

Metalloxide zur thermochemischen Hochtemperaturwärmespeicherung

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Diplommineralogin Tina Block

geboren am 31.01.1989, in Erfurt

2015

Referent: Prof. Dr. Josef-Christian Buhl

Korreferent: Prof. Dr. Martin Schmücker

Tag der Promotion: 09.06.2015

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation „Metalloxide zur thermochemischen Hochtemperaturwärmespeicherung“ selbstständig verfasst habe und alle benutzten Hilfsmittel, sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen, vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Köln, 17.03.2015

Tina Block

Für meine Eltern

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die mir die Vollendung meiner Promotion ermöglicht haben:

Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl danke ich für die Möglichkeit, dass ich meine Promotion in seinem Arbeitskreis an der Leibniz Universität Hannover durchführen konnte.

Herrn Prof. Dr. Martin Schmücker danke ich für das interessante Promotionsthema, viele anregende Diskussionen und natürlich für die gesamte Betreuung und Unterstützung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission danken.

Frau. Dr. Heike Simon danke ich für die Unterstützung und Betreuung während der gesamten Promotionszeit, sowie für ihre stete Hilfsbereitschaft und die Arbeiten am TEM.

Dr. Klemens Kelm und Philipp Watermeyer danke ich für die Arbeiten an TEM und FIB sowie Alexander Francke für die Unterstützung während der Einarbeitung in das Hochtemperatur-XRD.

Für eine Vielzahl an fachlichen Diskussionen und Anregungen danke ich Nicole Knoblauch, Michael Wokon, Dr. Thomas Bauer, Dr. Peter Mechnich und Dr. Friedemann Call.

Für die stets hilfsbereite und angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich bei meiner gesamten Abteilung bedanken.

Dr. Damian Cupid und Nicolas Mayer vom Karlsruher Institut für Technologie danke ich für die Unterstützung mit calorimetrischen Messungen.

Ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Weiterer Dank gilt natürlich meinem Partner und meiner gesamten Familie.

Kurzzusammenfassung

Die Speicherung von Energie ist eines der Kernthemen innerhalb der Energiewende. Besonders für den Einsatz zeitlich fluktuierender Energiequellen sind Energiespeicher eine unumgängliche Voraussetzung. Beispielsweise müssen für die solarthermische Energieumwandlung (z.B. Solarturmkraftwerke) kurzfristige (Wolkendurchgang) und längerfristige (Tag/Nacht-Zyklen) Unterbrechungen kompensiert werden. Aktuell werden latente und sensible Wärmespeicher genutzt. Mit thermochemischen Speichern lässt sich hingegen eine deutlich höhere Speicherdichte erzielen. Bei dieser Speicherform werden chemisch umkehrbare Reaktionen zur Energiespeicherung genutzt.

Im Rahmen der Forschung zu thermochemischen Speicherkonzepten wird ein Fokus auf die reversiblen Redoxreaktionen von Metalloxiden gelegt. Diese Materialien werden bei hohen Temperaturen reduziert ($M_xO_{y+z} \rightarrow M_xO_y + z/2 O_2$ (M=Metall)), dabei wird Sauerstoff frei. Durch Luftzufuhr kommt es zur Rückreaktion, in Form einer Oxidation ($M_xO_y + z/2 O_2 \rightarrow M_xO_{y+z}$); dabei wird die gespeicherte Energie als Wärme abgegeben. Eine Redoxreaktion lässt sich prozesstechnisch aufgrund der gut umsetzbaren Gas-Feststoff-Abtrennung und der Möglichkeit in einem offenen Reaktionssystem zu arbeiten gut umsetzen.

Aufgrund der hinsichtlich Reaktionstemperatur, Reaktionsenthalpie, Zyklusstabilität und Materialkosten begrenzten Auswahl geeigneter einphasiger Metalloxide (Cobaltoxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Manganoxid), wurden im Rahmen dieser Arbeit speziell binäre metalloxidische Systeme untersucht. Bei den geeigneten getesteten Materialsystemen handelt es sich um Cobaltoxid/Eisenoxid, Kupferoxid/Cobaltoxid, Kupferoxid/Manganoxid und Manganoxid/Eisenoxid. Da diese Systeme jeweils Vor- und Nachteile aufweisen, kann keine universelle Materialempfehlung ausgesprochen werden. Vielmehr müssen die spezifischen Einsatzbedingungen der Speichermaterialien im Detail betrachtet werden. Dabei stehen der gewünschte Temperaturbereich und das Verhältnis der Materialkosten zur Reaktionsenthalpie im Fokus.

Stichworte:

Thermochemische Energiespeicherung, Metalloxid, Gas/Feststoff-Reaktion

Abstract

Storing energy is one of the crucial points of the phase-out from nuclear and fossil-fuel energy. Especially for the implementation of fluctuating energy sources, like solar irradiation, storage systems are essential. For solar thermal applications (e.g. Concentrated Solar Power (CSP) plants) short-term and long-term interruptions like passing clouds or day/night-cycles need to be bridged. Currently sensible or latent storage systems may be used. But for higher storage densities thermochemical energy storages are of special interest. They use chemical reversible reactions to store energy.

The reversible redox reactions of metal oxides show high potential as thermochemical storage material. At high temperatures suitable transition metal oxides will undergo a reduction reaction and by that thermal energy is absorbed ($M_xO_{y+z} \rightarrow M_xO_y + z/2 O_2$ (M=Metal)). Below specific equilibrium temperatures the re-oxidation takes place in air atmosphere ($M_xO_{y+z} \rightarrow M_xO_y + z/2 O_2$) and thermal energy will be delivered. Because of the gas-solid reaction and oxygen as heat transfer fluid metal oxides as thermochemical storage materials are of special interest from the procedural point of view.

