermochemische Luftzerlegung herzustellen. Der Einsatz von Granulaten ermöglicht eine unkomplizierte Anwendung in vielen Prozessen. Demnach sollen für die thermochemische Luftzerlegung stabile sphärische Perowskit-Granulate mit einer Größe von 1,25 mm bis 2,8 mm hergestellt

werden. Diesbezüglich wurden zunächst die gewünschten Perowskite als Pulver hergestellt, die dann in einem selbstentwickelten Herstellungsverfahren durch einen Schnellmischer zu sphärischen Granulaten überführt wurden. Basierend auf den Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt [12], wurde für das Granulationsverfahren die Perowskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , und  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  gewählt. Dabei mussten die produzierten Redox-Granulate eine ausreichende mechanische und thermochemische Stabilität aufweisen, um den Prozess der Luftseparation in der Pilotenanlage standzuhalten.

## 2 Theoretische Grundlagen

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich den Grundlagen der Masterthesis. Es werden die wichtigsten Definitionen und Prämissen der Redox-Materialien und der Granulation erläutert, um diese schon zu Beginn der Arbeit herauszuheben und für ein klares Verständnis zu sorgen.

### 2.1 Redox-Materialien

Thermochemische Reduktions-Oxidations-Zyklen (Redox-Zyklen) bieten eine Möglichkeit, Wärme in gespeicherte chemische Energie umzuwandeln, die anschließend zum Antrieb unterschiedlicher chemischer Reaktionen, wie Wasser- oder CO<sub>2</sub>-Spaltung verwendet werden können. Zur selektiven Entfernung von Sauerstoff aus einem Gasgemisch eignet sich die Oxidationsstufe, während in der Reduktionsstufe reiner Sauerstoff oder sauerstoffangereichertes Gas erzeugt wird. Auf diese Weise kann es als Mittel zur Stickstofferzeugung aus Luft verwendet werden [13].

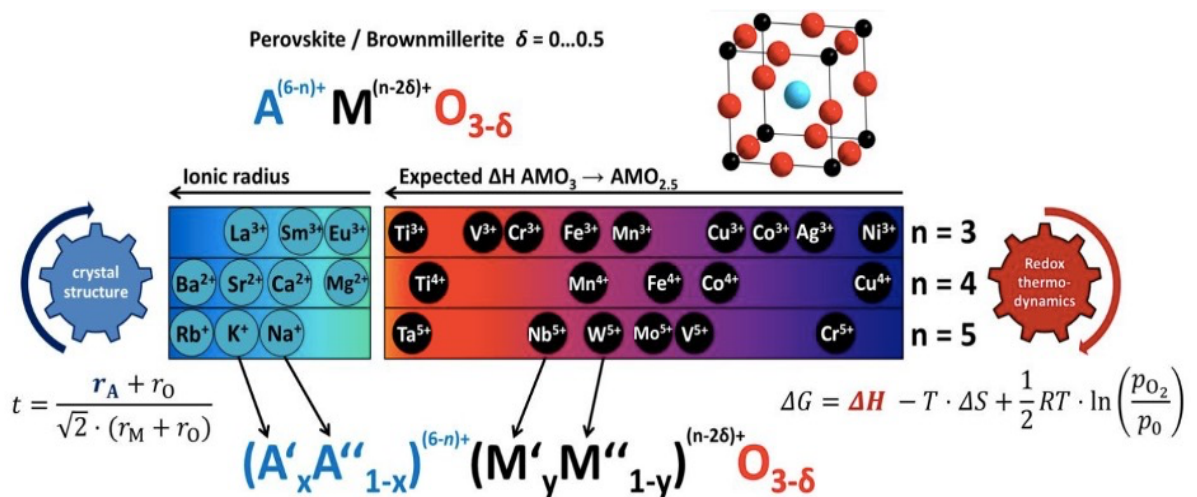
Dabei ist die Auswahl geeigneter Redox-Materialien für die Leistungsfähigkeit der thermochemischen Zyklen im Hinblick auf ihre Produktivität und Effizienz von großer Bedeutung.

Perowskite stellen dabei eine wichtige Materialklasse dar, die im Vergleich zu anderen traditionellen keramischen oder Verbundwerkstoffen vielversprechende physikalische Eigenschaften, wie hohe Absorptionskoeffizient, lange Diffusionslänge und hervorragende Ladungstransporteigenschaften aufweisen [14, 15].

Unter Perowskiten ist eine Verbindung aus mindestens zwei verschiedenen Metallen und Sauerstoff zu verstehen. Hierfür lautet die chemische Formel  $AMO_{3-\delta}$  [16].

Perovskite weisen aufgrund der hohen Sauerstoffdiffusionsraten des Gitters eine schnelle Redox-Kinetik auf [16]. Darüber hinaus können die thermodynamischen Redox-Eigenschaften der Perovskite durch verschiedene Kombinationen von A- und M-Metallen abgestimmt werden, wobei A in der Regel ein Alkali-, Erdalkali- oder seltenes Erdmetall und M in der Regel ein Übergangsmetall ist. Die Zusammensetzung derartiger Perovskit-Mischkristalle ist Abbildung 2 zu entnehmen [17].

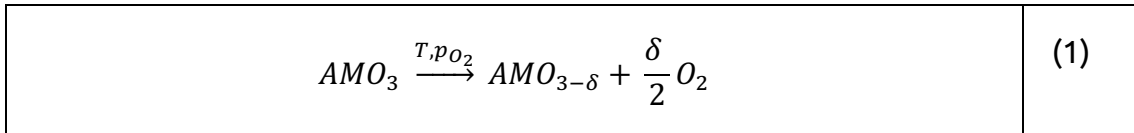
Dabei wird die temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängige, nicht stöchiometrische Sauerstoffaufnahme und -abgabe mit  $\delta$  und die Ladung der Übergangsmetallspezies mit  $n$  bezeichnet.



**Abb. 2:** Darstellung von Perovskit-Mischkristallen mit zwei verschiedenen M-Spezies (M' und M'') und zwei verschiedenen A-Spezies (A' und A''). Die Redox-Thermodynamik, die durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung definiert ist, wird hauptsächlich von der Übergangsmetallspezies M bestimmt und kann durch Mischen verschiedener Übergangsmetalle fein abgestimmt werden. Die Auswahl der A-Metalle erfolgt entsprechend einer stabilen Kristallstruktur gemäß des Goldschmidtschen Toleranzfaktors  $t$ , entnommen aus [17].

Untersuchungen haben gezeigt, dass bei hohen Temperaturen und/oder niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, Perovskite reduziert werden, was zu einem Anstieg der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$  unter Freisetzung von Sauerstoff führt (Gleichung 1). Die reduzierten Perovskite können anschließend bei niedrigeren Temperaturen und/oder höheren

Sauerstoffpartialdrücken reoxidiert werden, welches zu einer Regeneration des Ausgangsmaterials führt. In diesem Schritt kann Sauerstoff aus einem Gasgemisch abgetrennt werden, so dass ein Strom aus sauerstoffarmem Gas entsteht [12].



## 2.2 Granulation

Die Entwicklung moderner solarer Prozesse erfordert zunehmend den Einsatz von Materialien in Partikelform. Durch die Verwendung von Granulaten ist eine kontinuierliche und stationäre Betriebsweise von Reaktoren sowie eine einfache Handhabung und Dosierung des reaktiven Materials möglich [18].

Die Granulierung ist ein etabliertes Verfahren der Kornvergrößerung. Hinsichtlich der Größe des Ausgangsmaterials wird zwischen auf- und abbauender Granulierung unterschieden. Bei einer abbauenden Granulation handelt es sich um Zerkleinerungsvorgänge von groben Materialstücken in feinkörnigere Partikel. Werden dagegen kleine pulverförmige Primärpartikel zu größeren zusammengefügt Sekundärpartikeln überführt, ohne dabei ihre chemische Identität zu verändern, so wird von einer aufbauenden Granulation gesprochen. Die gebildeten Sekundärpartikel, auch Agglomerate genannt, werden während des Prozesses durch interpartikuläre Bindungen zusammengehalten und erreichen unterschiedliche Teilchengrößen [19].

Konventionell wird zwischen Trocken-, Nass- und Schmelzgranulieren unterschieden [20]. Während beim Trockengranulieren feine Primärpartikel entweder unter Druck zu Briketts oder unter Wärmeeinwirkung zu Schmelzstarrungsgranulaten gepresst bzw. verschmolzen werden, entstehen beim Schmelzgranulieren Granulate durch den Einsatz von Bindemittel, die bei

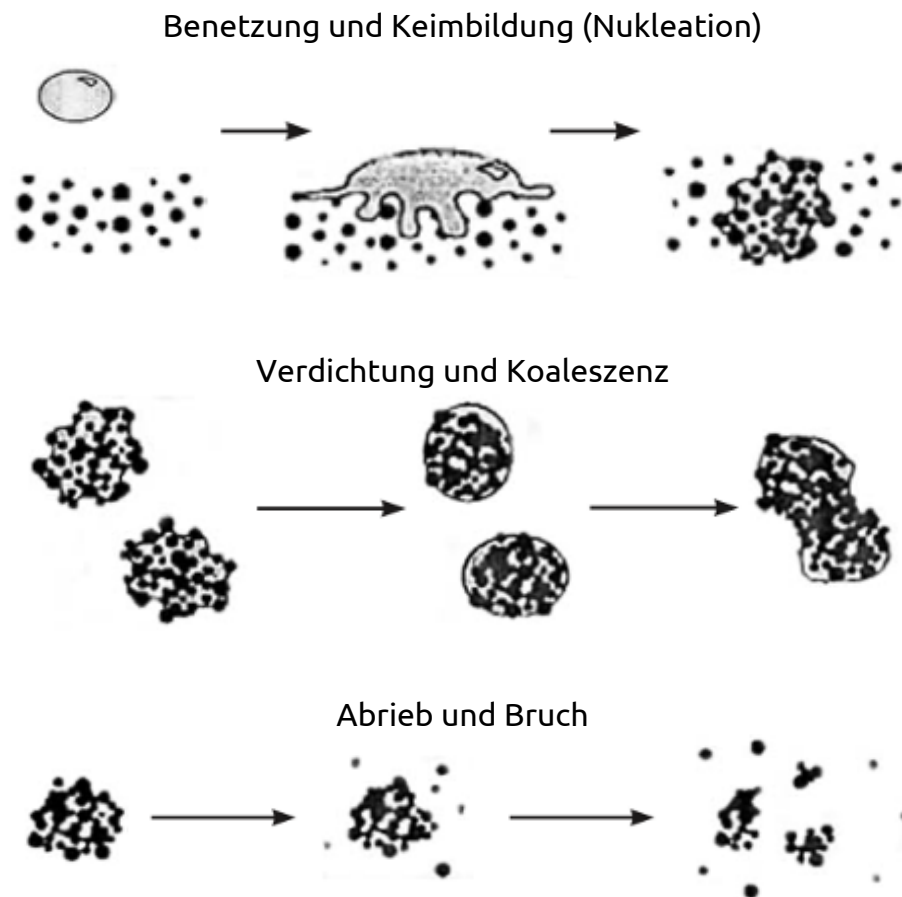


hohen Temperaturen flüssig sind, sich jedoch durch das Abkühlen auf Raumtemperatur erhärten [21].

Feuchtgranulierung wird je nach Art des eingesetzten Granulierungsmittels und der daraus resultierenden Partikelbindung, in Krusten- und Klebstoffgranulate unterteilt. Eine gleichmäßige Verteilung der Granulierflüssigkeit erfolgt in der Regel mittels Mischer, Extruder und Wirbelschichtgeräten [21]. Für die Herstellung von Krustengranulate wird der zu granulierenden Pulvermischung ein polymerfreies Lösemittel zugesetzt [21], wodurch sich die Primärpartikel teilweise lösen [22]. Das Verdampfen der konzentrierten Flüssigkeit führt zu Kristallisation der teilweise gelösten Pulverbestandteile. Es werden feste Krusten als Feststoffbrücken zwischen den Partikeln ausgebildet [22]. Als Lösemittel dienen dabei Wasser oder ein organisches Lösungsmittel.

Dagegen entstehen Klebstoffgranulate durch die Zugabe einer Bindemittellösung aus makromolekularen Stoffen, die zum Befeuchten und Binden der Pulverpartikel dienen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entstehen Klebstoffbrücken, die für die Verbindung der Partikel verantwortlich sind [21, 22]. Da die herrschenden Kohäsionskräfte bei der Feuchtgranulation teilweise nicht ausreichen, wird zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ein Bindemittel eingesetzt [21, 23].

Während der Feuchtgranulierung im Schnellmischer ist der Wachstumsmechanismus der Perowskit-Granulate durch verschiedene, gleichlaufende, auf- und abbauende Prozesse charakterisiert. Diese Vorgänge gliedern sich im Allgemeinen in drei Phasen, wie in der folgenden Abbildung 3 dargestellt [24].



**Abb. 3:** Kornvergrößerung während der Feuchtgranulierung nach Serno [21].

Sobald die Primärpartikel mit ausreichend Flüssigkeit versetzt werden, tritt die erste Phase, die sogenannte Nukleation, ein. Die Granulierflüssigkeit wird unter möglichst gleichmäßiger Verteilung durch das Rührwerk mit den Partikeln in Kontakt gebracht. Hinsichtlich der Geometrie des Mischarms und des Mischbehälters, wird auf das Material neben einer horizontalen Kreisbewegung auch eine vertikale Durchmischung ausgeübt. Die Flüssigkeit wird von den Feststoffen und dem eingesetzten Bindemittel adsorbiert, wodurch sich Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln bilden. Folglich kommt es zur Haftung und Entstehung kleinerer Aggregate, die aufgrund der niedrigen Flüssigkeitssättigung verhältnismäßig eine hohe Porosität aufweisen [21].

Im weiteren Verlauf werden die Aggregate durch Kollision entweder mit Mischwerkzeug, der Behälterwand oder untereinander zu einem entsprechend

größeren Agglomerat koalesziert, wodurch die zunächst porösen Granulate verdichtet werden.

Darüber hinaus finden gleichzeitig Zerstörungsmechanismen statt. Abrieb und Bruch von Agglomeraten führen zur Verkleinerung der Partikel, wobei eine reversible Anlagerung von Abrieb und der Bruchstücke infolge der intensiven Durchmischung ebenfalls als Effekt auftreten [21, 25].

Obwohl die Trockengranulation ein zeitsparendes Verfahren ist, welches sich gut für Wärme- und Feuchtigkeitsempfindliche Materialien eignet, erfordert diese Methode spezielle Hochleistungsgeräte, wie die Walzenverdichtung. Des Weiteren entsteht während des Arbeitsprozesses viel Staub, das Kontamination verursachen kann [26].

Ebenfalls bringt die Schmelzgranulation einige Herausforderungen mit sich. Zum einen erfordert es einen hohen Energieeinsatz, da es ein thermisches Verfahren ist und zum anderen stellt die physikalische Stabilität der Schmelzgranulate, aufgrund der Polymorphe vieler kristalliner Bindemittel, ein weiteres Problem dar [21].

Im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Partikel, wurde das Verfahren der Feuchtgranulierung gewählt. Dieses Verfahren weist eine erhöhte Materialflexibilität bei geringem Anpassungsaufwand auf, die sich leicht für Scale-up Prozesses anpassen lässt [26].

### 3 Materialien und Methoden

Im vorliegenden Teil der Arbeit wird zunächst ein kurzer Überblick über die verwendeten Materialien, die Herstellungsmethode der Perowskite und Granulate gegeben. Anschließend werden die analytischen Methoden Siebverfahren, XRD, REM, Druckfestigkeitsprüfung und TGA erläutert, um einen Interpretationsraum für Ergebnisse zu bieten.

#### 3.1 Materialien

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, welche Substanzen im Rahmen der vorliegenden Masterthesis verwendet wurden. Diese wurden entweder zur Herstellung des Pulvers oder für die Granulation verwendet.

Tab. 1: Verwendete Materialien

Name	Formel	Molare Masse	Reinheit	Hersteller
Calciumcarbonat	$\text{CaCO}_3$	100,09 g/mol	≥ 99 %	Merck
Eisen(II,III)-oxid	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	231,53 g/mol	>97%	Alfa Aesar
Manganoxid	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	228,81 g/mol	≥ 95%	Carl Jäger GmbH
Cellulose mikrokristallin ca. 0,05 mm reinst	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	324,28 g/mol	-	Serva
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,01 g/mol	≥ 98%	VWR Chemicals
Strontiumcarbonat	$\text{SrCO}_3$	147,29 g/mol	>99%	Alfa Aesar

## 3.2 Methoden zur Synthese

Folgend wird für die Produktion von sphärischen Redoxpartikel die Synthese der Perowskit-Pulver sowie die Granulatherstellung beschrieben.

### 3.2.1 Synthese der Perowskit-Pulver

Für die Herstellung von sphärischen Redoxpartikel müssen die zu granulierenden Ausgangsstoffe vorab produziert werden. Zu diesem Zweck wurden die Perowskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  sowie die mit Strontium dotierten  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  Perowskite ( $x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ) mittels Festkörpersynthese und Dispersionssynthese hergestellt. Bei beiden Herstellungsverfahren werden die Metalloxid- und Karbonatmengen im stöchiometrischen Verhältnis gemischt. Hierbei lässt sich die Masse der Edukte aus dem Produkt der Stoffmenge und der molaren Masse berechnen.

$m_i = M_i \cdot n_i$	(2)
-----------------------	-----

Bei der Berechnung wurden allen Präkursoren eine Reinheit von 100 % zugeordnet, die dem statistischen Fehler entgegenwirken sollen.

Die genaue Menge der Edukte für die Produktion von 100 g Produkt kann Tabelle 2 entnommen werden.

Tab. 2: Masse der für die Synthese verwendeten Ausgangsstoffe

Produkt in 100 g	Masse der Edukte			
	SrCO <sub>3</sub> / g	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / g	CaCO <sub>3</sub> / g	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / g
SrFeO <sub>3-δ</sub>	77,11	40,31	-	-
CaMnO <sub>3-δ</sub>	-	-	69,98	55,33
Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	9,99	-	60,96	51,61
Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	19,36	-	52,50	50,01
Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	28,16	-	44,54	48,49
Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	36,44	-	37,06	47,07

Bei der Festkörpersynthese wurden die im stöchiometrischen Verhältnis vermischten Metalloxid- und Karbonatmengen mit einem Mörser vermahlen. Die Ausgangsmischung wurde in einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel abgefüllt und zum Sintern in den Muffelofen Carbolite®RHF14/35 überführt. Es erfolgt ein 48-stündiges Sintern bei einer Temperatur von 1200 °C [27, 28], bei der die Aufheiz- und Abkühlrate 5 °C/min betrug.