Only view pure metal oxides show suitable reaction temperatures, reaction enthalpies, cycling stability and material costs (cobalt oxide, iron oxide, copper oxide and manganese oxide). Because of that binary metal oxide systems were analyzed in detail. Cobalt oxide/iron oxide, copper oxide/cobalt oxide, copper oxide/manganese oxide and manganese oxide/iron oxide are found to be suitable. It was shown, however, that none of the tested systems can be used for all applications. Rather an application dependent material recommendation needs to be found that considers parameters like the desired reaction temperature and the ratio between material costs and reaction enthalpy.

Keywords:

Thermochemical energy storage, Metal oxide, Gas/solid-reaction

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Stand der Technik	17
2.1	<i>Thermische Speicher.....</i>	17
2.2	<i>Thermochemische Speicher.....</i>	19
3	Synthese und Methoden.....	22
3.1	<i>Pulversynthese</i>	22
3.1.1	Herstellung der reinen Metalloxide aus Metallnitraten.....	22
3.1.2	Herstellung der Mischoxide durch die Sol-Gel-Methode nach Pechini	22
3.2	<i>Simultane Thermoanalyse – STA.....</i>	23
3.2.1	Diskussion der Methode	24
3.2.1.1	Kalibrierung.....	24
3.2.1.2	Separate Darstellung der Wärmekapazität und der Enthalpie	27
3.2.1.3	Auswertung der Peakfläche.....	27
3.2.1.4	Berechnung der Reaktionsenthalpie unter Berücksichtigung der Massenänderung	30
3.2.1	Messbedingungen für TG/DSC-Untersuchungen.....	34
3.3	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie – XRD.....</i>	36
3.4	<i>Rasterelektronenmikroskopie – REM.....</i>	37
4	Gleichgewichtsberechnung und Bestimmung des theoretischen Massenverlustes	38
5	Ergebnisse und Diskussion	40
5.1	<i>Einzeloxide</i>	40
5.1.1	Cobaltoxid.....	40
5.1.2	Manganoxid	46
5.1.3	Kupferoxid.....	49
5.1.4	Eisenoxid	53
5.2	<i>Mischoxide.....</i>	56
5.2.1	Cobaltoxid/Eisenoxid	57

5.2.1.1	0,0<x<0,3 „Spinell + Fe ₂ O ₃ “	57
5.2.1.2	0,3<x<0,4 „Spinell“	61
5.2.1.3	0,4<x<0,9 „Spinell Mischungslücke“	64
5.2.1.4	0,9<x<1,0 „Spinell“	68
5.2.1.5	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid	68
5.2.2	Cobaltoxid/Manganoxid	70
5.2.2.1	x=0,1 „Tetragonales (Mn,Co) ₃ O ₄ + (Mn,Co) ₂ O ₃ “	70
5.2.2.2	x=0,9 „Spinell“	72
5.2.2.3	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Cobaltoxid/Manganoxid	75
5.2.3	Kupferoxid/Cobaltoxid	76
5.2.3.1	0,0<x<0,07 „Spinell“	76
5.2.3.2	0,07<x<1,0 „Spinell + Tenorit“	79
5.2.3.2.1	0,07<x<0,4 „Rocksalt-Phase“ (ab 860-930 °C)	79
5.2.3.2.1	0,4<x<0,65 „Rocksalt-Phase + New Compound“ (ab 930 °C)	85
5.2.3.2.2	0,65<x<0,68 „New Compound“ (ab 930 °C)	88
5.2.3.2.3	0,68<x<1,0 „New Compound + Cuprit“ (ab 1030 °C)	90
5.2.3.3	x=0,33 „Spinell + Tenorit“ – Abkühlen unter Stickstoff	93
5.2.3.4	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid	102
5.2.4	Kupferoxid/Chromoxid	105
5.2.4.1	0,0<x<0,5 „CuCr ₂ O ₄ + CuO“	105
5.2.4.2	0,5<x<1,0 „Cr ₂ O ₃ + CuCr ₂ O ₄ “	109
5.2.4.3	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Chromoxid	109
5.2.5	Eisenoxid/Kupferoxid	110
5.2.5.1	0,0<x≤0,67 „CuO + Spinell Mischkristall“	110
5.2.5.2	0,67<x<1,0 „Spinell Mischkristall + Fe ₂ O ₃ “	113
5.2.5.3	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Eisenoxid/Kupferoxid	113
5.2.6	Kupferoxid/Manganoxid	115
5.2.6.1	0,0<x<0,33 „α-Mn ₃ O ₄ + Spinell“	115
5.2.6.2	0,33<x<0,36 „Spinell“	118
5.2.6.3	0,36<x<1,0 „Spinell + CuO“	118
5.2.6.3.1	0,36<x<0,55 „Spinell + Delafossit“ (ab 920 °C)	118
5.2.6.3.2	0,55<x<0,61 „Delafossit“ (ab 920-1060 °C)	120
5.2.6.3.3	0,61<x<1,0 „Delafossit + CuO“ (ab 920 °C)	120
5.2.6.4	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Manganoxid	122
5.2.7	Aluminiumoxid/Manganoxid	123
5.2.7.1	0,0<x<0,1 „Mn ₂ O ₃ “	124
5.2.7.2	0,1<x<1,0 „Mn ₂ O ₃ + Korund“	126
5.2.7.3	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid	128

5.2.8	Manganoxid/Eisenoxid.....	129
5.2.8.1	0,0<x<0,05 „Fe ₂ O ₃ “	129
5.2.8.2	0,05<x<0,54 „Fe ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₃ “	130
5.2.8.3	0,54<x<1,0 „Mn ₂ O ₃ “	131
5.2.8.4	Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Manganoxid/Eisenoxid	133
5.3	<i>Vergleich der Systeme Cobaltoxid/Eisenoxid, Cobaltoxid/Kupferoxid, Kupferoxid/Manganoxid, Manganoxid/Eisenoxid mit den jeweiligen Reinoxiden</i>	134
6	Zusammenfassung.....	139
7	Ausblick.....	142
8	Literaturverzeichnis	144
9	Anhang	146
9.1	<i>Zur Datenauswertung und Darstellung verwendete Software.....</i>	146
9.2	<i>STA – Kalibrierdaten</i>	146
9.3	<i>STA.....</i>	149
9.4	<i>REM.....</i>	163
9.5	<i>XRD</i>	174

1 Einleitung

Die Speicherung von Energie dient dazu, Energieerzeugung und Energieverbrauch zeitlich zu entkoppeln [1]. Es existieren verschiedene Möglichkeiten Energie zu speichern, z.B. elektrochemisch, mechanisch oder thermisch. Bei der in dieser Arbeit betrachteten thermischen Energiespeicherung wird Wärme gespeichert, wobei drei Speicherformen genutzt werden können: sensible, latente und thermochemische Speicher. Nach aktuellem Stand der Technik sind die sensiblen und latenten Speicher am meisten untersucht und werden bereits genutzt [1-9]. Die thermochemischen Speicher, welche chemische Reaktionen zur Wärmespeicherung nutzen, sind wiederum nur wenig untersucht [1, 3, 5, 6].

Zur thermochemischen Energiespeicherung wird dem Speichermaterial Wärme zugeführt. Dieses durchläuft eine endotherme Reaktion. Damit ist der Speicher beladen. Die Reaktionsprodukte werden separiert, um eine direkte Rückreaktion beim Abkühlen zu vermeiden und solange in diesem Zustand aufbewahrt, bis Energie benötigt wird. Das Zusammenführen der Reaktionsprodukte führt - gegebenenfalls nach thermischer Aktivierung - zu einer exothermen Rückreaktion, die bei Gleichgewichtstemperatur freiwerdende Wärme kann genutzt werden [1-3, 5-7, 10-13]. Neben der Separation beider Reaktanten und der damit verbundenen Langzeitspeicherung, existiert das Konzept der Kurzzeitspeicherung von Wärme. Zur Realisierung dieses Konzeptes ist eine Separation der Reaktionspartner nicht nötig. Das Metalloxid würde in diesem Fall beim Abkühlen direkt reoxidieren. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Konzept der Langzeitspeicherung.

Thermochemische Speichermaterialien sollten die folgenden Anforderungen erfüllen:

- schnelle und reversible Reaktionen im gewünschten Temperaturbereich
- hohe Energiespeicherdichten
- hohe Zyklenstabilität, kostengünstig und nicht gesundheitsgefährdend [1, 6, 8]

Ein großes Potential zur thermochemischen Energiespeicherung bei hohen Reaktionstemperaturen (>400 °C) wird Metalloxiden mit Kationen verschiedener Oxidationszustände, z.B. Cobaltoxid [7, 12, 13], zugeschrieben. Diese durchlaufen eine Gas/Feststoff-Reaktion, was das Separieren der Reaktionsprodukte erleichtert, und nutzen dabei Sauerstoff bzw. Luft als Reaktant und als Wärmeträgerfluid. Luft als Wärmeträgerfluid erlaubt es, innerhalb eines offenen Systems zu arbeiten. Nur das reduzierte Metalloxid muss für eine Langzeitspeicherung gegebenenfalls unter Sauerstoffabschluss gespeichert werden, wohingegen das Gas direkt aus der Umgebung bezogen werden kann [7, 10, 12, 13]. Entsprechend ist es nicht nötig den gasförmigen Reaktanten zu verdichten/verflüssigen und separat in einem Tank zu speichern. Dies liefert eine Kosten- und Energieersparnis [1, 6, 10, 12]. Eine thermochemische Redoxreaktion läuft wie folgt ab:

Beladen (endotherme Reaktion): $M_xO_{y+z} \rightarrow M_xO_y + z/2 O_2$

Entladen (exotherme Reaktion): $M_xO_y + z/2 O_2 \rightarrow M_xO_{y+z}$ [10, 12, 13]

Als Speichermaterialien stehen nur wenige reine Metalloxide zur Verfügung, die die genannten Kriterien erfüllen. Dabei sind besonders die Energiespeicherdichte, die Reaktionstemperatur und die Materialkosten die limitierenden Faktoren [8, 10, 12, 13]. Den Metalloxiden Cobaltoxid, Bariumoxid, Kupferoxid, Manganoxid, Eisenoxid und Vanadiumoxid wird in der Literatur das größte Speicherpotential zugeschrieben [7, 8, 12, 13]. Aufgrund der geringen Auswahl potentieller Metalloxide, wurde speziell in den letzten drei Jahren ein deutlicherer Fokus auf Mischoxide gelegt. Besonders von Interesse erschienen dabei Materialien, die die Komponente Manganoxid oder Cobaltoxid enthalten [12, 13]. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Mischung mehrerer Metalloxide Eigenschaften wie Reaktionszeit, Reaktionstemperatur oder Zyklenstabilität positiv beeinflussen kann [12].