Demgegenüber wurde bei der Dispersionssynthese ein Becherglas mit ca. 2 Liter 2-Propanol [29] befüllt und auf einen Heizrührer platziert. Der Isopropylalkohol ermöglicht dabei eine ideale Verteilung der Kolloide sowie den Erhalt einer Dispersion ohne Agglomerate. Während des Prozesses wurde eine Temperatur von etwa 40 °C eingestellt. Diese Temperatur wurde gewählt, sodass sie hoch genug ist, um den Dispersionsvorgang der beteiligten Komponenten zu unterstützen und gleichzeitig unter dem Schmelzpunkt des Isopropanols liegt, damit eine Verdampfung sowie ein Siedeverzug bei einem möglichen Ausfall des Rührers verhindert wird.

Die Dispersion wurde mit Hilfe eines elektrischen Labor-Rührwerks RW 20 der Firma Janke & Kunkel IKA kontinuierlich gerührt. Beginnend mit  $\text{SrCO}_3$ , da diese eine höhere Adhäsion im Vergleich zu den anderen Ausgangsstoffen zeigt [30], wurden die in Tabelle 2 genannten Ausgangsstoffe für die jeweiligen Perowskite unter ständigem Rühren zur Lösung hinzugesiebt, um Verklumpungen zu vermeiden. Nach vollständiger Zugabe aller anderen Komponenten wurde die Suspension für 24 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, so dass auch die koaleszierenden  $\text{SrCO}_3$  Partikel dispergiert wurden. Anschließend wurden die Feststoffe der stabilen Dispersion durch eine Druckfilteranlage Typ 16274 abfiltriert. Es wurde stets nur ein Teil der vollständigen Suspension in die Anlage übergeführt, um die Bildung eines dicken Filterkuchens zu vermeiden. Da der Strömungswiderstand mit der Schichtdicke zunehmen würde, was den Filtervorgang durch eine stetige Volumenstromabnahme negativ beeinflusst [31]. Nach jedem Filterdurchgang wurde der Filterkuchen entnommen und zum schnelleren Trocknen auf eine großflächige Blechschale gelegt. Um eine mögliche Entzündung von Isopropanols während des Sinterns zu vermeiden, wurde der feuchte Filterkuchen zunächst mit einem Spatel zerkleinert und anschließend zwischen 12 – 24 Stunden unter dem Abzug getrocknet, um Isopropanol zu entfernen und um Kontaminationen entgegenzuwirken. Das Pulver wurde erneut zerkleinert, bis keine groben Stücke mehr existieren, woraufhin es für weitere 24 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  in den Trockenschrank gestellt wurde. Das vollständig getrocknete Pulver wurde in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel umgefüllt und in den Muffelofen Carbolite®RHF14/35 platziert. Das Sintern erfolgte bei  $1200^\circ\text{C}$  für 48 Stunden [27, 28], wobei die Aufheiz- und Abkühlrate auf  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  eingestellt wurde.

Das abgekühlte und zum Teil gesinterte Endprodukt der beiden Syntheseverfahren wurde mit Mörser und Stößel in kleine Mengen zermahlen, so dass die Korngröße der Perowskite eine pulverartige Form annehmen.

### 3.2.2 Herstellung von Granulaten

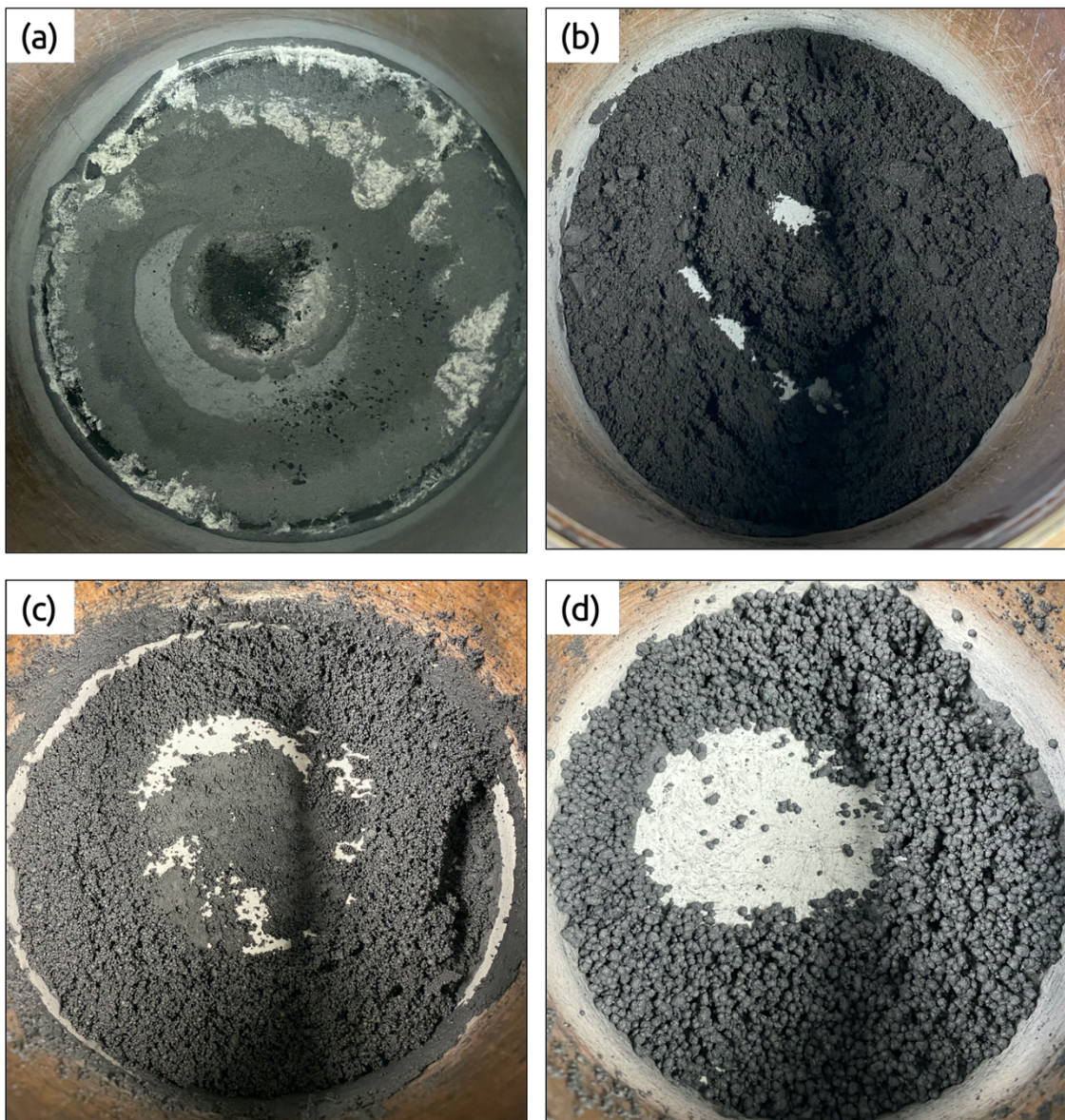
In dieser Arbeit wurden die sphärischen Grünpartikel durch Feuchtgranulation in einem Schnellmischer produziert. Dazu wurde der EIRICH-Labormischer Typ EL1 verwendet, der aus einem rotierenden Mischbehälter mit Wandabstreifer, einem rotierenden sowie exzentrisch angeordneten Rührer (Sternrührer) besteht. Für die Herstellung einheitlicher Granulate wurde ein Granulationsverfahren konzipiert. Hierfür wurden die Einflüsse der Systemparameter wie Massenverhältnisse der Ausgangsstoffe, Menge der Granulierflüssigkeit, Mischerdrehzahl, Geschwindigkeit des Rührwerks sowie Granulierzzeit untersucht, um Granulate mit der angestrebte Partikelgröße herzustellen. Diesbezüglich wurden 100 g Perowskit-Pulver mit einer Menge zwischen 20 und 40 g Bindemittel und 60 bis 90 g destilliertem Wasser, bei unterschiedlichen Betriebsparametern granuliert. Für die Reproduzierbarkeit wurde folgende Vorgehensweise befolgt:

Zunächst wurden die beiden trockenen Ausgangsstoffe, Perowskit und Bindemittel, für 10 bis 15 Minuten bei einer hohen Rührfrequenz von 1500 U/min homogen vermischt (Abbildung 4a). Im zweiten Schritt wurde die homogene Pulvermasse für 10 Minuten weitergerührt, wobei am Anfang 50 % der Granulierflüssigkeit langsam über die Düse hinzugeben wurde, wodurch eine feuchte Pulvermasse entstand (Abbildung 4b).

Um eine höhere Ausbeute zu erzielen, wurde die sich am Rührwerk und an den Rändern des Behälters trotz Wandabscheider abgesetzte feuchte Masse mit einem Spatel abgekratzt.



Anschließend wurde 42 % der Flüssigkeit tropfenweise unter ständigem Rühren zugegeben und erneut für 10 Minuten granuliert. Dabei bildeten sich die ersten kleinkörnigen Partikel (Abbildung 4c). Um größere Granulate zu erreichen, wurden weitere 8 % der Flüssigkeit hinzugegeben und für 10 Minuten gerührt (Abbildung 4d). Durch die geringe Zugabemenge im letzten Schritt wurde der erhöhten Klumpenbildung entgegengewirkt.



**Abb. 4:** Systematischer Ablauf der Feuchtgranulation:

- a) Trockenmischung der Feststoffe,
- b) Feuchte Feststoffmischung infolge von 50% Flüssigkeitszugabe und 20 min Granulierung,
- c) Bildung kleinerer Granulate nach 92 % Flüssigkeitszugabe und 30 min Granulierung,
- d) Kornvergrößerung infolge von 100% Flüssigkeitszugabe und 40 min Granulierung.

Anschließend wurden die feuchten Granulate über Nacht im Trockenschrank bei 100°C oder für zwei/ drei Tage bei Raumtemperatur getrocknet. Für den Erhalt reiner und stabiler Redoxmaterialien wurden die Granulate danach gesintert. Mit einer Heizrate von 1°C/ min wurde bis 280 °C, danach bis 500°C und abschließend bis 1300°C aufgeheizt. Zur Entfernung von Wasser und MCC lagen die Haltezeiten bei 280°C und 500°C bei zwei Stunden und bei 1300°C bei 24 Stunden.

### **3.3 Analytische Methoden**

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Analysemethoden Siebanalyse, XRD, REM, Druckfestigkeitsprüfung und TGA sind für die Charakterisierung der Perowskitpulver und Perowskitgranulate vorgesehen.

#### **3.3.1 Siebanalyse**

Zur quantitativen Ermittlung der Granulatkorngröße wurde eine klassische Trockensiebanalyse mit einem Siebsatz bestehend aus sieben Analysesiebe durchgeführt. Dazu wurden die Siebe mit folgenden Maschenweiten: 3,55 mm, 3,15 mm, 2,80 mm, 2,60 mm, 2,24 mm, 1,6 mm und 1,25 mm nach aufsteigender Größe aufeinandergeschichtet. Auf das obere Sieb wurde die pro Produktionscharge ausgebeutete Menge an Granulatkörnern gegeben und für jeweils eine Minute lang händisch in Schwingung versetzt. Die in Bewegung versetzten Granulate werden durch die Schwerkraft in einzelne Größenfraktionen klassiert und die jeweilige Gewichtsmenge pro Fraktion bestimmt.

#### **3.3.2 XRD**

In dieser Arbeit wurde das XRD zur einfachen und schnellen Charakterisierung der Phasenzusammensetzung, insbesondere zur Verifizierung einer erfolgreichen Synthese durch Abgleich mit Referenzdiffraktogrammen

verwendet. Die Messungen wurden mit einem D8 Advance Diffraktometer von Bruker, ausgestattet mit einer Co-Ka- Röhre und einem Lynx Eye XE-T Detektor, bei einem Beugungswinkel (2 Theta) von 10°-100° durchgeführt. Für die Phasenanalyse wurde die Software DIFFRAC.EVA mit der Datenbank PDF-2 Release 2019 verwendet.

### **3.3.3 REM**

Die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Perowskit-Granulate, welche die Redox-Eigenschaften beeinflussen kann [32], erfolgte über ein Rasterelektronenmikroskop (REM). Für mikrostrukturelle Aufnahmen wurde ein Zeiss® Ultra-55 SEM-System verwendet, das mit einer Feldemissionskathode ausgestattet ist und Beschleunigungsspannungen von 5-30 kV erreicht.

### **3.3.4 Druckfestigkeitsprüfung**

Die mechanische Stabilität der Granulate wird bestimmt, um deren Widerstandsfähigkeit gegen Zerbrechen durch äußere Krafteinflüsse zu analysieren, wie beispielsweise beim Transport oder dem Befüllen der Partikel in den Reaktor. Dafür wurde das Kraft-Messgerät PCE-DFG-N Serie in Kombination mit dem PCE-FTS50 Teststand eingesetzt. Über einen Flachadapter, welcher manuell durch ein Handrad in Bewegung gebracht wurde, wird Druck ausgeübt. Perowskite der Partikelgrößen 2,8 mm>x>2,24 mm, 2,24 mm>x>1,6 mm und 1,6 mm>x>1,25 mm wurden infolge von Druckbeanspruchung aufgebrochen und die dazu erforderliche Kraft gemessen. Für jedes Perowskit mit unterschiedlicher Größe wurden die Experimente 30 bis 50 mal wiederholt.

### 3.3.5 TGA

Im Rahmen der Thesis wurde mit Hilfe von thermogravimetrischer Analyse die thermochemische Stabilität der Luftzersetzungsmaterialien infolge mehrerer Zyklen sowie die Kinetik für die Redoxreaktion untersucht. Hierzu wurden die Massenänderungen der verschiedenen Perowskit-Granulate in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen. Des Weiteren erfolgte die Bestimmung der Pyrolysetemperatur des Bindemittels durch die TGA, um das Temperaturprofil des Ofens optimal einzustellen, so dass reine und stabile Granulate entstehen. Für die thermische Analyse wurde das Thermowaagen-System Netzsch STA 449 F3 Jupiter mit einem Siliziumkarbidofen verwendet, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### MCC-Pyrolyse:

Zur Bestimmung der Temperatur, bei der das Bindemittel MCC vollständig thermisch zersetzt wird, wurde eine Pyrolyse-Messung durchgeführt. Hierfür wurde mit einer Heizrate von 10°C/min und einem Gasfluss von 1 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (100 ml/min) auf 600°C aufgeheizt. Zusätzlich gab es einen konstanten Gasstrom von Argon (20 ml/min), welches als Schutzgas des Wägesystems dient. Die verwendete Probenmasse von MCC betrug 8,11 mg.

#### Zyklus-Stabilitätstest:

Es wurde die thermische Stabilität der Materialien SrFeO<sub>3-δ</sub>, CaMnO<sub>3-δ</sub> und Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> infolge mehrerer Redoxzyklen untersucht. Hierfür wurde bei den Messungen von SrFeO<sub>3-δ</sub>, und CaMnO<sub>3-δ</sub>, ein Schutzgas von 20 ml/min Argon eingesetzt. Bei der synthetischen Luft handelt es sich um ein kohlenwasserstoff- und CO<sub>2</sub>-freies Gemisch, dessen Bestandteile sich aus Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 20:80 Vol% zusammensetzt. Die Heiz- und Kühlrate betragen jeweils 20 °C/min. Die Proben wurden unter einem konstanten Fluss von 1 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> und Ar (220 ml/min) auf die

Reduktionstemperatur von 900°C gebracht. Hierbei wurde für die Reduktion eine Dauer von 15 min eingestellt. Anschließend wurde das System mit einem Gasfluss von 40 ml/min Ar auf die Oxidationstemperatur von 700°C abgekühlt, bei der anschließend die Perowskit-Probe unter einen Gasfluss von 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> und Ar (220 ml/min) für 20 min oxidiert wurde. Zur Bestimmung der thermischen Stabilität von Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> infolge mehrerer Zyklen wurde die Thermowaage Netzsch STA 409 CD verwendet. Für die Analyse wurden die Gase Argon und synthetische Luft vermischt.

Für die Oxidation wurde ein totaler Gasfluss von 5% O<sub>2</sub> (100 ml/min) und für die Reduktion 1% O<sub>2</sub> mit 200 ml/min eingestellt. In den meisten Fällen wird eine Drift beobachtet, die durch die Verwendung der Gleichgewichtswerte vom Anfangs-, Endpunkt und dem Wert des Zwischenschrittes bei T=600°C und pO<sub>2</sub>=0,2 bar, als Referenzpunkt mit der Programmiersprache Python durch Drift-Subtraktion korrigiert wird. Für die Analyse wurden Proben mit einer Menge von 200 bis 280 mg verwendet.

#### Kinetik-Test:

Für die kinetische Analyse wurde eine Netzsch STA 409 CD-Thermowaage verwendet, in der die Gase O<sub>2</sub>, Ar und synthetische Luft vermischt wurden. Bei der Oxidation wurde ein totaler Gasfluss von 100 ml/min und bei der Reduktion von 200 ml/min verwendet. Zur Untersuchung der Kinetik der Redoxreaktion wurden die Perowskite zunächst unter einem konstanten Fluss von 1% O<sub>2</sub> in Ar bei 900°C reduziert. Anschließend wurden die Proben unter reiner Ar-Atmosphäre, um eine Reoxidation während dieses Schritts zu verhindern, auf die gewünschte Oxidationstemperaturen im Bereich (T = 200°C – 400°C) abgekühlt. Es wurde eine feste Zeit vorgegeben, bei dem sich das System bei der gewünschten Oxidationstemperatur stabilisiert. Anschließend wurde für die Oxidation ein reiner Sauerstoffstrom (100 % O<sub>2</sub>) zugeführt. Im Anschluss

eines vollständigen Redox-Zyklus wurden die Perowskite unter 20 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> als Referenzzustand für eine Driftkorrektur auf 600°C erhitzt. Für die Untersuchung der Reduktionskinetik wurden die Proben unter 100 % Sauerstoffzufuhr auf Temperaturen im Bereich 600°C und 900°C erhitzt. Nach Stabilisierung der gewünschten Temperatur, wurde der Gasstrom auf 1 % O<sub>2</sub> in Ar umgestellt, wodurch eine isotherme Reduktion eingeleitet wurde.

Bei der Analyse der Oxidations- und Reduktionsverhalten wird für die Driftkorrektur eine lineare Gerade durch die vollständig oxidierten Gleichgewichtspositionen bei 600°C von den gemessenen TGA Daten subtrahiert. Für diese Messungen wurden Proben mit einer Menge von 197 mg bis 203 mg und einem Partikeldurchmesser von 1,25 - 1,6 mm verwendet.

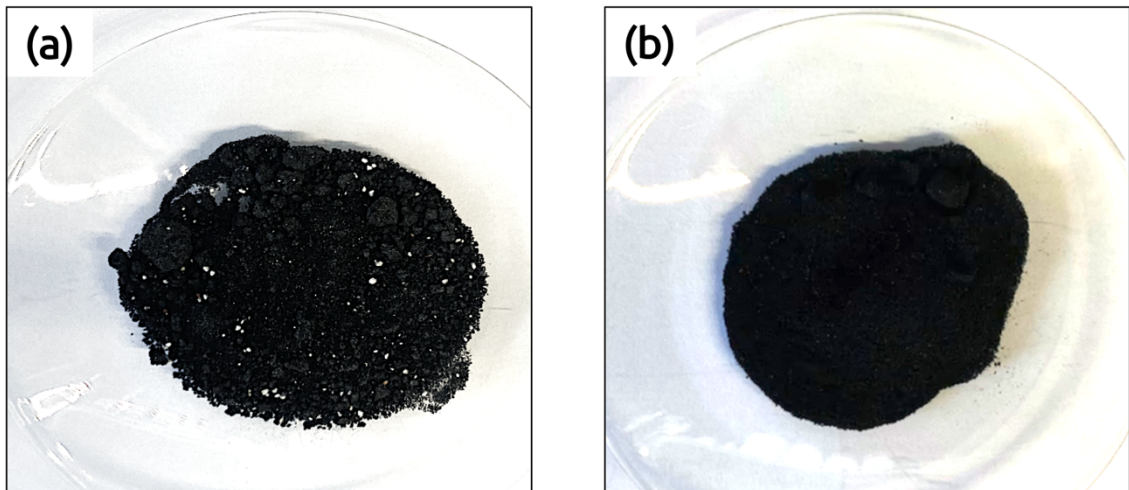
## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die Resultate der Perowskit-Synthese dargestellt, dessen Phasenreinheit mittels XRD analysiert wurde. Der darauf aufbauende Teil widmet sich dem Granulierverfahren. Hier werden die Granulate Abhängigkeit von den Granulatparametern beschrieben und diskutiert. Anschließend wird die Partikelgrößenverteilungen aufgeführt, die mit einer Siebanalyse bestimmt wurde. Danach wird ein kurzer Überblick über die Festigkeit der Granulate sowie deren Oberfläche gegeben. Abschließend wird das Verhalten der Granulate während der Redoxreaktionen anhand der TGA beschrieben.

### 4.1 Herstellung von Perowskit-Pulver

Im Zuge des SESAM-Projekts sollten etwa neun Kilogramm Redoxpartikel für die Pilotenanlage produziert werden. Zu diesem Zweck sollten  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  sowie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x=0,1, 0,2, 0,3$  und  $0,4$ ) Perowskite in großen Mengen als Pulver hergestellt werden, um anschließend Partikel zu granulieren.

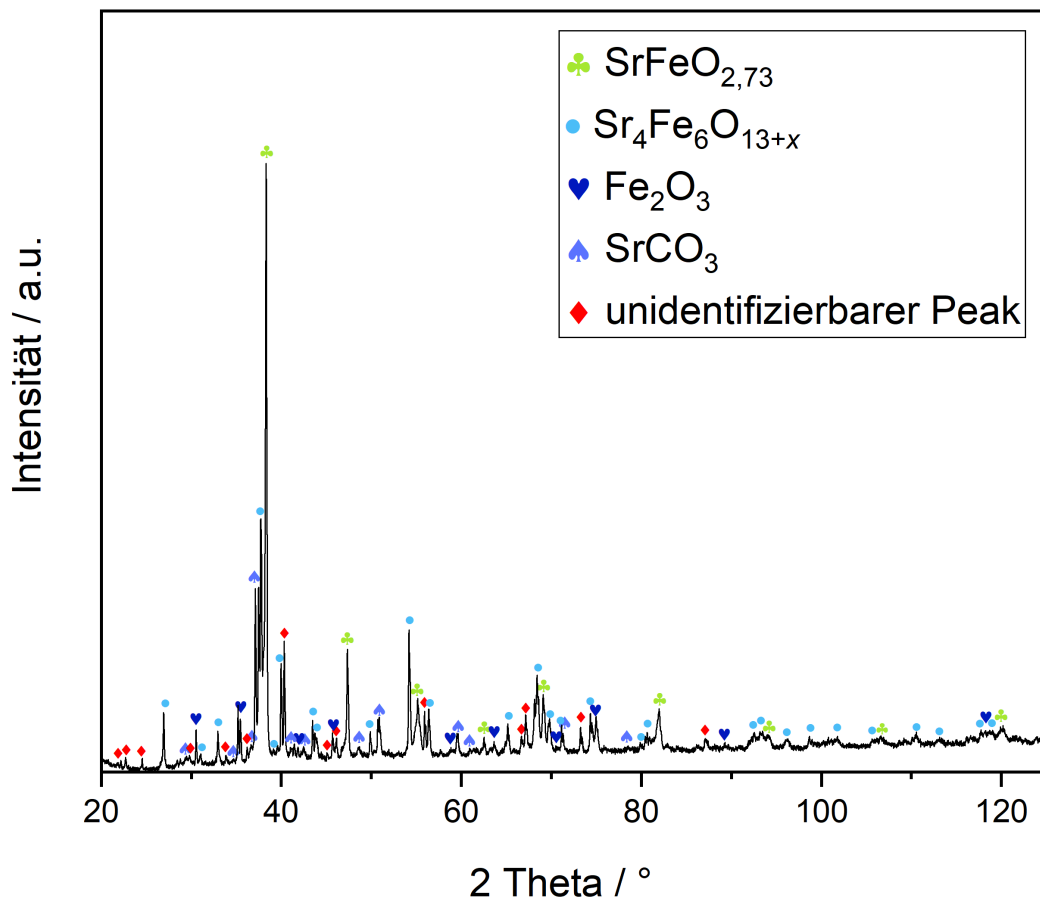
Zur Herstellung von Perowskit-Pulver wurden zwei Syntheseverfahren für eine Scale-Up Produktion erforscht. Hierfür wurden über die Festkörpersynthese und Dispersionsynthese jeweils 700g  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  hergestellt und untersucht. Bei der Festkörpersynthese wurde beobachtet, dass das Endprodukt  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  nach dem Sintern weiße Pulverpartikel enthält, was auf eine sichtbare Inhomogenität hindeutete (siehe Abb. 5). Im Vergleich zeigt das  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Pulver, welches über die Dispersionsynthese hergestellt wurde, keine Inhomogenität auf. Dies deutet auf eine höhere Homogenität sowie Phasenreinheit hin.



**Abb. 5:**  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Perowskit hergestellt a) über die Festkörpersynthese und b) über die Dispersionssynthese. Links weist das Pulver weiße Festkörper auf, während rechts ein homogenes Pulver erzielt wurde.

Zur Verifizierung einer erfolgreichen Synthese wurden die Phasenanalysen der hergestellten Perowskite mittels XRD durchgeführt. Abbildung 6 zeigt, dass das Diffraktogramm des  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Perowskits, welches mittels Festkörpersynthese hergestellt wurde, keine Phasenreinheit gewährt. Das Röntgenbeugungsmuster zeichnet sich durch viele Nebenphasen aus, die auf nicht identifizierbare Peaks,  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-x}$  sowie auf die Ausgangsstoffe  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{F}_2\text{O}_3$  zurückzuführen sind. Daraus lässt sich schließen, dass der Mischeffekt und somit die Homogenisierung der Feststoffe in großen Mengen ( $\sim 700\text{g}$ ) mittels Mörser im vorliegenden Fall nicht effektiv genug war.





**Abb. 6:** Diffraktogramm des  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Perowskites, welches über die Festkörpersynthese hergestellt wurde.

Mit der Dispersionssynthese hingegen konnten Perowskite mit einer hohen Phasenreinheit gewonnen werden, welches Abbildung 7 darstellt. Die Peaks sind der tetragonalen Phase des nicht-stöchiometrischen  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  zugeordnet. Die verfeinerten Gitterparameter der Probe betragen für  $a = b = 10,934$  und  $c = 7,705 \text{ \AA}$  [33]. Untersuchungen von Takeda et. al. [34] zeigen, dass bei Temperaturen unterhalb von ca.  $300^\circ\text{C}$  sich vier  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Phasen mit unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie bilden. Im idealen stöchiometrischen Fall indiziert das  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  die sauerstoffreiche kubische Struktur ( $\delta=0-0,08$ ) [35]. Im suboptimalen Fall treten sauerstoffarme Phasen auf, die defektgeordnet sind. Zu diesen zählen die durch Sauerstofflücken geordnete tetragonale ( $\delta=0,125-0,17$ ), orthorhombische ( $\delta=0,25-0,32$ ) und Brownmillerit- ( $\delta=0,5$ ) Phase [36, 37].

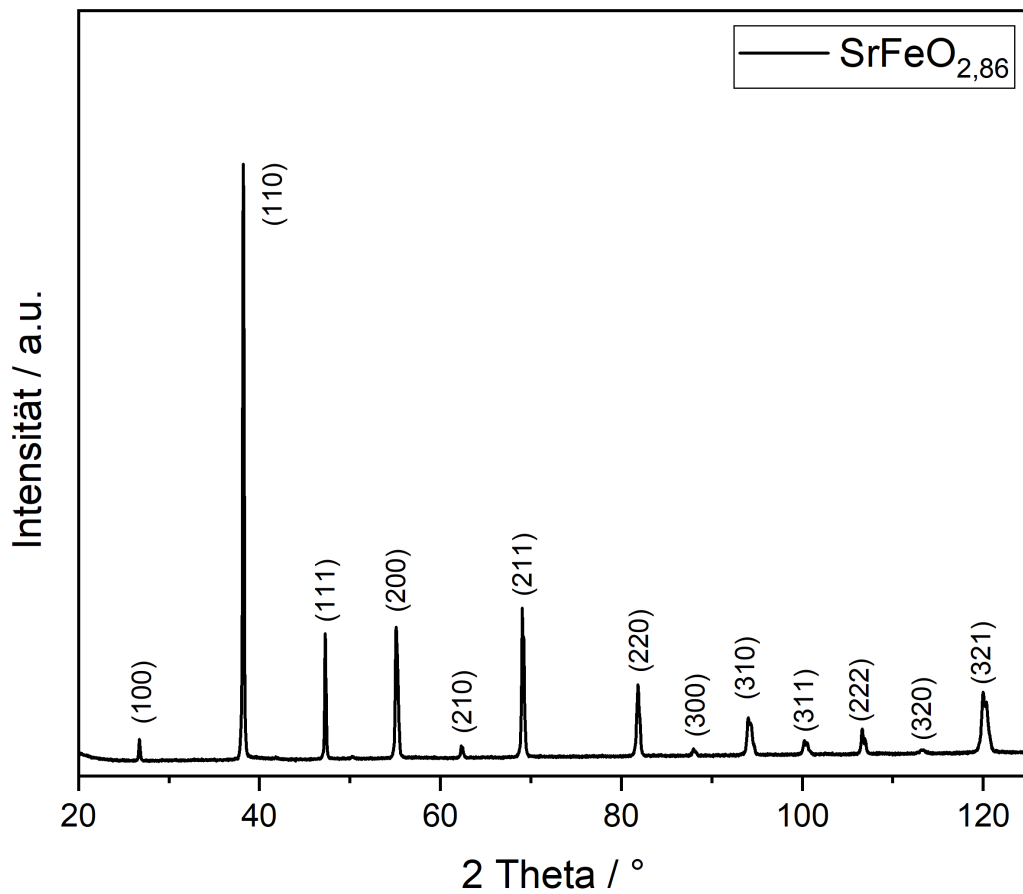
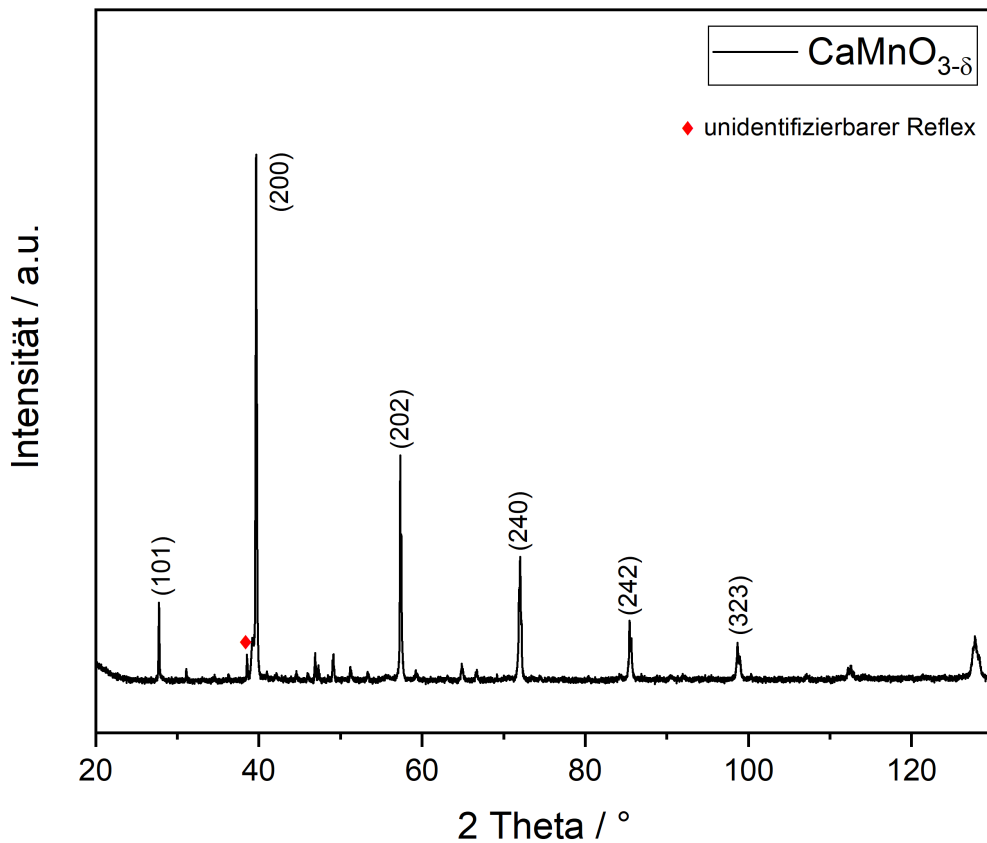


Abb. 7: Diffraktogramm von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  mit  $\delta = 0,14$  nach erfolgreicher Synthese.

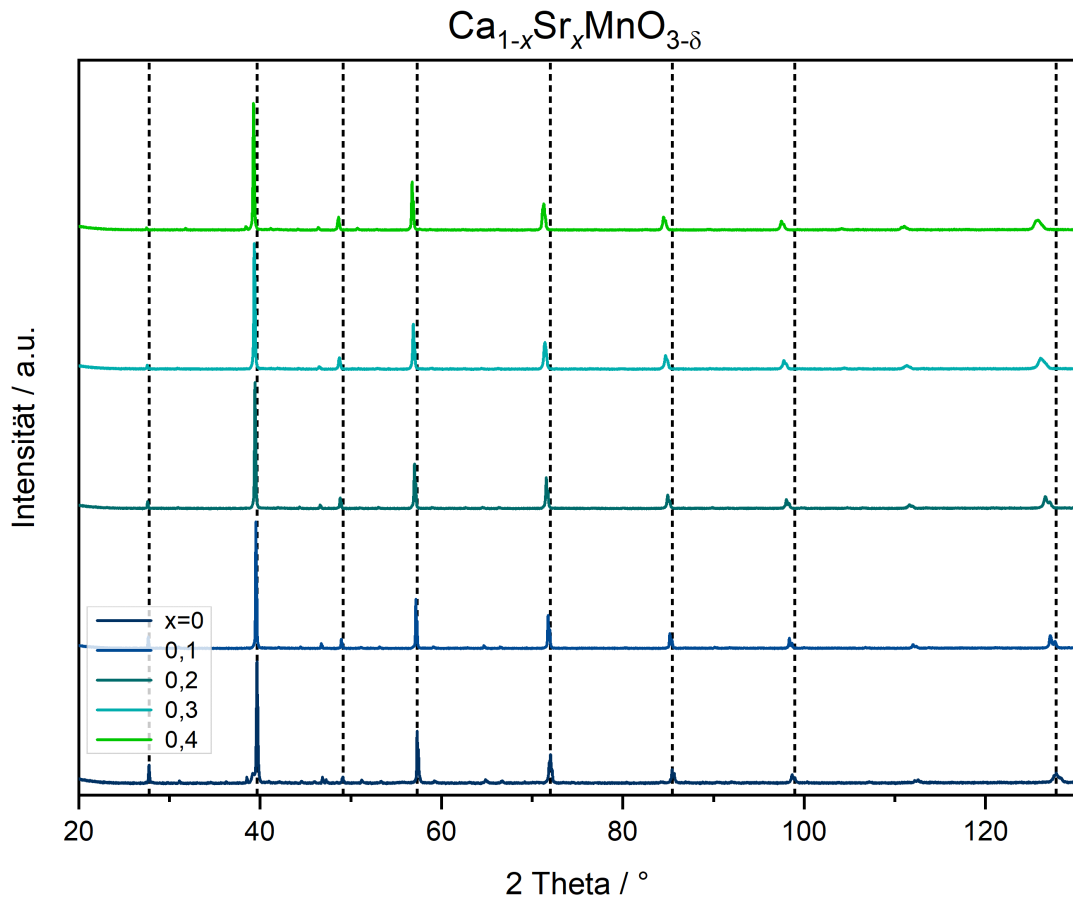
In Anbetracht, dass durch die Dispersionssynthese 700g Produktionscharge von phasenreinen  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Pulvern erzielt werden konnten, wurden mit dieser Methode die Perowskite  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  produziert.

Abbildung 8 zeigt das Diffraktogramm von  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ . Erwartungsgemäß weist das  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  mit den Gitterparametern  $a = 5,269$ ,  $b = 5,281$  und  $c = 7,458$  Å eine orthorhombische Struktur auf [38, 39].