Auch im Rahmen dieser Arbeit wird das Potential von binären Metalloxidsystemen hinsichtlich thermochemischer Eigenschaften, Mikrostruktur und Phasenbestand intensiv untersucht. Dafür wurden sowohl die Reinoxide Manganoxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Cobaltoxid, als auch diverse Zusammensetzungen der binären Metalloxidsysteme Cobaltoxid/Eisenoxid, Cobaltoxid/Manganoxid, Kupferoxid/Cobaltoxid, Kupferoxid/Chromoxid, Eisenoxid/Kupferoxid, Kupferoxid/Manganoxid, Aluminiumoxid/Manganoxid und Manganoxid/Eisenoxid untersucht. Für die Eignung als Speichermaterial sind besonders die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit und die Enthalpiewerte, welche mit der Redoxreaktion einhergehen und in erster Näherung mit der Massenänderung korrelieren, von Interesse. Diese Werte werden aus Simultanen Thermoanalyse (STA) Messungen gewonnen und hinsichtlich der Eignung zur thermochemischen Energiespeicherung diskutiert. Ebenfalls relevant sind die chemische Stabilität des reduzierten Materials bei Raumtemperatur und die mikrostrukturellen Veränderungen eines Materials durch die thermische Zyklierung. Die beiden Parameter Mikrostruktur und Phasenbestand wurden durch die Kombination der Methoden Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) intensiver betrachtet.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der genannten Methoden Metalloxide hinsichtlich ihrer Eignung als thermochemisches Speichermaterial zu untersuchen. Dafür wurden die vier genannten Reinoxide, sowie acht binäre Metalloxidsysteme ausgewählt. Es erfolgt eine Diskussion der Systeme zu dem Phasenbestand und der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien, zu den Resultaten aus der thermischen Zyklierung in der STA und zur Veränderung des Phasenbestandes und der Mikrostruktur nach den STA-Untersuchungen, verbunden mit dem Abkühlen unter Stickstoff. Die Abkühlung in einer sauerstofffreien Atmosphäre dient dazu, die Rückreaktion zu verhindern und die Hochtemperaturphase metastabil zu erhalten. Dafür wurde zur Entzerrung der Vielzahl an untersuchten Zusammensetzungen in den binären Systemen eine zusammensetzungsspezifische Unterteilung des Phasendiagramms vorgenommen und in Unterkapiteln dargestellt. Am Ende der Arbeit erfolgt ein Vergleich zwischen geeigneten binären Systemen und den zugehörigen Reinoxiden, wodurch Empfehlungen für verschiedene, zur Speicheranwendung geeigneter binärer Systeme ausgesprochen werden können.

2 Stand der Technik

2.1 Thermische Speicher

Fossile Brennstoffe dominieren national und international den Markt der Energieversorgung. In Anbetracht des Preisanstieges für fossile Brennstoffe, resultierend aus deren Knappheit, und der Klimaschutzziele, verbunden mit der Reduktion des CO₂-Ausstoßes, wird die Implementierung von regenerativen Energiequellen immer bedeutender [1-3]. Hierbei werden neben den bereits weitverbreiteten Methoden Windenergie und Photovoltaik, auch solarthermische Kraftwerke immer interessanter. Speziell im Fall dieser fluktuierenden Energiequellen sind Wärmespeicher eine Notwendigkeit. Sie steigern die Verfügbarkeit der Wärme-/Energiequellen um ein vielfaches. Neben den solarthermischen Kraftwerken, stellt auch die Nutzung von Abwärme ein potentiell Anwendungsbereich für thermische Speicher dar [1].

Thermische Energiespeicher (TES) haben die Aufgabe, temporär thermische Energie zu speichern. Diese wird bei Bedarf durch die Entladung des Speichers freigesetzt und somit bereitgestellt [2-4]. Die Anforderungen an TES sind:

- eine hohe Speicherdichte des Speichermaterials,
- ein guter Wärmefluss zwischen Wärmeträgerfluid und Speichermaterial,
- die mechanische und chemische Stabilität des Speichermaterials (Langzeitzyklenstabilität),
- die chemische Kompatibilität zwischen Wärmeträgerfluid, Wärmetauscher und Speichermaterial zur Vermeidung von Korrosion,
- eine vollständige Reversibilität der Reaktion, auch über viele Speicherzyklen hinweg,
- geringe Wärmeverluste,
- niedrige Kosten,
- möglichst geringe negative Auswirkungen des Speichers auf die Umwelt und
- die Kontrollierbarkeit des Prozesses [3, 5].

Das spätere Speicherdesign wird an diesen Anforderungen gemessen und ihnen angepasst. Dafür spielen insbesondere die Einsatztemperatur, die Speicherkapazität und die Integration des Speichers in die bestehenden Prozesse eine wichtige Rolle [3-5]. Gemäß dieser Kriterien, werden die drei Komponenten ausgewählt, welche einen TES im wesentlichen aufbauen. Dabei handelt es sich um das Speichermedium, das sensibel, latent oder thermochemisch Wärme speichern kann, den Energietransfermechanismus, welcher dem Speichermedium die Wärme zuführt bzw. diese ableitet, und das Behältersystem, welches hauptsächlich mit dem Speichermedium gefüllt ist und dieses von der Umgebung trennt [5].

Wie bereits erwähnt, existieren drei unterschiedliche Materialkonzepte um thermische Energie zu speichern. Der sensible, der latente und der thermochemische Ansatz [1-9].

Sensible Speicher speichern thermische Energie durch die Veränderung der Materialtemperatur entsprechend ihrer spezifischen Wärmekapazität. Dabei durchlaufen die Materialien innerhalb des definierten Temperaturbereiches keinen Phasenwechsel. Die hierfür verwendeten Materialien sind flüssig oder fest. Bei Festkörperspeichern handelt es sich z.B. um Keramiken, Sande oder Beton. Als Flüssigkeiten werden Salzschnmelzen, Mineralöle oder synthetische Öle verwendet. Sowohl Flüssigkeiten, als auch Festkörper bieten Vor- und Nachteile, entsprechend ist eine Materialauswahl gemäß der gewünschten Anwendung und des relevanten Temperaturbereiches zu treffen [2-9]. Flüssigkeiten, wie Salzschnmelzen oder Thermoöle, sind die aktuell am intensivsten untersuchten sensiblen Speicher. Sie sind für die Anwendung im Solarkraftwerk von großem Interesse, da sie innerhalb verschiedener Kraftwerkskonzepte (Zentralreceiver, Parabolrinnen, Parabolspiegel), aufgrund ihres Aggregatzustandes, gut integriert werden können. Gleichzeitig stellen speziell die Salzschnmelzen eine große Herausforderung, hinsichtlich möglicher Korrosionseffekte oder einer möglichen unerwünschten Erstarrung der Schmelze, dar [3, 5, 14].