**Abb. 8:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  nach erfolgreicher Synthese, die rote Raute weist auf einen nicht identifizierbaren Reflex. Die Reflexe bei  $47^\circ$  und  $49^\circ$  sind mit (112) und (022), bei  $112^\circ$  mit (400) und bei  $125^\circ$  mit (422) charakterisiert.

Aus dem Diffraktogramm der dotierten  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  Perowskite (Abbildung 9) geht hervor, dass mit steigender Strontium-Dotierung eine Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren 2 Theta Werten erfolgen [40]. Die Verschiebung der Reflexe deutet auf eine Gitterausdehnung infolge des Einfügens von Strontium in das Ca-Kristallgitter hin. Dabei weist das Strontium einen größeren Ionenradius als Calcium auf [41]. Die abnehmende Intensität der kleineren Reflexe mit zunehmendem Strontium-Gehalt könnte auf eine geringere Verzerrung der idealen kubischen Struktur hinweisen [42].



**Abb. 9:** Röntgendiffraktogramm von Sr-dotiertem  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  mit verschiedenen Dotierungsgraden, die durch x bezeichnet sind. Die vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe.

Letztlich konnte das  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  sowie die mit Strontium dotierten  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  - Perowskite über das Dispersionverfahren mit einer hohen Phasenreinheit hergestellt werden. Beide Diffraktogramme zeigten keine Nebenphasen.

## 4.2 Herstellung von Granulaten

Beginnend mit den Einflüssen der Syntheseparameter auf Granulatgrößenverteilungen wird in diesem Abschnitt ein Granulationsverfahren ausgearbeitet. Dies ermöglicht die Reproduktion einheitlicher Partikel im gewünschten Größenbereich. Im weiteren Verlauf wird die Korngröße dieser Partikel und die erzielte Menge je Größenfraktion mittels Siebanalyse bestimmt. Abschließend wird die Morphologie sowie die mechanische Festigkeit der Perowskit-Granulate untersucht und beschrieben.

### 4.2.1 Einflussfaktoren auf Granulatgrößenverteilung

Die Korngröße der hergestellten Granulate ist von unterschiedlichen Parametern abhängig. Zu diesen Parametern zählt das Massenverhältnis der Ausgangsstoffe, die Menge an Granulierflüssigkeit, die Granulierzeit, die Mischerdrehzahl sowie die Rührwerkschnelligkeit. In diesem Zusammenhang wurde die Partikelgröße in Abhängigkeit der genannten Einflüsse untersucht. Hierfür wurden  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Granulate mit unterschiedlichen Syntheseparametern hergestellt. Die Parameter mit der die gewünschten Korngrößen erzielt werden konnten, sollen im weiteren Verlauf des Projekts für die Scale-up Produktion verwendet werden.

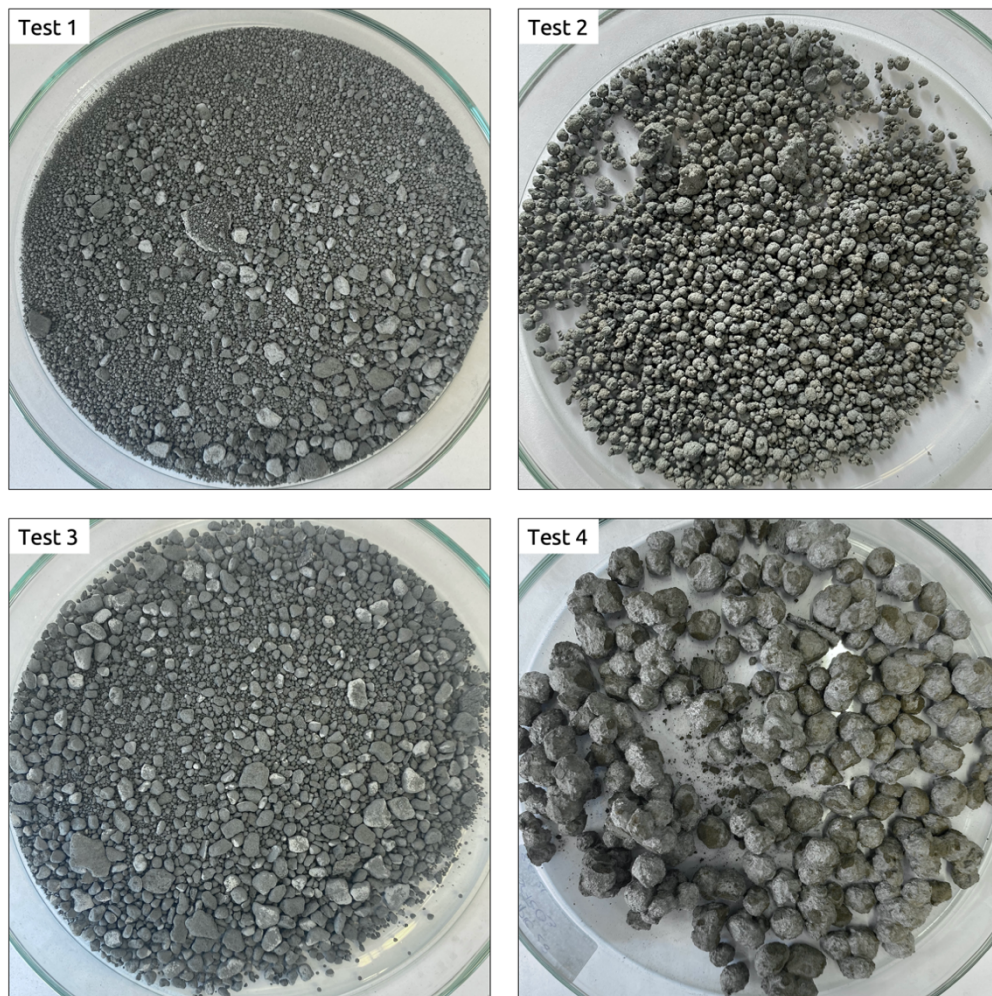
Während der Feuchtgranulation ist die Kohäsionskraft häufig nicht ausreichend, um eine mechanische Stabilität der Granulate zu gewährleisten [21]. Daher werden Bindemittel verwendet, die durch Zunahme der interpartikulären Bindungen einen schnelleren Granulataufbau ermöglichen [21]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Bindemittel Mikrokristalline Cellulose aufgrund ihrer breiten Kompatibilität eingesetzt [43].

Zur Untersuchung des Bindemiteleinflusses wurde mit unterschiedlicher MCC-Menge granuliert, das aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist.

Tab. 3: Syntheseparameter für Test 1 bis Test 4

	SrFeO <sub>3-δ</sub>	MCC	dest. H <sub>2</sub> O	Mischer- drehzahl	Rührwerk- geschwindigkeit	Granulier- zeit
Test 1	100 g	20 g	55 g	800 rpm	langsam	40 min
Test 2	100 g	30 g	55 g	800 rpm	langsam	40 min
Test 3	100 g	40 g	55 g	800 rpm	langsam	40 min
Test 4	100 g	40 g	65 g	800 rpm	langsam	40 min

Die mit den Testparametern 1 - 4 hergestellten Granulate sind in der nachstehenden Abbildung dargestellt.



**Abb. 10:** Einfluss der MCC-Menge auf die Granulatbildung.

Test 1: Zeigt viele kleine Partikel sowie einige größere Partikel mit unregelmäßiger Form.

Test 2: Zeigt runde und einheitlich Granulate, wobei vereinzelt grobe Agglomerate auftreten.

Test 3: Zeigt viele größere uneinheitliche Partikel.

Test 4: Zeigt sehr grobe Partikel.

Erwartungsgemäß kann durch die Zunahme der Bindemittelmenge größere Granulatpartikel und eine höhere Festigkeit des Granulates erzielt werden [21]. Ein wesentlicher Aspekt, der dabei zu beachten ist, ist die Granulatform. Die durch Bindemittelerhöhung erzielten größeren Granulate weisen eine irreguläre Form auf, die im Vergleich zu sphärischen Granulatpartikeln schlechter fließen [21]. Es konnte festgestellt werden, dass die Korngrößenänderung durch Zunahme des Bindemittels gering ausgeprägt war. Entscheidend für das Erzielen größerer Granulate ist dabei die Erhöhung der Flüssigkeitssättigung, die durch die Wassermengenzunahme erfolgt.

Hierzu wurden weitere Experimente durchgeführt, bei dem die Wassermenge variiert wurde.

Tab. 4: Syntheseparameter für Test 5 bis Test 7

	SrFeO <sub>3-δ</sub>	MCC	dest. H <sub>2</sub> O	Mischerdrehzahl	Rührwerkgeschwindigkeit	Granulierzeit
Test 5	100 g	30 g	65 g	800 rpm	langsam	40 min
Test 6	100 g	30 g	55 g schnelle Zugabe	800 rpm	langsam	40 min
Test 7	100 g	30 g	55 g langsame Zugabe	800 rpm	langsam	40 min

In Abbildung 11 werden die mit den Testparametern 5 – 7 erzielten Granulate präsentiert.



**Abb. 11:** Einfluss der Wassermenge auf die Granulatbildung. Zu erkennen ist, dass sich die Granulate mit zunehmender Wassermenge vergrößern.

Test 5: Zeigt die erzielte Korngröße mit 67 g H<sub>2</sub>O.

Test 6: Zeigt die erzielte Korngröße 57 g H<sub>2</sub>O, welches schnell hinzugegeben wurde.

Test 7: Zeigt die erzielte Korngröße 57 g H<sub>2</sub>O, welches langsam hinzugegeben wurde.

Es wurde beobachtet, dass bei einem festgelegten Feststoffverhältnis durch die Erhöhung der Wassermenge größere Partikel erzeugt werden.



Wie aus Gleichung 3 ersichtlich ist, führt eine Zunahme des Flüssigkeitsanteils zu einer erhöhten Sättigung. Diese wiederum steht in reziproker Proportionalität zur Porosität [24].

$S = \frac{H \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s}{\varepsilon}$	(3)
--	-----

Auch die Zugabegeschwindigkeit, sowie der Zeitpunkt der Flüssigkeitszugabe ist ausschlaggebend für die Korngröße. Die Granuliersversuche haben gezeigt, dass ein langsames Zutropfen der Flüssigkeit in kleinen Teilmengen weniger Klumpen hervorbringen als beim Zuschütten in einem Zug. Aus diesem Grund wurde die Pulvermischung schrittweise mit Flüssigkeit zugesetzt. Der größte Anteil der zugegebenen Menge erfolgte zu Beginn, als die Ausgangsstoffe im trockenen Zustand waren. Ab einem bestimmten Sättigungsgrad wurde nur noch wenig Flüssigkeit zugegeben, da ab diesem Zeitpunkt eine hohe Flüssigkeitszugabe relativ schnell grobe Partikelklumpen oder Granulate in Form von Brombeerstrukturen [44] hervorbringen würde.

Neben den Mengenverhältnissen der Granuliersubstanzen hängt das Granulierergebnis von der Verweilzeit, Mischerdrehzahl sowie der Rührwerkgeschwindigkeit ab.

In Tabelle 5 werden die unterschiedlich eingestellten Betriebsparameter aufgeführt, dabei werden die Einflüsse auf die Partikelgröße in Abbildung 12 dargestellt.

Tab. 5: Syntheseparameter für Test 8 bis Test 10

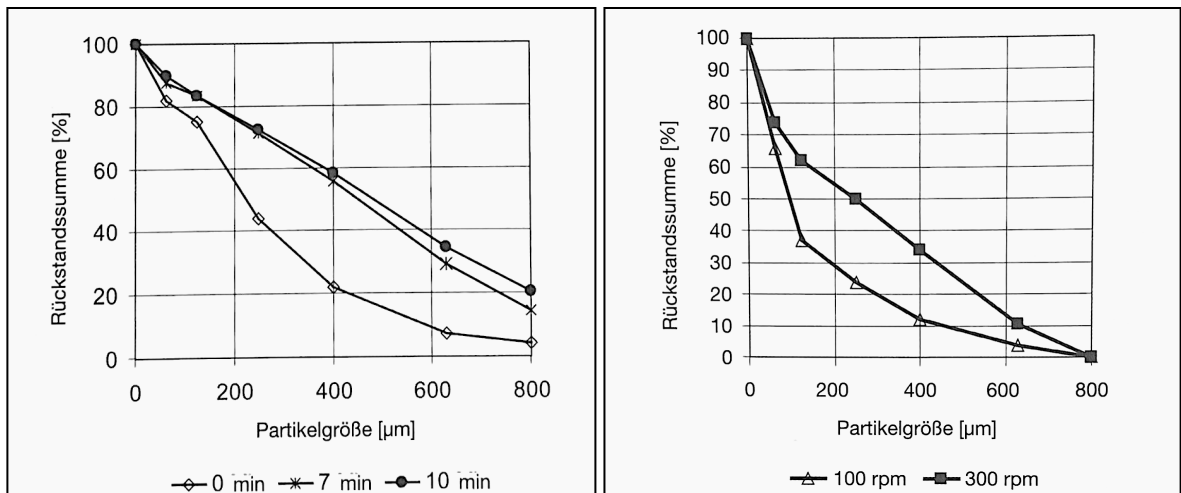
	SrFeO <sub>3-δ</sub>	MCC	dest. H <sub>2</sub> O	Mischerdrehzahl	Rührwerkgeschwindigkeit	Granulierzzeit
Test 8	100 g	30 g	55 g	600 rpm	langsam	40 min
Test 9	100 g	30 g	55 g	1000 rpm	langsam	40 min
Test 10	100 g	30 g	55 g	800 rpm	langsam	50 min



**Abb. 12:** Einfluss der Betriebsparameter auf die Granulatbildung.  
 Test 8: Zeigt einheitliche grobe Partikel (>3 mm) infolge einer niedrigen Drehzahl.  
 Test 9: Zeigt Partikel mit einer uneinheitlichen Größenverteilung infolge hoher Drehzahl.  
 Test 10: Zeigt klumpenartige Partikel aufgrund einer langen Granulierzzeit.

Die Analysen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass mit steigender Dauer und Mischerdrehzahl die Partikelgröße bei festgelegter Pulver- und Flüssigkeitsparameter zunimmt. Demgegenüber führt eine höhere Werkzeuggeschwindigkeit in der Granulierphase zu feineren Granulaten [45]. Diese These wurden durch die folgenden Grafiken von Serno et al. bekräftigt [21]. Die linke Grafik in Abbildung 13 zeigt drei Granulationen, bei denen die Granulierflüssigkeit zunächst über 22 min hinzugegeben und anschließend für 0 min, 7 min und 10 min granuliert wurde. Aus den dargestellten Rückstandssummenkurven der Partikelgrößenverteilung ist zu erkennen, dass die Partikelgröße während den ersten 7 Minuten deutlich zunimmt und mit zunehmender Zeit weiterhin steigt. Darüber hinaus zeigt die rechte Grafik in

Abbildung 13, dass eine höhere Mischerdrehzahl ebenfalls zu größeren Granulaten führt. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse konvergent zu den Resultaten der Thesis sind.



**Abb. 13:** Einfluss der Granuliertzeit (links) und der Drehzahl des Rührers (rechts) auf Partikelgrößenverteilung der Granulate, entnommen [21].

Für eine großtechnische Produktion von einheitlichen Partikeln im Größenbereich 1,25 mm bis 2,8 mm, wurde eine Rezeptur konzipiert, um unter gleichbleibenden Bedingungen Granulate mit möglichst identischer Partikelverteilung zu erzielen. Unter Beachtung der bisherigen Granulatergebnisse infolge der genannten Parametereinflüsse, wurde ein Verfahren zur Herstellung der gewünschten  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Redoxpartikel im Größenbereich 1,25 mm bis etwa 2,8 mm ausgearbeitet. Angesichts dessen, dass die Granulierflüssigkeit im Wesentlichen die Korngröße beeinflusst, wurde für die Produktion von  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - und  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ -Granulaten die Flüssigkeitsmenge variiert, bis in diesem Fall auch die gewünschte Partikelgröße erreicht wurde.

Die Stoffmengen und Betriebsparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen. Hierbei ist anzumerken, dass sich der Flüssigkeitsanteil je nach Primärkorngrößenverteilung des Pulvers unterscheiden kann. Die

hergestellten und zermahlten Perowskite zeigten eine Feinheit von ca. 0,1 – 0,5 mm auf.

Tab. 6: Masse der verwendeten Ausgangsstoffe für die Granulierung

	Perowskit	MCC	dest. H <sub>2</sub> O	Mischer- drehzahl	Rührwerk- geschwin- digkeit	Granulier- zeit
SrFeO <sub>3-δ</sub>	100,0 g	30,0 g	~ 55,5 g	800 rpm	langsam	40 min
CaMnO <sub>3-δ</sub>	100,0 g	30,0 g	~ 80,0 g	800 rpm	langsam	40 min
Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	100,0 g	30,0 g	~ 75,0 g	800 rpm	langsam	40 min

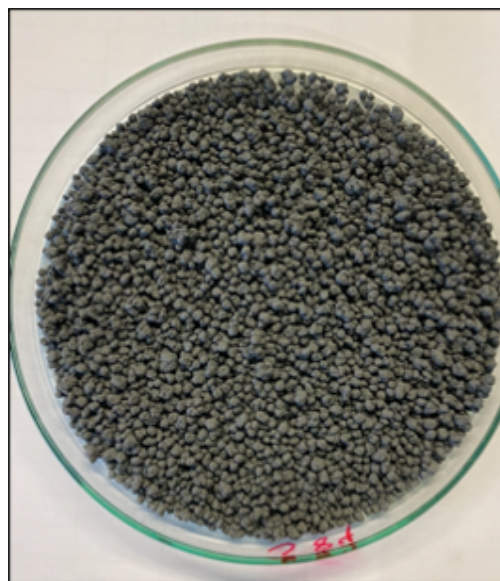


Abb. 14: Erzielte Partikelgröße durch die entworfenen Granulationverfahren.

Abbildung 14 zeigt die mit der konzipierten Rezeptur hergestellten Partikel. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Feuchtgranulate getrocknet und abschließend gesintert.

#### 4.2.2 Ermittlung der Partikelgrößenverteilung

Vor dem Sintern wurden die getrockneten Granulate durch die Siebanalyse nach Korngröße klassiert und die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

Hierfür wurden vier SrFeO<sub>3-δ</sub>-Granulatchargen verwendet, die unter gleichen Bedingungen mit der konzipierten Rezeptur hergestellt wurden (siehe Anhang A). Mit einer Granulationsausbeute von ca. 96 % wurden etwa 125 g Granulat pro Charge gesiebt.

Die klassierten Granulatmengen vor dem Sintern sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

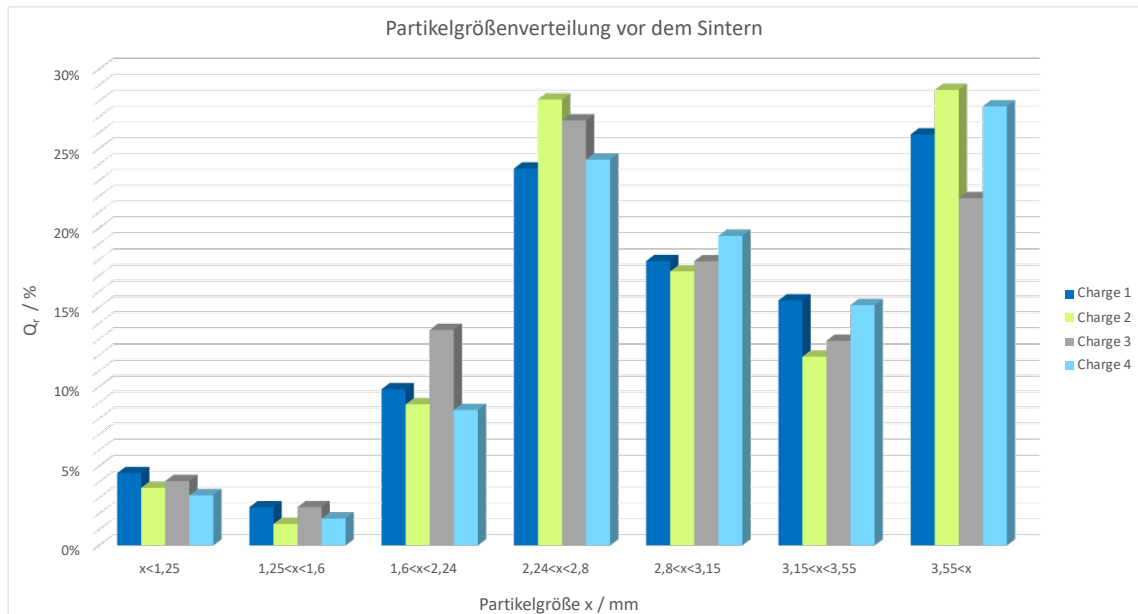
Tab. 7: Menge der klassierten Granulate nach Größenfraktion

x / mm	Masse der ungesinterten SrFeO <sub>3-δ</sub> -Granulate / g						
	<1,25	1,25-1,6	1,6-2,24	2,24-2,8	2,8-3,15	3,15-3,55	>3,55
<b>Probe 1</b>	5,78	3,05	12,50	30,15	22,75	19,60	32,88
<b>Probe 2</b>	4,54	1,69	11,14	35,21	21,64	14,90	35,96
<b>Probe 3</b>	5,05	3,01	16,93	33,40	22,33	16,08	27,28
<b>Probe 4</b>	3,96	2,12	10,70	30,47	24,44	18,98	34,68

Die erzielte Ausbeute pro Größenfraktion, lässt sich durch die Verteilungssumme  $Q_r$ , auch Durchgang  $D$  genannt, darstellen. Dies gibt den Mengenanteil der Partikel  $m_i$  an, die kleiner oder gleich einer bestimmten Partikelgröße ist [46].

$$D \equiv Q_r = \frac{\text{Teilmenge mit } x \leq x_i}{\text{Gesamtmenge}} = \frac{\sum_{x_{min}}^{x_i} m_i}{m_{ges}} \quad (4)$$

Die erzielte Partikelgrößenverteilung vor dem Sintern der vier  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Chargen ist in Abbildung 15 zu sehen.

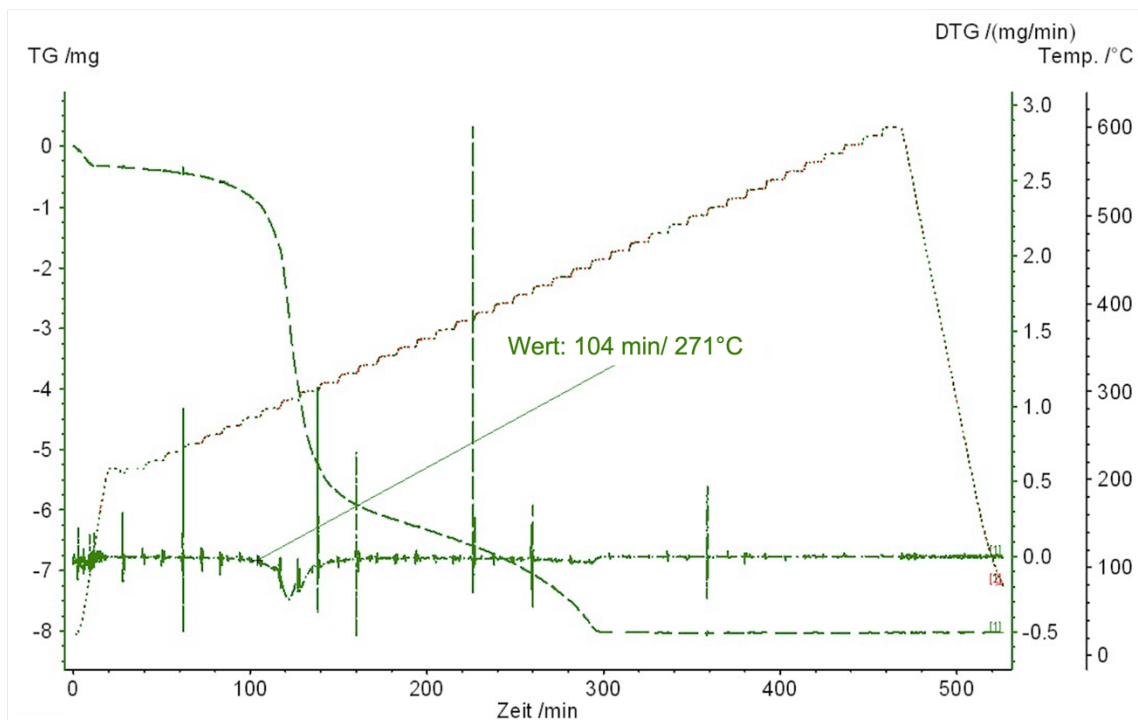


**Abb. 15:** Erzielte Korngröße von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Granulaten vor dem Sintern.

Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass die vier Proben eine ähnliche Partikelverteilung aufweisen. Die Normalverteilung der Primärpartikel zeigt, dass die höchste Ausbeute bei allen Proben bei einer Korngröße zwischen 2,24 mm – 2,28 mm erzielt wurde, wohingegen alle Proben mit einer Korngröße von 1,25 mm – 1,6 mm die geringste Ausbeute aufzeigen. Die hohe Ausbeute der Granulate die größer als 3,55 mm sind, ist auf die Agglomeration der Primärpartikel zurückzuführen. Durch die ähnliche Partikelverteilung konnte die Reproduzierbarkeit des Granulationsverfahrens bewiesen werden.

Da im Rahmen des Projekts reine und stabile Endmaterialien für die Luftzersetzung erwünscht sind, wurden die Granulate abschließend gesintert. Hierfür wurde ein Temperaturprogramm aus drei Heizschritten gewählt (siehe Kapitel 3.2.2). Durch das Temperaturprofil konnte zum einen die MCC-Pyrolyse und zum anderen die Granulatstabilität erreicht werden. Da die Granulate während der Redoxreaktionen hohen Temperaturen (700 °C – 900 °C)

ausgesetzt sind, muss das MCC vorab thermisch pyrolysiert werden. Im Fall, dass die Granulate keiner Sinterung ausgesetzt wären, müssen die Nebenprodukte, die bei der Verbrennung von MCC entstehen, abgetrennt werden, welches einen enormen Aufwand abverlangt. Darüber hinaus würde die Pyrolyse des Bindemittels aufgrund dessen Zersetzungsgrad während des thermochemischen Redoxprozesses stattfinden. Da die Redoxtemperatur nicht hoch genug ist, könnten die Granulate nach der Pyrolyse nicht ausreichend sintern. Folglich würden sie zu Pulver zerfallen und die Anlage könnte nur einmal betrieben werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Probe während des Sinterprozesses 2 Stunden lang bei 500 °C pyrolysiert, um die vollständige Zersetzung des MCC-Gehalts zu gewährleisten. Während die pyrolytische Zersetzung des Bindemittels in den ersten Heizschritten erfolgt ist (Abbildung 16), sorgte der letzte Heizschritt für die Stabilität der Granulate.



**Abb. 16:** Massenänderungsverlauf des Bindemittels MCC infolge der Pyrolyse. Die Pyrolyse erfolgt zwischen einer Temperatur von 271°C und 450°C, die durch die Abnahme der Masse gekennzeichnet ist. Der konstante Massenänderungsverlauf ab 450°C weist daraufhin, dass das Bindemittel vollständig zersetzt ist.

Weitere Sinter-Experimente zeigten, dass Granulate unter 1300°C und die unter 24 Stunden gesintert wurden, durch die hohe Instabilität auseinanderfallen. Wie aus der Literatur hervorgeht, kann mit einer Temperatur von 1300°C [47] eine ausreichende Festigkeit der Granulate erreicht werden. Durch die hohe Temperatur wurden die Korngrenzen der Perowskit-Partikel weich und verkitten sich zunehmend, was zu einer höheren Stabilität geführt hat.

Durch die Sinterung und der damit verbundenen Bindemittelpyrolyse erlitten die Granulate an Volumenverlust. Daher wurden die Korngröße der Granulate erneut mit dem Siebverfahren analysiert. Die klassierten Granulatmengen der vier  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Charge sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.



Tab. 8: Menge der klassierten Granulate nach Größenfraktion

x / mm	Masse der gesinterten SrFeO <sub>3-δ</sub> -Granulate / g						
	<1,25	1,25-1,6	1,6-2,24	2,24-2,8	2,8-3,15	3,15-3,55	>3,55
<b>Probe 1</b>	21,70	3,41	15,38	23,99	15,38	9,36	6,00
<b>Probe 2</b>	21,19	2,45	20,64	30,66	9,31	5,62	3,62
<b>Probe 3</b>	15,29	4,36	22,66	30,73	9,08	5,40	8,10
<b>Probe 4</b>	27,06	3,45	12,68	33,52	9,99	4,42	3,55

Abbildungen 17 zeigt die erzielte Partikelgrößenverteilung nach dem Sintern der vier SrFeO<sub>3-δ</sub> Chargen.

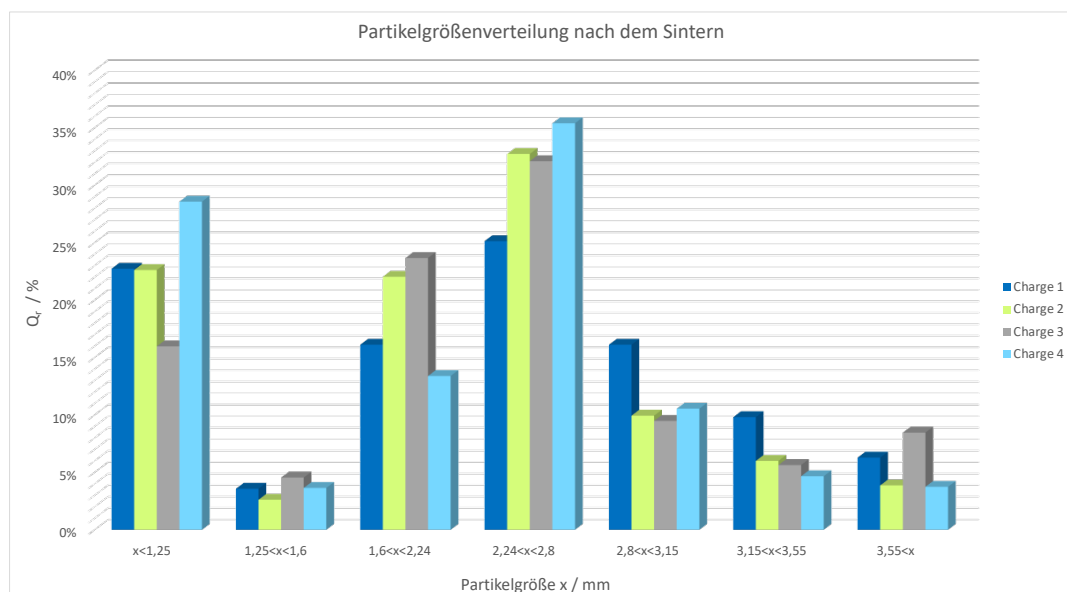


Abb. 17: Erzielte Korngröße von SrFeO<sub>3-δ</sub> Granulaten nach dem Sintern und der Bindemittelpyrolyse.

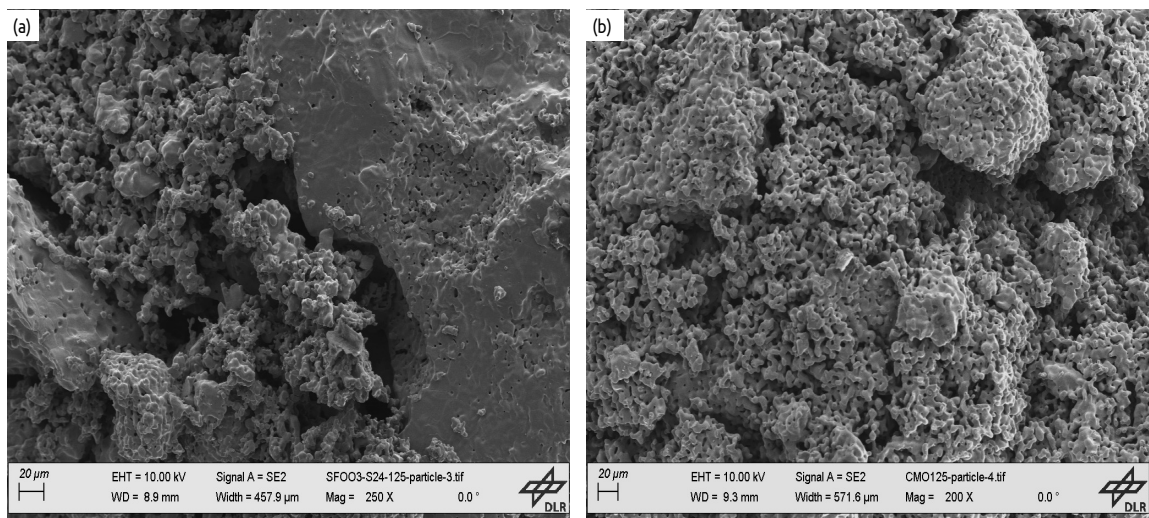
Während des Sinterns unterliegen die Partikel infolge der MCC Pyrolyse einen Volumenverlust von ca. 23 % aus. Aus Abbildung 17 ist ersichtlich, dass bei allen Chargen trotz Volumenabnahme die höchste Ausbeute mit 25,1 % - 35,4 % bei einer Partikelgröße zwischen 2,24 mm und 2,8 mm erzielt wurde, während bei

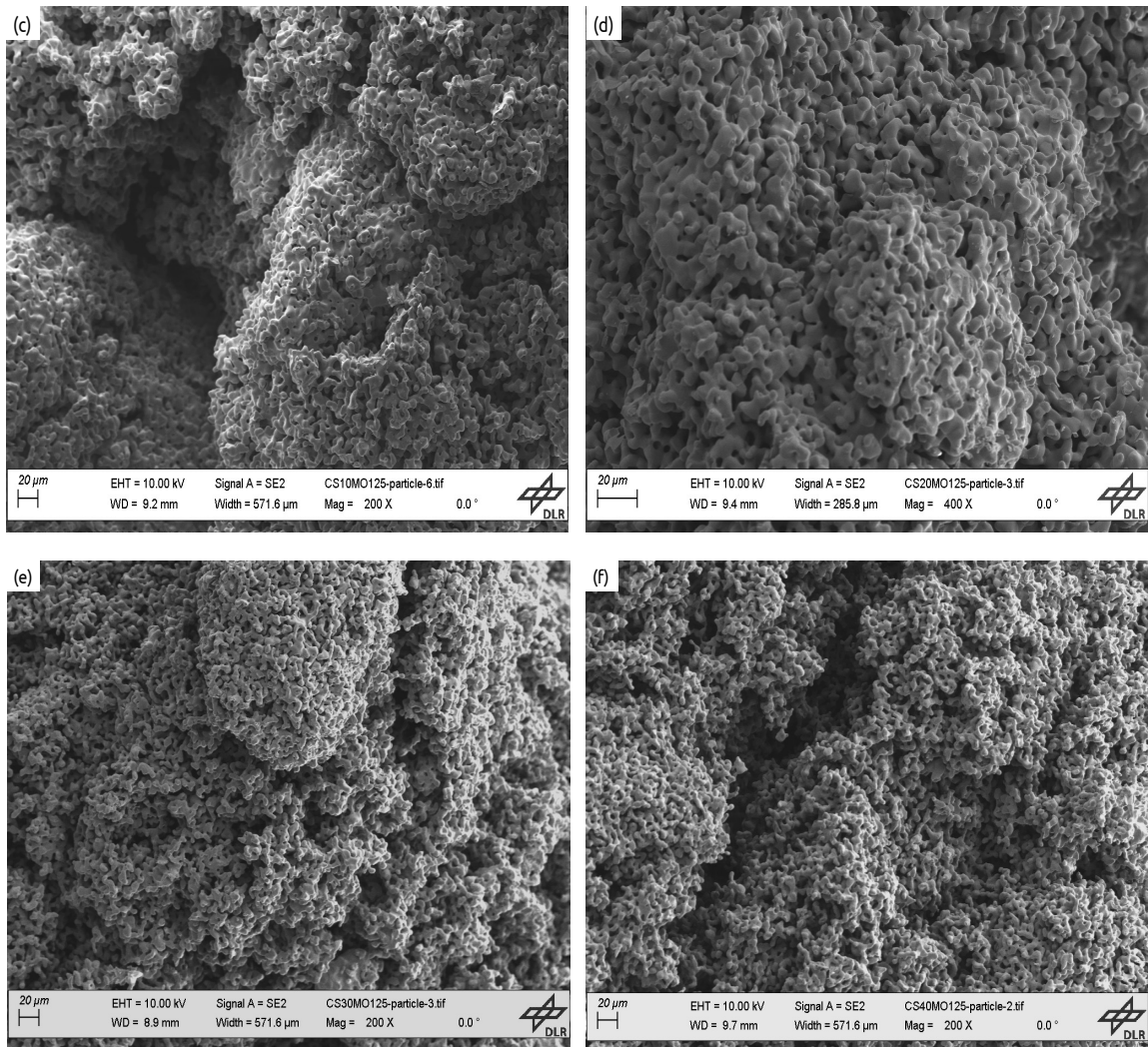
einer Korngrößen von 1,25 mm – 1,6 mm mit 2,5 % - 4,6 % eine sehr geringe Menge erzielt werden konnte. Der hohe Anteil an kleinen Granulaten ( $x < 1,25$  mm) ist auf die Pulverbildung durch den Zerfall der Partikel zurückzuführen. Dennoch konnten mit der entworfenen Rezeptur etwa 53,7 % Partikel im gewünschten Größenbereich hergestellt werden.