Bei der Latentwärme-Speicherung wird die aus dem Phasenwechsel eines Materials resultierende Wärme zur Speicherung genutzt [2-8]. Dieser Phasenwechsel kann von fest zu flüssig oder von flüssig zu gasförmig erfolgen. Die fest-flüssig Umwandlung ist aktuell das stärker untersuchte System und hierfür geeignete Materialien werden als Phase Change Material (PCM) bezeichnet [3, 5]. PCMs liefern gegenüber sensiblen Speichern den Vorteil, dass sie höhere Speicherdichten besitzen und somit größere Mengen Energie mit einem relativ kleinen Materialvolumen gespeichert werden können [3, 4]. Des Weiteren werden aktuell die Materialkosten für dieses Konzept am geringsten, im Vergleich zu thermochemischen oder sensiblen Speichern, eingeschätzt [3]. Von Nachteil hingegen ist, dass dieses Konzept zum jetzigen Zeitpunkt, hinsichtlich des Speichermaterials und des Reaktordesigns nur unzureichend in bestehende Prozesse implementierbar ist [3]. Beispielhaft für PCMs können NaNO_3 , KNO_3 und KOH , sowie diverse Mischungen, z.B. 52 wt% Zn + 48 wt% Mg oder 33 wt% NaCl + 67 wt% CaCl_2 , genannt werden [3, 5].

Das dritte Speicherkonzept beschreibt die thermochemischen Speicher. Es wird Energie durch eine chemisch reversible Reaktion gespeichert. Die Beladung des Speichers entspricht einer endothermen Reaktion. Die aus dem Beladungsvorgang resultierenden Produkte werden anschließend separat voneinander zwischengelagert und bei Energie-/Wärmebedarf wieder zusammengebracht. Dies führt zur exothermen Rückreaktion, welche Wärme abgibt [1-3, 5-8, 10-13]. Der betrachtete Prozess wird durch eine reversible Reaktion definiert, entsprechend kann der Speicher im Anschluss erneut beladen werden. Diese Speicherform kann hohe Speicherdichten realisieren, Energie über längere Perioden speichern und hinsichtlich möglicher Anwendungen, durch eine Vielzahl an potentiellen Materialien ein breites Temperaturspektrum bedienen [1-3, 5-8, 11, 12]. Jedoch ist dieses Konzept, im Vergleich zu sensiblen oder latenten Speichern, noch wenig untersucht und bedarf intensiver Forschung [1, 3, 5, 6].

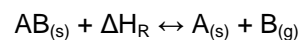
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass TES essentiell sind, um zeitlich fluktuierende Energiequellen besser nutzbar zu machen. Aktuell werden nur die sensiblen Speicher im großtechnischen Maßstab eingesetzt. Latente Wärmespeicher sind ebenfalls verhältnismäßig weit entwickelt. Die Entwicklung thermochemischer Speicher steht dagegen erst am Anfang, weist aber ein großes Entwicklungspotential auf. Für die Entwicklung aller Speicherkonzepte steht die spätere Anwendung im Vordergrund, da diese den Temperaturbereich, die verwendbaren Materialien, die maximalen Kosten und die Prozessintegration bestimmen.

2.2 Thermochemische Speicher

Zur thermochemischen Energiespeicherung wird eine reversible chemische Reaktion zur Speicherung von Wärme genutzt. Gegenüber sensiblen oder latenten Speichern haben diese den Vorteil einer deutlich größeren Speicherdichte, eines deutlich kompakteren Speicherdesigns und der Langzeitspeicherbarkeit von Wärme. Des Weiteren kann ein größerer Temperaturbereich durch unterschiedliche Materialien abgedeckt werden [1, 3, 5, 6, 12, 13].

Zur Beladung des Speichers wird das Speichermaterial erhitzt. Eine endotherme Reaktion läuft ab und die Reaktionsprodukte werden separiert, um eine direkte Rückreaktion beim Abkühlen zu verhindern. Wenn die Wärme zu einem späteren Zeitpunkt benötigt wird, werden die Reaktionsprodukte wieder zusammengeführt und die exotherme Rückreaktion findet statt. Dabei wird Wärme frei, das heißt der Speicher wurde entladen und es liegt wieder das Ausgangsprodukt vor [1-3, 5-8, 10-13]

Eine Beladung dieser Art läuft in einem Solarkraftwerk während der Sonnenstunden ab. Die Entladung hingegen würde zu Zeiten von Wolkendurchzug oder bei Nacht erfolgen, wenn Wärme/Energie beim Verbraucher benötigt wird. Gut geeignet für eine solche Form der Speicherung ist eine Gas/Feststoff-Reaktion. Diese kann wie folgt beschrieben werden [1, 6-8, 12, 13]:



In diesem Fall liegen AB und A als Feststoff vor und B ist die Gasphase. Eine solche Reaktion ermöglicht es, die Reaktanten leicht voneinander zu separieren.

Ein Material ist dann zur thermochemischen Energiespeicherung geeignet, wenn:

- die Energiespeicherdichte hoch ist,
- die Gleichgewichtstemperatur für die Anwendung passend ist,
- die Reaktion reversibel und zyklenstabil abläuft,
- und idealerweise große Mengen des Materials preiswert vorliegen und dies als toxikologisch unbedenklich gilt [1, 6, 8].

Tabelle 1: Beispiele für thermochemische Speichermaterialien [1, 3, 5, 6, 8, 12].

Reaktionstyp	Reaktion	Reaktionstemperatur (-bereich) °C
Deammonierung	$\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	40-160
Dehydratisierung (Salzhydrat)	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$	150-200
Decarboxylierung (Metallcarbonat)	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	350-450
Dehydratisierung (Metallhydroxid)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	450-550
Redoxreaktion (Metalloxid)	$2 \text{MnO}_2 \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{O}_2$	530
Decarboxylierung (Metallcarbonat)	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	850-950

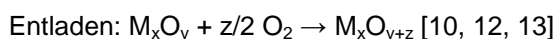
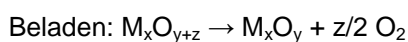
Für den späteren Anwendungsbereich ist es möglich, die thermochemischen Speichermaterialien (Tabelle 1) in drei Temperaturbereiche aufzuteilen, bis 100 °C, 100-400 °C und ab 400 °C [1].

In dem Bereich bis 100 °C sind insbesondere Anwendungen interessant, bei denen Abluft neben den anvisierten Temperaturen eine gewisse Feuchtigkeit aufweist. Hier ist es möglich Hydratisierungsreaktionen zu nutzen, da der gasförmige Reaktionspartner bereits in der Umgebungsluft in ausreichender Menge vorliegt. Solche Prozesse finden in der Milchverarbeitung, Wäschereien oder der Papierindustrie Anwendung [1].

Zwischen 100 und 400 °C sind Anwendungen im Bereich der Gewinnung und Verarbeitung von Baustoffen und der chemischen Grundstoffindustrie denkbar. Hierbei soll die Abwärme der Prozesse genutzt werden [1].

Für Reaktionen >400 °C ist der Einsatz in der Metallerzeugung, der Glas- und Keramikindustrie und in Solarkraftwerken möglich [1]. Der weite realisierbare Temperaturbereich kann dabei durch verschiedene Materialgruppen und deren reversible Reaktionen abgedeckt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Untersuchung von Metalloxiden zur thermochemischen Speicherung gelegt, welche für den Anwendungsbereich >400 °C einsetzbar sind [3, 7, 8, 10, 12, 13]. Diese bieten im Gegensatz zu anderen thermochemischen Speichermaterialien den Vorteil, dass die Reaktionen:



in einem offenen System ablaufen können. In diesem Fall fungiert O₂ bzw. Luft als Reaktant und Wärmeträgerfluid [7, 10, 12, 13]. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu einem geschlossenen System, welches z.B. bei einer Decarboxylierung zum Einsatz kommen würde, das gasförmige Produkt nicht aufgefangen und separat gespeichert werden muss [1, 6, 7, 12]. Für einen solchen Speicherprozess (beispielsweise bei der Bildung von CO₂) wäre ein zusätzlicher Speicherbehälter nötig und die Gase

müssten für die Lagerung verdichtet oder verflüssigt werden, wodurch zusätzliche Energie benötigt wird [1, 6, 10, 12].

In der Literatur finden sich erst wenige Hinweise auf Metalloxide zur thermochemischen Hochtemperaturwärmespeicherung. Bei der Suche nach geeigneten Materialien wird die Auswahl speziell durch die Faktoren der Materialkosten, der geeigneten Reaktionstemperatur, der Enthalpie, und der Toxizität begrenzt [8, 10, 12, 13]. Daher kommen zum Beispiel prinzipiell geeignete Materialien, wie PtO_2 oder Rh_2O_3 , wegen zu hoher Materialkosten nicht in Frage [12].

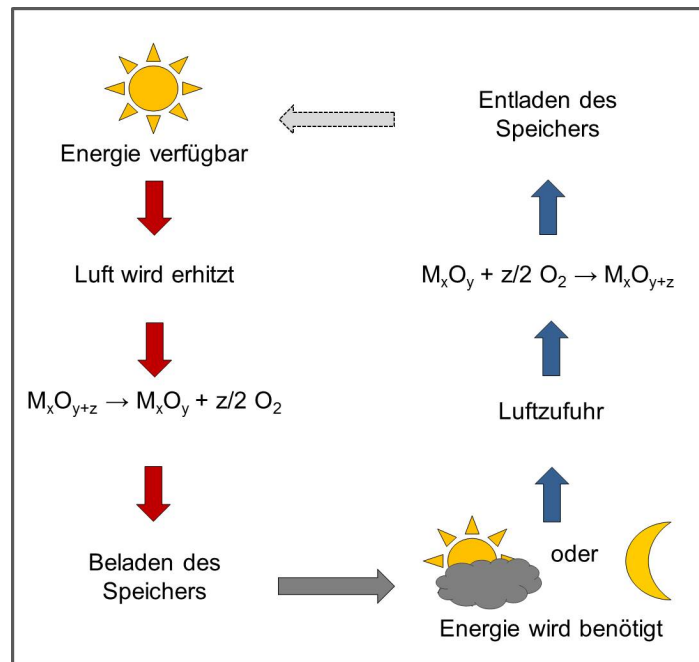


Abbildung 1: Prinzip der thermochemischen Wärmespeicherung mit Metalloxiden am Beispiel eines konzentrierenden Solarkraftwerkes.

Aus ökonomischer Sicht werden folgende Metalloxide in der Literatur als besonders interessant herausgestellt: Co_3O_4 , BaO , Mn_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 und V_2O_5 [7, 8, 12, 13]. Der Fokus einiger Arbeiten lag auf Co_3O_4 als Speichermaterial, da es mit einer Reaktionstemperatur von $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ prozesstechnisch gut nutzbar ist und mit den in der Literatur vermerkten 844 J/g eine hervorragende Enthalpie aufweist [7, 12, 13]. Aber auch Mischoxide wie Manganoxid/Cobaltoxid oder Manganoxid/Eisenoxid wurden als relevant betrachtet [12, 13]. Hier liegt der Fokus auf der Verbesserung der Zyklenstabilität und der Veränderung/Anpassung der Gleichgewichtstemperatur [13].

Metalloxide sind wegen ihrer hohen Reaktionstemperaturen für die konzentrierenden Solarkraftwerke besonders interessant. In diesem Fall liegen die anvisierten maximalen Arbeits- und Speichertemperaturen bei etwa 1000 bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

3 Synthese und Methoden

3.1 Pulversynthese

Die Pulversynthese erfolgte durch die Sol-Gel-Methode mittels Metallnitratlösungen. Es ist möglich, durch dieses Syntheseverfahren eine hohe Reinheit, eine gleichmäßige Korngrößenverteilung und eine homogene Elementverteilung zu garantieren. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ausgangsmaterialien wurden neben den Mischoxiden auch die reinen Metalloxide aus Metallnitratlösungen hergestellt.