Die Partikelgrößeneingrenzung kann allerdings weiterhin optimiert werden. Durch den Einsatz eines Zerhackers können gröbere Partikel, die etwa 20-30 % der Durchgangssumme ausmachen, zerkleinert werden [21]. Die hohe Ausbeute an erhaltenen feinen Partikeln ( $x < 1,25$  mm) kann auf eine geringe Mohshärte des Strontiums hinweisen. Unter Verwendung eines Erdkalimetalls mit höherer Mohshärte, wie Ca, Mg oder Be könnte auch dieser Effekt minimiert werden [48].

### 4.3 Morphologie von Perowskit-Granulaten

Zur Ermittlung der Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Perowskit-Granulate, wurden REM Analysen durchgeführt. In Abbildung 18 sind die REM-Aufnahmen aller in dieser Arbeit hergestellten Perowskiten mit einer Korngröße zwischen 1,25 mm und 1,6 mm dargestellt.





**Abb. 18:** REM Aufnahmen von a)  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , b)  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , c)  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ , d)  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ , e)  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und f)  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

Aus den Grafiken wird ersichtlich, dass  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , sowie die mit Strontium dotierten Materialien  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ) keine deutlichen Unterschiede in der Morphologie aufweisen. Alle fünf Perowskite zeigen eine homogenere Oberfläche mit dendritenartigen, verzweigten und stäbchenförmigen Subkörnern. Demgegenüber zeigt  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Subkörner die eher uneinheitlich, teils abgeflacht und teils ellipsoidförmig sind [49, 50, 32]. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass das  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  eine höhere Porosität aufweist. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche bieten solche Partikel eine größere Angriffsfläche für chemische Reaktionen [32]. Andererseits nimmt die Festigkeit der Granulate infolge hoher Porosität ab, wodurch sie

bereits bei niedriger Krafteinwirkungen zerbrechen kann. Um jedoch qualitative Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit machen zu können, sind an dieser Stelle weitere BET-Messungen notwendig.

#### 4.4 Ermittlung der mechanischen Stabilität

Der nachstehende Abschnitt analysiert die mechanische Stabilität der Granulate. Für den Stabilitätstest wurden die Perowskite mit den für die Pilotenanlage relevanten Größen durch Druckbeanspruchung zum Bruch gebracht und die dafür benötigte Bruchkraft gemessen.

Bei wiederholenden Experimenten weichen die Messwerte  $x_i$  für gewöhnlich voneinander ab, welcher auch als statischer Fehler in der Literatur bekannt ist. Aus diesem Grund wird bei einer Mehrfachmessung mit  $n$ -facher Wiederholung der Messwert als arithmetischer Mittelwert  $\bar{x}$  angegeben. Hierfür gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

Die Streuung der Messwerte, die bei wiederholten Messungen auftreten, kann zur Betrachtung der Genauigkeit der Messung herangezogen werden. Ein Maß für die Streuung ist die Standardabweichung  $s$ , die als Quadratwurzel der mittleren quadratischen Abweichung der Messwerte  $x_i$  von Mittelwert  $\bar{x}$  beschrieben wird.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Das Quadrat der Standardabweichung wird dabei als Varianz bezeichnet. Dementgegen hängt die Genauigkeit des Mittelwertes von der Anzahl der

Messungen ab. Mit dem sogenannten statistischen Fehler des Mittelwertes  $\Delta x$  wird der Fehler des Mittelwertes bestimmt [51].

$$\Delta x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

In der Tabelle 9 wird die für den Granulatbruch benötigte Kraft für jedes Perowskit mit unterschiedlicher Korngröße dargestellt.

Tab. 9: Mittelwert der gemessene Druckkraft bis zum Bruch der Granulate

		$\bar{x} / \text{N}$	$s^2 / \text{N}^2$	$s / \text{N}$	$\Delta x / \text{N}$	rel. $s / \%$
1,25 < x < 1,6	SrFeO <sub>3-δ</sub> 24 h	1,33	0,13	0,36	0,05	27,23
	SrFeO <sub>3-δ</sub> 48 h	1,46	0,26	0,51	0,07	34,96
	CaMnO <sub>3-δ</sub>	8,55	8,40	2,34	0,43	5,00
	Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	8,65	10,89	3,30	0,60	6,97
	Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	7,40	12,85	3,59	0,64	8,70
	Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	7,78	98,55	9,93	1,78	22,93
	Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	7,17	9,39	3,07	0,56	7,80
1,6 < x < 2,24	SrFeO <sub>3-δ</sub> 24 h	2,11	0,65	0,81	0,12	38,18
	SrFeO <sub>3-δ</sub> 48 h	1,91	0,70	0,84	0,12	43,72
	CaMnO <sub>3-δ</sub>	12,19	18,32	4,28	0,78	6,41
	Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	11,45	25,59	5,06	0,88	7,69
	Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	13,56	12,05	3,47	0,60	4,39
	Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	8,98	5,48	2,34	0,43	4,76
	Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	10,50	15,27	3,91	0,70	6,69
2,24 < x < 2,8	SrFeO <sub>3-δ</sub> 24 h	3,74	1,82	1,35	0,18	36,08
	SrFeO <sub>3-δ</sub> 48 h	2,49	0,92	0,96	0,13	38,49
	CaMnO <sub>3-δ</sub>	13,56	21,21	4,61	0,84	6,20
	Ca <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	14,76	20,18	4,49	0,82	5,56
	Ca <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	12,74	21,44	4,63	0,85	6,63
	Ca <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	13,05	26,63	5,16	0,93	7,10
	Ca <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	13,67	32,57	5,71	1,03	7,50

Die Ergebnisse der Kraftmessungen zeigen, dass das reine  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  sowie die dotierten Perowskite – im Vergleich zum reinen  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  - stabiler sind. Für den Bruch dieser Perowskite muss für eine Größe zwischen 2,24 mm und 2,8 mm eine Kraft von etwa  $13,6 \pm 5,01$  N ausgeübt werden. Wohingegen die  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Granulate mit derselben Größe schon bei ca.  $3,1 \pm 1,16$  N aufgebrochen werden. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass Strontium aufgrund geringerer Mohshärte (MH= 1,5) als ein weiches Material gilt. Demgegenüber ist das Calcium mit einer Härte von 1,75 weniger weich, wodurch sie auch höheren Druckbeanspruchungen standhalten kann [48].

Neben dem Granulatmaterial beeinflusst auch die Granulatgröße die Partikelstabilität. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei allen Granulaten die kleinsten Korngröße ( $1,25 \text{ mm} < x < 1,6 \text{ mm}$ ) schon bei niedrigeren Krafteinflüssen zermahlt werden. Es ist bekannt, dass durch Flüssigkeitssättigung und Verdichtung die Korngröße veränderlich ist [21]. Bei geringer Flüssigkeitsättigung von 25% wird im sogenannten Brückenstadium (pendular state) die Flüssigkeit durch das Pulver adsorbiert. Dies führt zur anfänglichen Bildung von Flüssigkeitsbrücken an einzelne Kontaktpunkte. Dabei bildet die zwischen den Partikeln vorhandene Luft eine kohärente Phase aus. Bei zunehmender Flüssigkeitsmenge tritt der Übergangszustand ein (funicular state) bei dem die Hohlräume gefüllt mit Luft vorliegen. Durch weiterer Flüssigkeitszugabe ( $S = 80\%$ ) werden alle Porenräume zwischen den Partikeln mit Flüssigkeit gefüllt, wodurch der Kapillarzustand erreicht wird. Zum einen bewirkt die Verdichtung eine Erniedrigung der Porosität und zum anderen wird infolge des geschrumpften Hohlraumvolumens der Abstand der Pulverpartikel niedriger, wodurch größerer Granulate entstehen [24, 21]. Demzufolge weisen kleinere Körner eine hohe Porosität auf, während Flüssigkeitssättigung und Koaleszenz zur Bildung größerer Partikel mit

geringerer Porosität führen. Dieser Sachverhalt wird auch in den Druckfestigkeitsmessungen widerspiegelt. Infolge höherer Porosität zerbrachen Granulaten mit einer Größe zwischen 1,25 mm und 1,6 mm unabhängig von der Mohshärte bereits bei geringer Druckbeanspruchung, wohingegen Granulate im Größenbereich 2,8 mm und 2,24 mm höheren Krafteinfluss benötigten.

#### 4.5 Thermogravimetrische Analyse von Perowskit-Partikeln

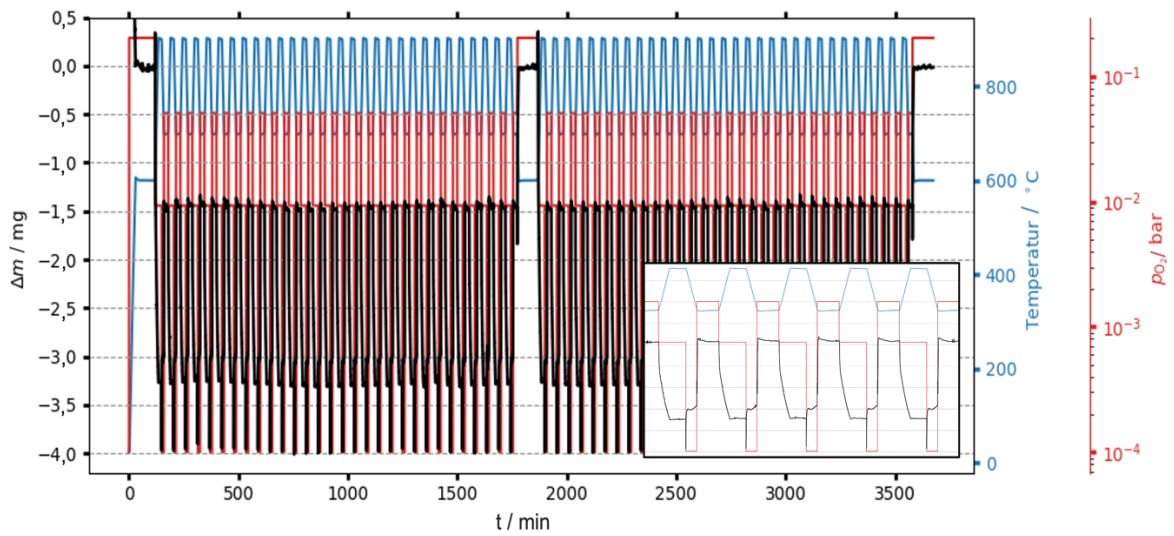
Zur Charakterisierung der Kinetik und thermochemische Stabilität der Perowskite wurde die Massenänderung während mehrerer Redoxzyklen untersucht. Hierfür wurden Perowskite mit einer Korngröße von  $1,25 \text{ mm} < x < 1,6 \text{ mm}$  verwendet, da die kleineren Granulate eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen [52]. Den Erwartungen zufolge sollten die Massenwerte während aufeinanderfolgenden Redoxzyklen konstant bleiben.

Die Beziehung zwischen der Massenänderung  $\Delta m$  in mg (korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift) und der Änderung der Sauerstoff Nichtstöchiometrie  $\Delta\delta$  ist wie folgt gegeben:

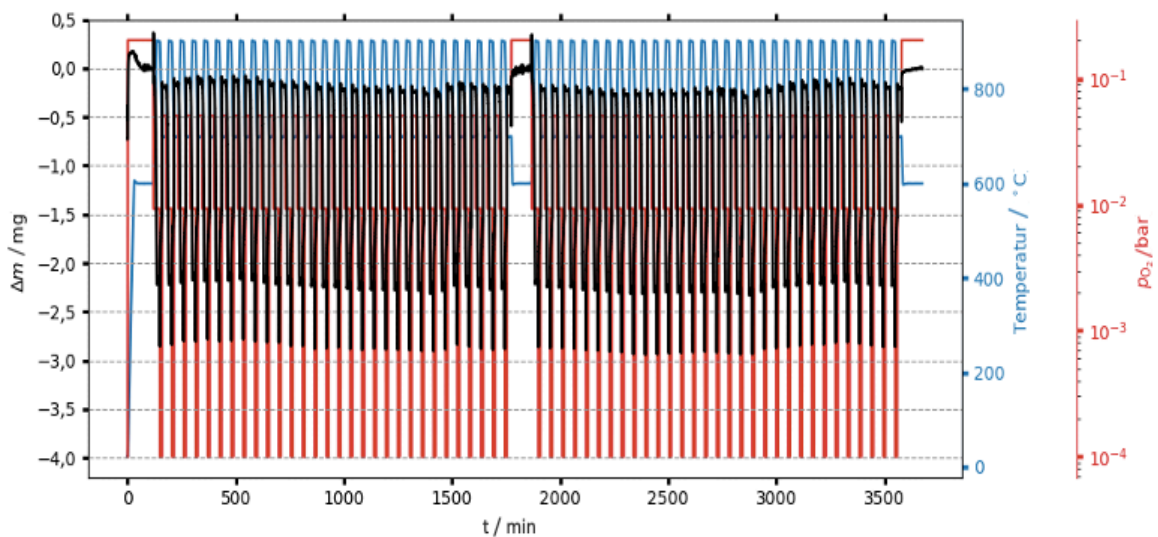
$\Delta\delta = \frac{\Delta m}{M_O} \cdot \frac{M_P}{m_S}$	(8)
---	-----

$M_O$  bezieht sich auf die molare Masse des Sauerstoffs, wohingegen  $M_P$  die molare Masse der Perowskite beschreibt.  $m_S$  ist die Ausgangsmasse der Perowskit-Probe. [16].

In den folgenden Abbildungen werden die thermogravimetrischen Profile von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  und  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  dargestellt.

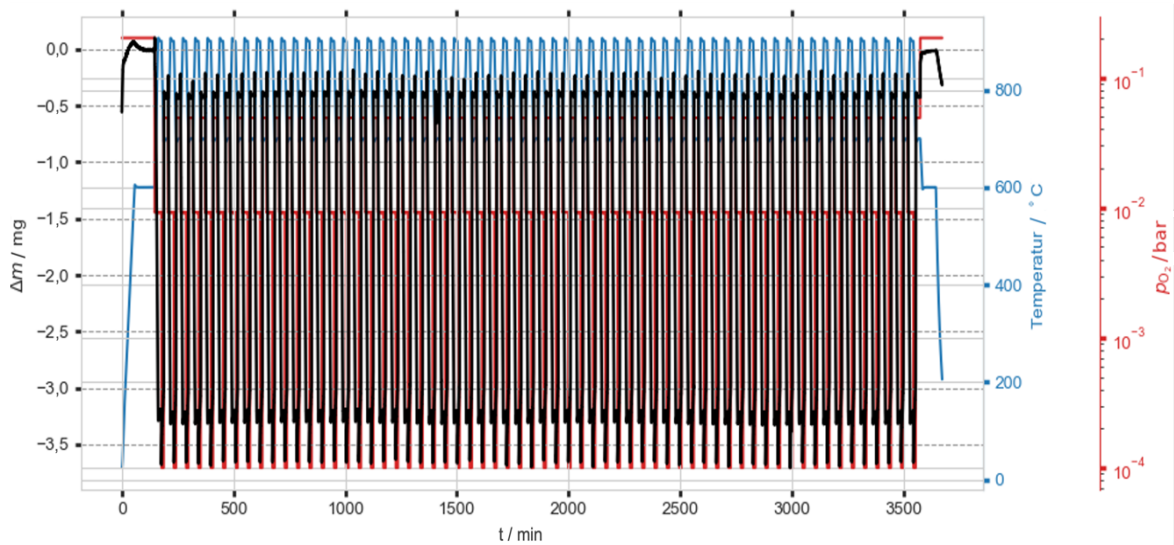


**Abb. 19:** Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  nach 60 Zyklen mit einer kurzen Haltezeit nach dem 30. Zyklus. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar.



**Abb. 20:** Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  nach 60 Zyklen mit einer kurzen Haltezeit nach dem 30. Zyklus. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar.



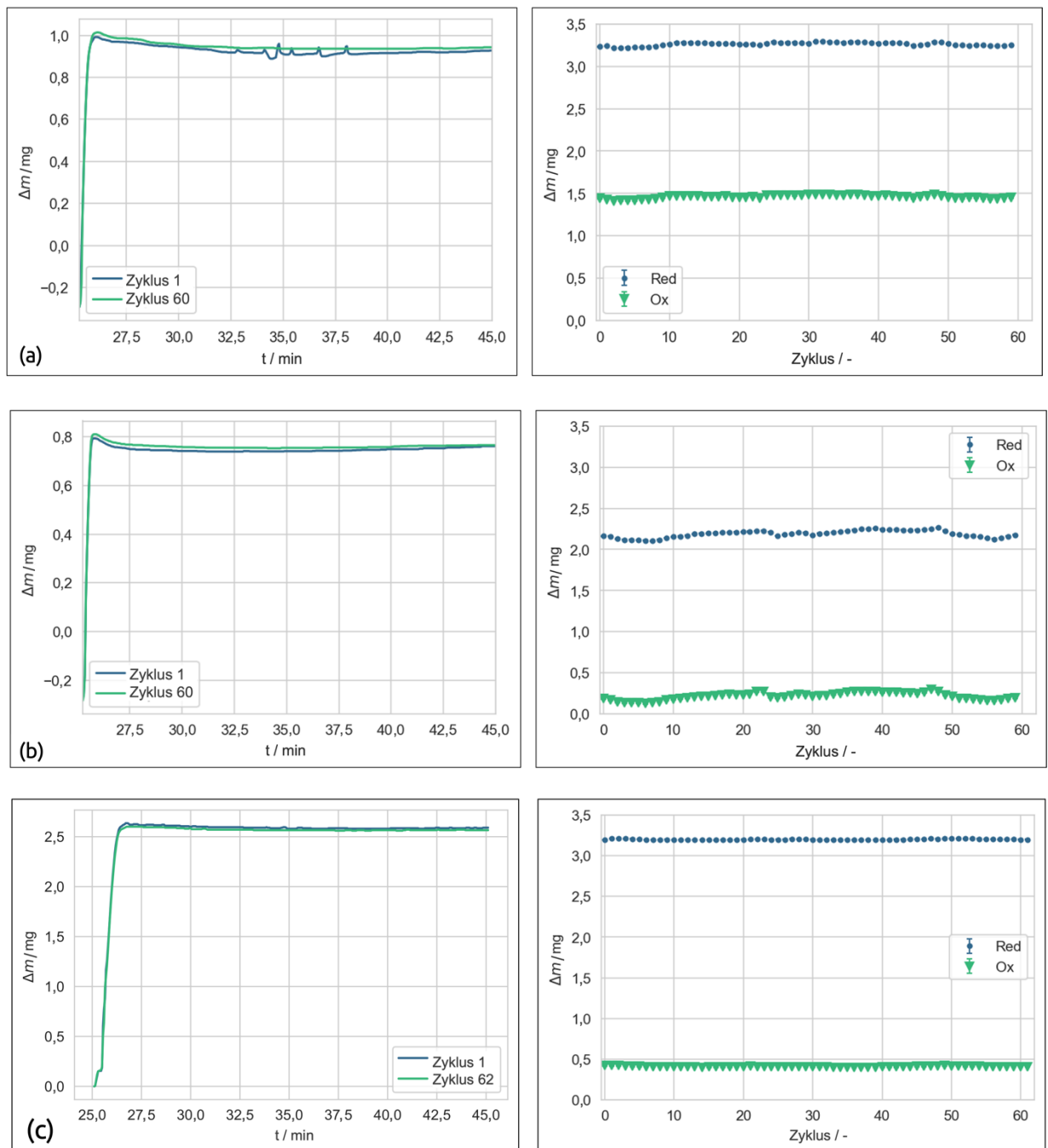


**Abb. 21:** Thermogravimetrische Analyse des Perowskit-Materials  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  nach 62 Zyklen. Die Schwarze Linie stellt die korrigierte Massenänderung mit subtrahierter Drift dar.