3.1.1 *Herstellung der reinen Metalloxide aus Metallnitraten*

Zur Herstellung der Reinoxide wurden die Nitratsalze $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit einer Reinheit von 99,99 % (Alfa Aesar), zunächst schrittweise nacheinander auf 120, 220 und 450 °C erhitzt. Dabei entweichen die nitrosen Gase und das Kristallwasser. Im Anschluss folgt ein Kalzinierungsschritt bei 800 °C für 2 h, um sicherzustellen, dass die Nitratverbindung vollständig in das Metalloxid umgesetzt wurde.

3.1.2 *Herstellung der Mischoxide durch die Sol-Gel-Methode nach Pechini*

Die Mischoxide wurden über die Sol-Gel-Methode gemäß dem Pechini-Ansatz hergestellt, welcher bereits durch Gajbhiye et al. [15] und Prasad et al. [16] beschrieben wurde. Dabei wird Zitronensäure als Gelbildner genutzt. Dieser Ansatz ermöglicht es auch komplexe Mischoxide herzustellen.

Es werden zunächst Lösungen der benötigten Metallnitrats hergestellt. Diese werden in den gewünschten molaren Verhältnissen, einpipettiert. Es folgt ein schrittweises Erhitzen der Lösung in den folgenden Schritten:

- 120 °C, 2 h: Abgabe des externen Wassers.
- 180 °C, 2 h: Beginnende Gelbildung und Abgabe von strukturell gebundenem Wasser.
- 220 °C, 2 h: Abgabe der nitrosen Gase.
- 450 °C, 2 h: Die nitrosen Gase und das Kristallwasser sollten vollständig abgedampft sein.
- 800 °C, 2 h: Kalzinierung

In den folgenden Kapiteln zu den Mischoxiden werden jeweils die zugehörigen Phasendiagramme, gemäß den genannten Quellen aufgeführt. Die hergestellten und untersuchten Mischoxidzusammensetzungen jedes Systems werden durch eine gestrichelte hellgraue Linie im Phasendiagramm dargestellt.

3.2 Simultane Thermoanalyse – STA

Die Simultane Thermoanalyse kombiniert die Messmethoden TG (Thermogravimetrie) und DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie). Das Prinzip der TG ermöglicht die Untersuchung von Massenänderungen während eines definierten Temperaturprogramms. Bei der DSC wird die Temperaturdifferenz zwischen einem Probenziegel und einem Referenzziegel zeitabhängig gemessen. Das Analysegerät STA 449 F3 Jupiter der Firma Netzsch, ausgestattet mit einem Hochtemperaturofen mit SiC-Heizelementen (max. Temperatur 1520 °C), ermöglicht es, ausschließlich das TG-Signal oder gleichzeitig das TG- und DSC-Signal mit einem anderen Trägersystem zu messen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden zur Ermittlung der Materialkenndaten genutzt. In den nachfolgenden Kapiteln wird die Methode DSC/TG näher diskutiert, da diese im Gegensatz zu einer reinen TG-Untersuchung, deutlich fehlerbehafteter ist. TG-Untersuchungen wurden ausschließlich für die in Kapitel 5.2.3.3 untersuchten tablettenförmigen Proben auf einem mit Pt-Folie bespannten Korundteller durchgeführt und in dem entsprechenden Kapitel näher erläutert.

Die kombinierten TG/DSC-Untersuchungen pulverförmiger Proben erfolgten an allen untersuchten Materialzusammensetzungen in Pt/Rh-Tiegeln, sodass eine Reaktion der Metalloxide mit dem Tiegelmateriale ausgeschlossen werden kann. Alternativ stehen Al₂O₃- oder Graphit-Tiegel für den betrachteten Temperaturbereich (>800 °C) zur Verfügung, welche sich für die Untersuchung von Metalloxiden jedoch nicht eignen. Die Messungen wurden entgegen den Empfehlungen des Herstellers ohne einen gestanzten Pt/Rh-Deckel als Tiegelaufsatz durchgeführt, um einen besseren Kontakt der Probe mit der umgebenden Atmosphäre zu garantieren. Anhand dieser Messmethode ist es möglich die Reaktionszeit, die Reaktionsenthalpie, die Reaktionstemperatur und den Massenverlust/-zunahme für die Redoxreaktion von Metalloxiden zu bestimmen.

Zur Auswertung der Daten des DSC-Signals sind Kalibrierungen der Temperatur und der Empfindlichkeit notwendig. Diese Kalibrierungen erfolgen in Pt/Rh-Tiegeln mit Hilfe von Salzen als Referenzmaterial. Bei den Salzen handelt es sich um RbNO₃ (163,6 °C), KClO₄ (301,9 °C), Ag₂SO₄ (426,5 °C), CsCl (476 °C), K₂CrO₄ (666,9 °C) und BaCO₃ (808,6 °C). Oberhalb der Schmelztemperatur von BaCO₃ liegt kein Kalibriersalz vor. In Folge dessen kann für höhere Temperaturen nur eine angenäherte Kalibrierung hinsichtlich Empfindlichkeit bzw. Temperatur vorgenommen werden.

Für die Kalibrierung werden die Salze jeweils zu etwa 20 mg in den Probenziegel gegeben und gemäß der zu untersuchenden Reaktionstemperatur, einmal erhitzt und kontrolliert abgekühlt (Referenzziegel bleibt leer). Es folgt eine Wiederholungsmessung. Die resultierenden Peaks werden hinsichtlich Onset-Temperatur und Empfindlichkeit ausgewertet und es werden die jeweiligen Mittelwerte bestimmt. Mit Hilfe der Daten wird eine Kalibrierung für die Empfindlichkeit und die Temperatur erstellt.