Die thermogravimetrischen Profile zeigen die Massenänderungen der Perowskite. Durch die Relation der Massenänderung in Abhängigkeit von der Nichtstöchiometrie des Sauerstoffs, ergibt sich für  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  bei der Reduktion  $\Delta\delta = 0,194$ . Demgegenüber erzielt  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  einen Wert von  $\Delta\delta = 0,110$  und  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$   $\Delta\delta = 0,098$ . erzielt. Die höhere Reduzierbarkeit von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  kann auf eine niedrigere Reduktionsenthalpie oder höhere Entropieänderung während der Reduktion oder auf eine Kombination aus beiden zurückgeführt werden [40]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Enthalpie von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$   $100 \pm 10$  kJ/mol [53], von  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$   $148 \pm 5$  kJ/mol und von  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$   $161 \pm 6$  kJ/mol [54] beträgt, wodurch die These der starken Reduzierbarkeit infolge niedriger Enthalpie bekräftigt wird. Um den thermodynamischen Hintergrund der erzielten Ergebnisse zu klären, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Weitere Ergebnisse der Zyklenexperimente sind in Abbildung 22 dargestellt, aus der hervorgeht, dass die Gesamtmassenänderung der beiden Materialien bei jedem Zyklus nahezu konstant bleibt. Während der Messungen wurden leichte Schwankungen verzeichnet, die sich jedoch wieder eingependelt haben. Dies kann sich auf statistische Fehler der TGA zurückzuführen lassen. Den

Erwartungen entsprechend zeigen beide Perowskite eine hohe thermochemische Stabilität auf. Dies lässt sich durch die hohe Sintertemperatur der Granulate erklären, die viel höher als die im Zyklus verwendeten Temperaturen ist [55].



**Abb. 22:** Massenänderungsverlauf infolge von 60 Zyklen a) für  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , b) für  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  und c) für  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  nach 62 Zyklen; rechts: Vergleich des Oxidationsprofils von Zyklus 1 und 60 bzw. 62; links: Gesamtmassenänderung während Reduktion (blau) und Oxidation (grün) gegenüber der Zykluszahl.

Das hohe Maß an Wiederholbarkeit sowie das Auftreten keiner Zyklusdegradation deuten darauf hin, dass beiden Materialien für die zweistufige Luftzersetzung in der Pilotanlage geeignet sind.

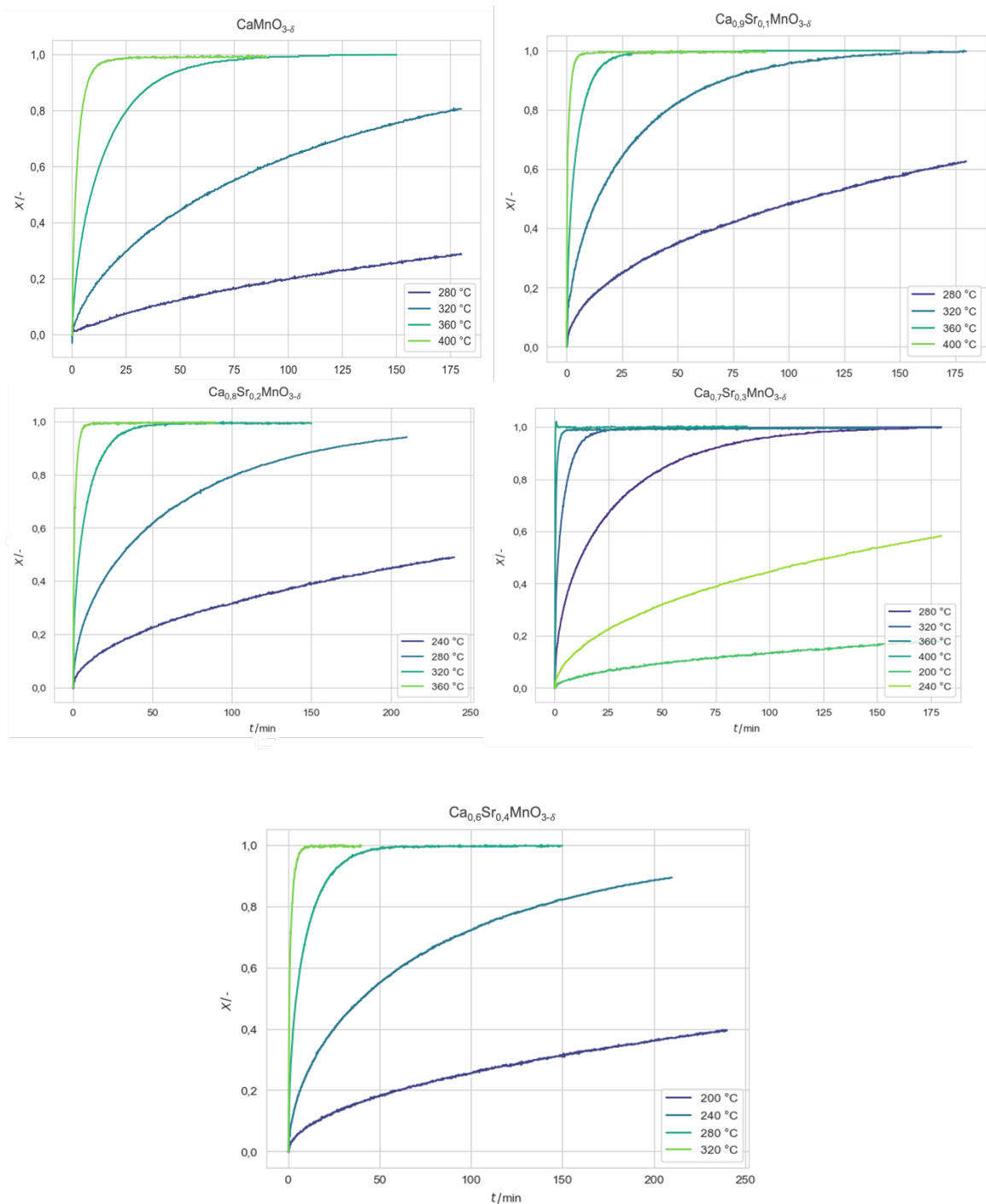
Des Weiteren zeigen Perowskite im Allgemeinen eine sehr schnelle Reaktionskinetik aufgrund hoher Sauerstoffdiffusionsraten auf. Zu beachten ist, dass an dieser Stelle Unterschiede bestehen, die von der Zusammensetzung des Materials abhängen [40].

Zur Analyse der Oxidationskinetik ist es erforderlich, das Ausmaß der Umwandlung  $X$  zu bestimmen. Die Formel hierfür ist definiert als:

$X(t) = \frac{\Delta\delta_0 - \Delta\delta(t)}{\Delta\delta_0 - \Delta\delta_\infty}$	(9)
--	-----

Wobei  $\Delta\delta_0$  die Nicht-Stöchiometrie zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $\Delta\delta_\infty$  den Gleichgewichtswert, gegen den die Reaktion konvergiert, beschreibt. Für die Umwandlung ergeben sich Werte zwischen 0 und 1  $X \in [0,1]$ . Während bei eins das chemische Gleichgewicht erreicht ist, deutet die Null daraufhin, dass keine Reaktion stattgefunden hat [54].

In Abbildung 23 wird die Oxidationskinetik des reinen  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , sowie die der dotierten Perowskite  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  dargestellt.



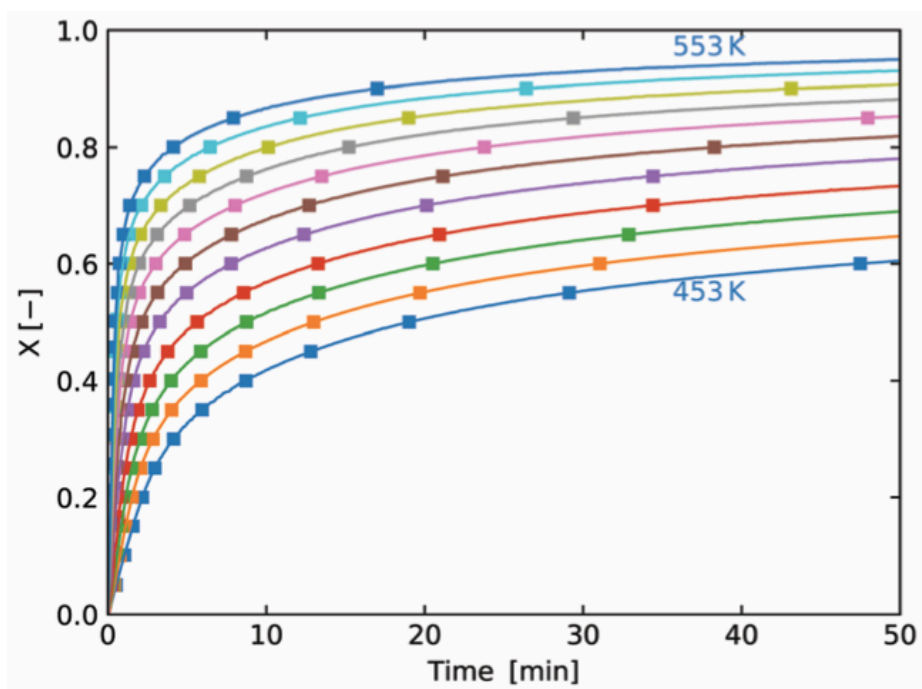
**Abb. 23:** Die Reoxidationskinetik als Anteil der abgeschlossenen Reaktion  $X$  gegen die Zeit aufgetragen a) für  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , b)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ , c)  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ , d)  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , e)  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die Reoxidationskinetik der Perowskite mit zunehmendem Sr-Anteil schneller wird. Die verbesserte kinetische Eigenschaft weist daraufhin, dass die Materialien schnell vom reduzierten Zustand in den oxidierten Zustand überführt werden können.

Diese Eigenschaft ist für die Anwendungen mit Sauerstoffspeicherung und Sauerstoffförderung vielversprechend, wie beispielsweise für die thermochemische Luftzerlegung [54].

Ein Beweis hierfür liefert  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$ , der bei niedrigeren Temperaturen eine hohe Aktivität beibehält und innerhalb von 7 Minuten bei  $320^\circ\text{C}$  vollständig reoxidiert wird. Dahingegen benötigt  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  etwa 175 Minuten bis die Reoxidation bei der gleichen Temperatur teilweise abgeschlossen ist. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Reoxidation von  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$  in 155 min, von  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  in ca. 50 min und  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  in 25 min bei  $320^\circ\text{C}$  erfolgt.

In Anbetracht der REM-Aufnahmen konnten keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der Morphologie aufgezeichnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die unterschiedlich schnell ablaufende Kinetik auf die intrinsischen Transporteigenschaften wie die Ionenbeweglichkeit des Sauerstoffs und die Oberflächenaustauschrate zurückzuführen sein muss [54]. Eine Erklärung für die verbesserte Kinetik von  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  ist, dass das höher dotierte Perowskit bei der Reduktion eine bessere kubische Struktur beibehält [54], wodurch die Beweglichkeit der Sauerstoffionen zunimmt und bessere Diffusionswege für die Oxidation gewährleisten kann [54]. Demzufolge müsste  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ebenfalls eine schnelle Kinetik aufweisen. Diese These kann durch die folgende Abbildung von Bulfin et. al. [56] belegt werden. Abbildung 24 zeigt, dass  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ähnlich wie  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  eine vollständige Reoxidation nach etwa 50 min erzielt, wohingegen die anderen Perowskite langsamer reoxidieren.



**Abb. 24:** Umsetzungsgrad  $X$  gegen die Zeit für Temperaturen im Bereich  $180^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$ , entnommen aus [56].

## 5 Auswertung und Interpretation

Das Ziel der Masterthesis war es, verschiedene sphärische Redox-Partikel für eine thermochemische Luftzeretzung herzustellen, die zu einem mechanisch stabil sind und zum anderen mehrere Redoxzyklen gewährleisten. Als Redox-Materialien sollten dabei die Perowskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  verwendet werden.

- Zu diesem Zweck wurden zuerst die Perowskit-Pulver hergestellt und deren Phasenreinheit mittels XRD analysiert. Es stellte sich heraus, dass die Festkörpersynthese für große Produktionsmengen ungeeignet war, da das gewünschte Ergebnis einer reinen Hauptphase nicht erzielt werden konnten. Durch die Dispersionssynthese, konnten Perowskite mit hoher Phasenreinheit hergestellt werden. Der Einsatz des 2-Propanols sowie die lange Rührzeit führten dazu bei, dass eine hohe Homogenität erreicht und durch die Phasenanalyse bestätigt wurde.
- Viele Reaktorsysteme benötigen stabile, kugelförmige Partikel mit einer engen Größenverteilung. Im Rahmen dieser Masterarbeit sollten daher für die Pilotenanlage Perowskit-Granulate mit einer Größe zwischen 1,25 mm und 2,28 mm hergestellt werden. Hierfür musste ein Herstellungsverfahren entwickelt werden, welches die Produktion einheitlich sphärischer Granulate im gewünschten Größenbereich ermöglicht. Die Granulate wurden in einem Schnellmischer durch Feuchtgranulierung hergestellt, wobei die Einflussfaktoren, wie die Menge der Ausgangsstoffe und der Granulierflüssigkeit, Mischerdrehzahl, Rührwerkgeschwindigkeit und Granulierdauer auf das Wunschergebnis angepasst werden mussten. Nach dem Sintern wurden die Korngrößen mittels Siebanalyse bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass durch das entwickelte Herstellungsverfahren etwa 53,7 % Granulat im gewünschten Größenbereich produziert werden konnte,

wobei die höchste Ausbeute mit ca. 31,3 % durch die Partikel mit einer Größe zwischen 2,8 mm und 2,24 mm erzielt wurde.

- Die Morphologie und die mechanische Stabilität der Granulate wurde analysiert, da sie die Festigkeit beeinflussen. Aus den REM-Aufnahmen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  und den mit Sr-dotierten Perowskiten aufgezeichnet werden, jedoch zeigte sich, dass  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  im Vergleich zu allen anderen Proben eine höhere Porosität aufweist. Die mechanischen Stabilitätstests haben gezeigt, dass im Vergleich zu allen anderen Perowskiten  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  schon bei geringen Druckbeanspruchungen zerbrach, wohingegen für die anderen Perowskite etwa doppelt so viel Kraft angewendet werden musste. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass Partikel unabhängig von ihrem Material mit einer kleineren Korngröße durch niedrigere Beanspruchungen zerbrochen werden konnten als vergleichsweise größere Partikel.
- Um das Verhalten der Granulate in Bezug auf Kinetik und Zyklusstabilität während der Redoxreaktionen zu untersuchen, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Die Analysen haben gezeigt, dass  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  für die Änderung der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\Delta\delta$  einen Wert von 0,194 erzielt, wohingegen bei  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  und  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  eine Änderung von  $\Delta\delta = 0,110$  und  $\Delta\delta = 0,098$  erreicht wurde. Die Stärke der Reduzierbarkeit lässt sich durch unterschiedlichen Reduktionsenthalpien und Entropieänderungen beeinflussen. Kinetikmessungen haben gezeigt, dass  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  sowie  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  am schnellsten reoxidieren, während  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  am längsten für diesen Vorgang braucht. Mit dem Zyklentest wurde bewiesen, dass die Perowskite einen lang andauernden thermochemischen Prozess standhalten können.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die konzipierten Herstellungsverfahren Perowskit-Pulver sowie Perowskit-Granulate großtechnisch produziert werden können, welche sich für die thermochemische Luftzerlegung eignen. Obwohl  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  gute thermische Eigenschaften aufweist, führt ihre starke mechanische Instabilität zu Herausforderungen bei der Benutzung im Reaktor. Angesichts der erzielten Ergebnisse führt es zu der Schlussfolgerung, dass  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$  für die zweistufige Pilotenanlage die höchste Effizienz aufweisen, da sie gute Redoxeigenschaften sowie hohe mechanische Stabilität bieten.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Oberreuter, A. A. Steinkamm und H.-F. Seller, *Weltpolitik im 21. Jahrhundert - Perspektiven zur neuen internationalen Staatenordnung*, Bd. 1, V. V. f. Sozialwissenschaften, Hrsg., Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2004, pp. 536-552.
- [2] J. Klöckner, *Bundesministerin für Ernährung und Landwirtschaft*, Berlin: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL), 2018.
- [3] D. Bundestag, *Energieverbrauch bei der Produktion von mineralischem Stickstoffdünger*, Deutscher Bundestag, 2018.
- [4] A. Patyk und G. A. Reinhardt, *Düngemittel — Energie- und Stoffstrombilanzen*, W. Vieweg+Teubner Verlag, Hrsg., Wiesbaden: Copyright Information Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1997, pp. 9-26.
- [5] G. Sempachersee, *Das Element Phosphor: lebens- notwendig, hoch giftig, vielseitig*, Luzern: Dienststelle Landwirtschaft und Wald Kanton Luzern, 2004.
- [6] U. Wietelmann und A. Steinme, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, Bd. 6B, W. K. G. K. A. O. Roland Dittmeyer, Hrsg., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, pp. 1-33.
- [7] D. M. Roeb, „DLR Portal,“ Dr. rer. nat Martin Roeb Gruppenleiter, kom. Abteilungsleiter Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), [Online]. Available: [https://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-9315/16078\\_read-48401/](https://www.dlr.de/sf/de/desktopdefault.aspx/tabid-9315/16078_read-48401/). [Zugriff am Januar 2022].
- [8] P. D. T. Nägler, *Ursprung und turbulente Geschichte der Atmosphäre*, Bern, 2012.
- [9] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb und C. Sattler, „Applications and limitations of two step metal oxide thermochemical redox cycles; a review,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Nr. 36, 2017.

- [10] GTT-Technologies, „GTT-Technologies,“ 2022. [Online]. Available: <https://gtt-technologies.de/sesam/>. [Zugriff am 31 Januar 2022].
- [11] Y. Nishibayashi, Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity, W. V. V. GmbH, Hrsg., John Wiley & Sons, 2019, 2019, pp. 1-4.
- [12] B. Bulfin, J. Lapp, S. Richter, D. Guban, J. Vieten, S. Brandelberger, M. Roeb und C. Sattler, Thermochemical air separation and selective oxygen pumping with an SrFeO<sub>3</sub> redox cycle, DLR, 2018.
- [13] B. Bulfin, J. Lapp, S. Richter, D. Guban, J. Vieten, S. Brendelberger, M. Roeb und C. Sattler, „Air separation and selective oxygen pumping via temperature and pressure swing oxygen adsorption using a redox cycle of SrFeO<sub>3</sub> perovskite,“ *Chemical Engineering Science*, Nr. 203, pp. 68-75, 26 March 2019.
- [14] G. Gibin, R. E. Sivasankara und L. Zhiping, Fundamentals of Perovskite Oxides - Synthesis, Structure, Properties and Applications, C. Press, Hrsg., 6000 Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, LLC , 2021, p. 1ff.
- [15] S. Thomas und A. Thankappan, Perovskite Photovoltaics - Basic to Advanced Concepts and Implementation, A. Press, Hrsg., Elsevier Inc., 2018, pp. 1-24.
- [16] J. Vieten, B. Bulfin, M. Senholdt, M. Roeb, C. Sattler und M. Schmücker, „Redox thermodynamics and phase composition in the system SrFeO<sub>3-δ</sub> — SrMnO<sub>3-δ</sub>,“ *Solid State Ionics*, Nr. 208, pp. 149-155, 27 June 2017.
- [17] J. Vieten, B. Bulfin, P. Huck, M. Horton, D. Guban, L. Zhu, Y. Lu, K. Persson, M. Roeb und C. Sattler, „Materials design of perovskite solid solutions for thermochemical applications,“ *Energy & Environmental Science*, Nr. 4, 12 March 2019.
- [18] D. Guban, S. Richter und J. Vieten, *Verfahren zur Herstellung von sphärischen Partikel*, Köln: DLR intern, 2016.
- [19] I. Zimmermann, Pharmazeutische Technologie - Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, pp. 389-413.

- [20] A. Fahr, Voigt Pharmazeutische Technologie, Bd. 13, Deutscher Apotheker Verlag, 2021, p. 273 ff..
- [21] P. Serno, P. Kleinebudde und K. Kopp, Granulieren Grundlagen, Verfahren, Formulierungen, Editio Cantor Verlag, 2007.
- [22] U. Schöffling und S. Grabs, Arzneiformenlehre - Ein Lehrbuch der Galenik für Theorie und Praxis, N. primustype Hurler GmbH, Hrsg., Berlin: Deutscher Apotheker Verlag, 2015, pp. 177-188.
- [23] J. Litster, Design and Processing of Particulate Products, C. U. Press, Hrsg., United Kingdom, 2016, pp. 230-272.
- [24] U. Kraas, *Praktische Minitablettierung Aspekte der Entwicklung und Untersuchung einer Minitabletten-Formulierung für einen autoadhäsiven Wirkstoff*, Hamburg, 2005.
- [25] S. M. Iveson, J. D. Lister, K. Hapgood und B. J. Ennis, „Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review," *Powder Technology*, Nr. 117, pp. 3-39, 2001.
- [26] E. Jannat, M. Hasan, A. Al Arif und H. Prof.Dr.Rashid, „Granulation Techniques & Its Updates Modules," *The Pharma Innovation*, pp. 134-141, 2016.
- [27] J. Yang, R. Li, X. Li, Y. Long, J. ZHOU und Y. Zhang, „Molten salt synthesis of SrFeO<sub>3</sub> nanocrystals," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Nr. 119, pp. 736-739, 27 Juli 2011.
- [28] C. Hancock, *Anion Substitution in Perovskite Related Materials For Fuel Cell Application*, Birmingham: The University of Birmingham, 2012.
- [29] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Naamoune, P. Chartier, G. Poillerat und J. Koenig, „Solvent effect on synthesis of perovskite-type La<sub>1-x</sub>CaxCoO<sub>3</sub> and their electrochemical properties for oxygen reactions," *Materials Research Bulletin*, Nr. 35, pp. 1955-1966, 10 Februar 2000.
- [30] N. Yamasaki, T. Weiping und K. Yanagisawa, „Solidification of CaCO<sub>3</sub> containing SrCO<sub>3</sub> by hydrothermal hot-pressing," *Journal of Materials Research*, Bd. 8, Nr. 8, pp. 1972 - 1976, August 1993.

- [31] H. Anlauf, *Wet Cake Filtration - Fundamentals, Equipment, and Strategies*, Weinheim: Wiley-VCH, 2019, pp. 1-169.
- [32] E. Ksepko, „Perovskite  $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_{3-\delta}$  materials for chemical looping combustion applications,” *International journal of hydrogen energy*, Bd. 43, pp. 9622-9634, 2018.
- [33] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama und Y. Bando, *J.Solid State Chemistry*, Bd. 63, p. 237, 1986.
- [34] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamato, M. Takano, N. Nakayama und Y. Bando, „Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System,  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 < x < 3.0$ ),” *Journal of solid state chemistry*, Bd. 63, pp. 237-249, 31 Juli 1985.
- [35] O. Bartles, *Hochtemperatur-Mössbauer-Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktivität von perowskit- und mullitähnlichen Funktionsmaterialien*, Göttingen: Cuvillier Verlag, 2007, pp. 41-42.
- [36] C. Haavik, E. Bakken, T. Norby, S. Stølen, T. Atake und T. Tojo, „Heat capacity of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ;  $\delta=0.50, 0.25$  and  $0.15$  – configurational entropy of structural entities in grossly non-stoichiometric oxides,” *Dalton Transactions*, Nr. 3, pp. 361-368, 24 December 2002.
- [37] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. Boris, A. Pimenov, A. Maljuk, C. Lin, C. Ulrich und B. Keimer, „Magnetism, Charge Order and Giant Magnetoresistance in  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  Single Crystals,” *Physical Review Letters*, pp. 1-15, January 2004.
- [38] S. B. Mary und A. Rajesh, „Influence of Surfactant Concentrations on N-Type Nanostructured Thermoelectric Oxide  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ,” *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, Bd. 8, Nr. 09, pp. 464-468, 09 September 2019.
- [39] J. Blasco, C. Ritter, J. Garcia, J. de Teresa, J. Perez-Cacho und M. Ibarra, *Golden Book of Phase Transitions, Wrodaw*, Bd. 1, p. 1, 2002.
- [40] J. Vieten, B. Bulfin, F. Call, M. Lange, M. Schmücker, A. Francke, M. Roeb und C. Sattler, „Perovskite oxides for application in thermochemical air

- separation and oxygen storage," *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 13652-13659, June 2016.
- [41] R. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, Bd. 32, pp. 751-767, September 1976.
- [42] J. Vieten, B. Bulfin und M. Roeb, „Citric acid auto-combustion synthesis of Ti-containing perovskites via aqueous precursors," *Solid State Ionics*, Nr. 315, pp. 92-97, 2018.
- [43] G. Thoorens, F. Krier, B. Leclercq, B. Carlin und B. Evard, „Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment—A review," *International Journal of Pharmaceutics*, Bd. 473, Nr. Elsevier B.V., pp. 64-72, June 2014.
- [44] W. Kempe, W. Englisch, K. Brueckner, G. Ding, E. Freudenberg und H. Jäkel, „Nahrungsergänzungsmittel sowie Verfahren zu dessen Herstellung". Patent EP2153734A1, 2008.
- [45] D. S. Gerl, *Handbuch der Anwendungstechnik für EIRICH-Labormischer*, 74746 Hardheim: Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, 2019.
- [46] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1* 3. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, pp. 25-31.
- [47] T. P. Farr, N. P. Nguyen, H. E. Bush, A. Ambrosini und P. G. Loutzenhiser, „An A- and B-Site Substitutional Study of SrFeO<sub>3-δ</sub> Perovskites for Solar Thermochemical Air Separation," *materials*, Nr. 13, pp. 1-13, 09 November 2020.
- [48] D. H. Sicius, *Handbuch der chemischen Element*, 1-63, Hrsg., Dormagen: Springer Spektrum, 2021.
- [49] R. F. Martinez, M. Iturrondobeitia, J. Ibarretxe und T. Guraya, „Methodology to classify the shape of reinforcement fillers: optimization, evaluation, comparison, and selection of models," *J Mater Sci*, Bd. 52, pp. 569-580, 2017.
- [50] J. López-de-Uralde, I. Ruiz, I. Santos, A. Zubillaga, P. G. Bringas, A. Okariz und T. Guraya, „Automatic Morphological Categorisation of Carbon Black

- Nano-aggregates," *International Conference on Database and Expert Systems Applications*, Bd. 2, pp. 185-193, 2010.
- [51] F. Embacher, *Mathematische Grundlagen für das Lehramtsstudium Physik*, S. F. W. GmbH, Hrsg., Vieweg+Teubner Verlag, 2011, pp. 91-109.
- [52] W. Müller, *Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten* 2.Edition, D. G. Oldenbourg, Hrsg., 2014, p. 8.
- [53] J. Vieten, *Perovskite Materials Design for Two-Step Solar-Thermochemical Redox Cycles*, Dresden, 2019.
- [54] B. Bulfin, J. Vieten, D. Starr, A. Azarpira, C. Zachäus, M. Hävecker, K. Skorupska, M. Schmücker, M. Roeb und C. Sattler, „Redox chemistry of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  oxygen storage perovskites," *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 5, Nr. 17, pp. 7912-7919, 20 March 2017.
- [55] B. Bulfin, L. Buttsworth, A. Lidor und A. Steinfeld, „High-purity nitrogen production from air by pressure swing adsorption combined with  $\text{SrFeO}_3$  redox chemical looping," *Chemical Engineering Journal*, 17 November 2020.
- [56] B. Bulfin, J. Vieten, S. Richter, J. Naik, G. Patzke, M. Roeb, C. Sattler und A. Steinfeld, „Isothermal relaxation kinetics for the reduction and oxidation of  $\text{SrFeO}_3$  based perovskites," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 1-9, 2020.
- [57] A. Fahr, *Voigt Pharmazeutische Technologie*, Deutscher Apotheker Verlag, 2021.
- [58] V. Sadykov, S. Tikhov und L. Isupova, *Heterogeneous Catalytic Redox Reactions: Fundamentals and Applications*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019, p. 120.
- [59] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik 1*, 2.Auflage, Springer-Lehrbuch, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995, pp. 4-84.

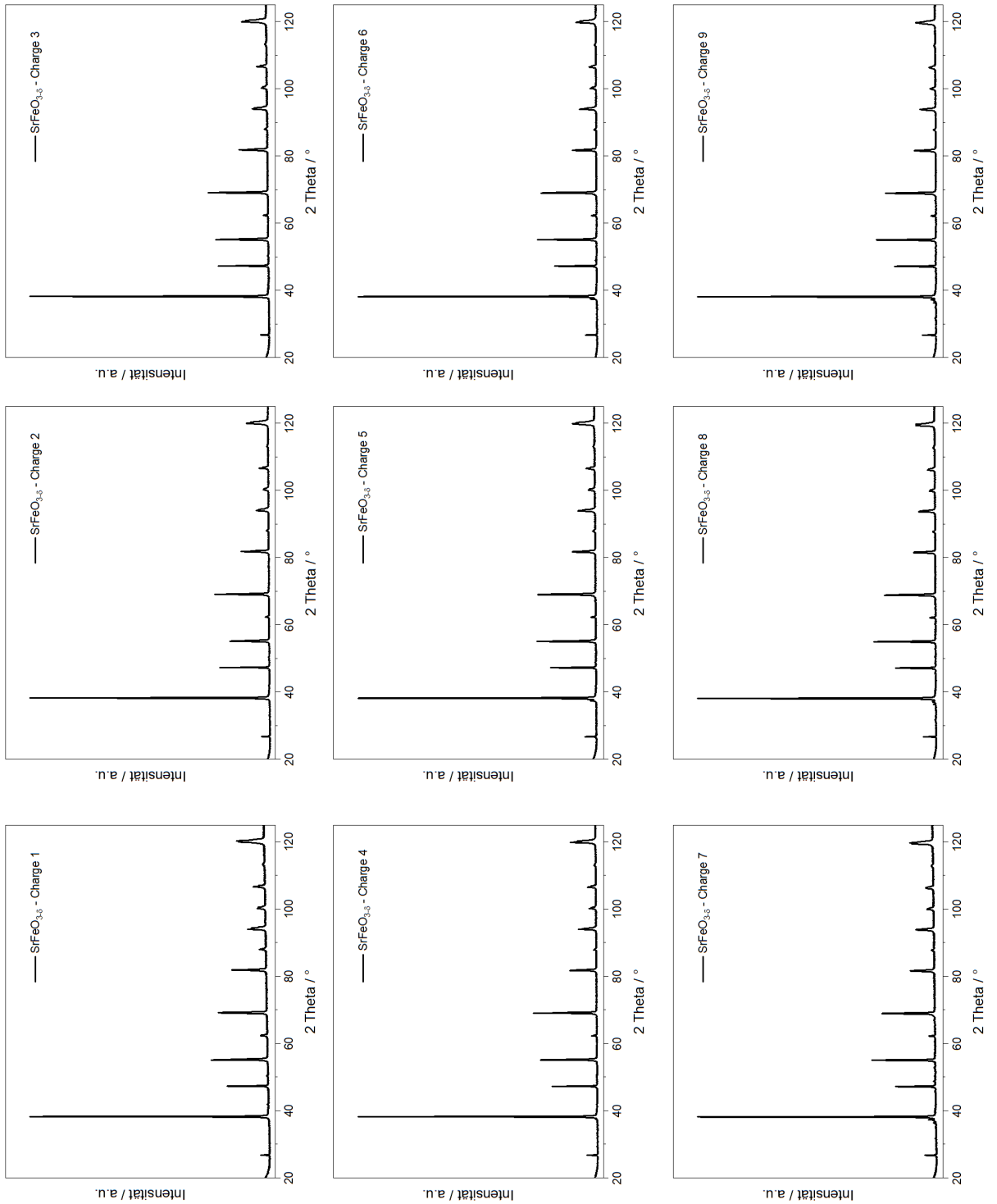
## Anhang

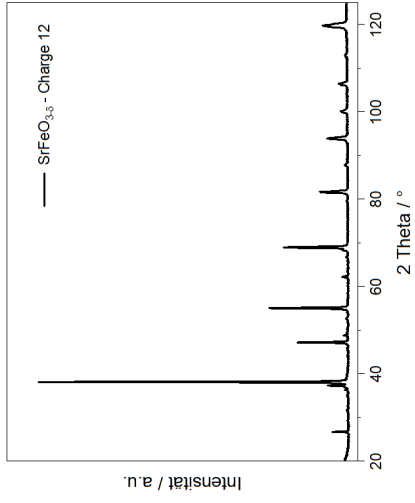
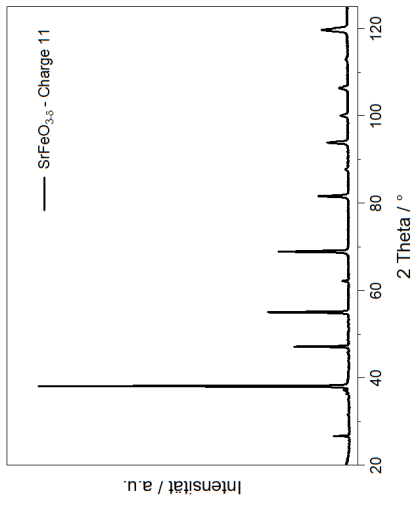
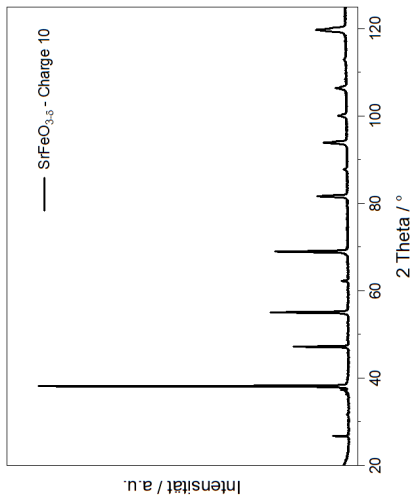
A) Syntheseparameter der Granulate, die für die Siebanalyse verwendet wurden.

	SrFeO <sub>3-δ</sub>	MCC	dest. H <sub>2</sub> O	Mischer- drehzahl	Rührwerk- geschwindi- gkeit	Granulier- zeit
Probe 1	100,02 g	30,02 g	55,16 g	800 rpm	langsam	40 min
Probe 2	100,03 g	30,01 g	55,15 g	800 rpm	langsam	40 min
Probe 3	100,0 g	30,02 g	55,05 g	800 rpm	langsam	40 min
Probe 4	100,01 g	30,01 g	55,0 g	800 rpm	langsam	40 min



B) XRD Daten von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -Pulver von Charge 1 - 12 die mittels Dispersionssynthese hergestellt wurden.





C) XRD Daten von Perowskit-Pulver und -Partikel zur Vergleich, der Phasenreinheit der Partikel nach dem Sintern und der damit verbundenen MCC-Pyrolyse.