3.2.1 Diskussion der Methode

Die Messung und Auswertung des DSC-Signals innerhalb einer STA ist mit einer Vielzahl von Parametern verbunden, die kritisch hinterfragt werden müssen und zu variierenden Ergebnisse besonders hinsichtlich der Reaktionsenthalpie führen können. Dazu zählen:

- die Kalibrierung,
- die nicht vorhandene Möglichkeit der Trennung von Wärmekapazität (c_p) und Enthalpie,
- das Setzen der Auswertegrenzen für die Peakflächen,
- der zur Auswertung der Peakfläche verwendete Kurvenverlauf,
- sowie die für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie verwendete Masse.

Im Folgenden werden diese Punkte näher diskutiert.

3.2.1.1 Kalibrierung

Für DSC-Untersuchungen ist es nötig, die STA hinsichtlich der Empfindlichkeit (nötig zur Bestimmung der Enthalpie in J/g) und der Temperatur zu kalibrieren. Für die Kalibrierung können spezifische Reaktionen von Salzen oder das Aufschmelzen von Metallen genutzt werden. Aufgrund der potentiellen Legierungsbildung von Metallen mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pt/Rh-Tiegeln kommen diese für die Kalibrierung nicht in Frage. Andere Tiegelmateriale, zum Beispiel aus Al_2O_3 können für die Untersuchungen von Metalloxiden nicht genutzt werden, da mit einer Reaktion beider Materialien zu rechnen ist. Entsprechend kommen für die Kalibrierung nur Salze in Frage, deren höchste zu kalibrierende Temperatur bei $808^\circ C$ ($BaCO_3$) liegt und somit unterhalb der Reaktionstemperaturen der betrachteten Metalloxide.

Die Kalibrierung der Thermoelemente ist für die Bestimmung der Onset-Temperatur oder Peak-Temperatur aus dem DSC-Signal relevant. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die anhand verschiedener Kalibrierungen gemessenen Umwandlungstemperaturen für Co_3O_4/CoO nur geringe Abweichungen untereinander aufweisen. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die Temperatur-Kalibrierung nur mit einem geringen Fehler behaftet ist.

Die Kalibrierung der Empfindlichkeit, anhand welcher die Reaktionsenthalpie bestimmt wird, ist hingegen deutlich fehleranfälliger. Dies resultiert aus dem Verlauf der angefitteten Kalibrierkurve, welche bis $808^\circ C$ basierend auf den Messpunkten durch die Salzkalibrierung verläuft. Ab $808^\circ C$ hingegen wird der Kurvenverlauf bis $1520^\circ C$ extrapoliert und somit ohne Messpunkte verlängert. Anhand der Kalibrierkurve wird der temperaturabhängige Kalibrierfaktor in $\mu V/mW$ bestimmt. Dieser ist für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie in J/g relevant und kann bereits bei geringen Abweichungen zu deutlichen Veränderungen des Enthalpiewertes führen. In Tabelle 2 sind am

Beispiel der Reduktion von Cobaltoxid drei Datensätze für drei unterschiedliche Kalibrierungen aufgeführt. Die Peakfläche, der Kalibrierfaktor und die Einwaage werden für die Berechnung der Enthalpie benötigt und sind entsprechend in grau dargestellt.

Tabelle 2: Reaktionsenthalpien von Cobaltoxid für drei unterschiedliche Kalibrierungen. Die Werte der Reaktionsenthalpie basieren auf der Onset-Temperatur, dem Kalibrierfaktor, der Peakfläche und der Einwaage.

Kalibrierung	Enthalpie J/g	Onset-Temperatur °C	Kalibrierfaktor $\mu\text{V}/\text{mW}$	Peakfläche $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	Einwaage mg
1	718,9	920,6	0,2192	2130	14,3
2	612,6	919,8	0,2476	2718	18,9
3	575,1	922,7	0,2332	2471	19,7

Der Kalibrierfaktor wird anhand der Kurvenfunktion abhängig von der Onset-Temperatur bestimmt. Die entsprechenden Kalibrierkurven inklusive der zugehörigen Kurvenfunktion sind für die drei Kalibrierungen in Abbildung 2 dargestellt. Tabellen mit den zugehörigen Messwerten befinden sich im Anhang.

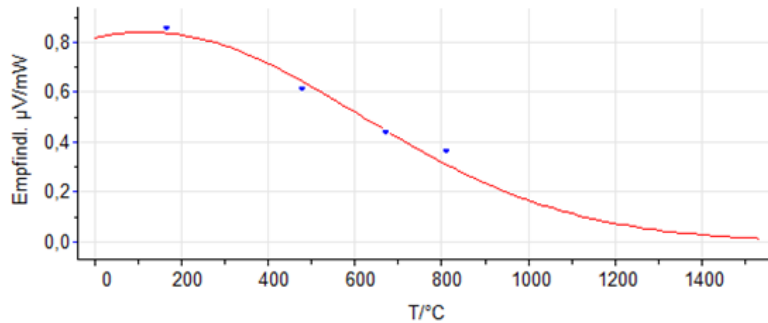
Anhand der in Abbildung 2 dargestellten Messdaten wird deutlich, dass mit einer Veränderung des temperaturabhängigen Kalibrierfaktors eine Veränderung der gemessenen Reaktionsenthalpie einhergeht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Kurvenverlauf des Fits durch diverse Variationen verändert werden kann. Es ist beispielsweise möglich, durch das Messen einer größeren Vielzahl von Kalibriersalzen die bei Temperaturen $<400^\circ\text{C}$ reagieren, eine stärkere Wichtung des Kurvenverlaufes auf die niedrigen Temperaturen zu legen. Des Weiteren ist es möglich, innerhalb der Software „Sensitivity Calibration“ (Netzsch) den einzelnen Salzen unterschiedliche „mathematische Wichtung“ innerhalb des Fits zuzuordnen. Daraus resultiert, dass unterschiedliche Kalibrierkurven und damit verbunden variierende Kalibrierfaktoren zu den erheblichen Unterschieden der in Tabelle 2 dargestellten Enthalpien für eine identische Substanz (Co_3O_4) führen.

Bezugnehmend auf die variablen Kalibrierparameter sind im Anhang die im Rahmen der Arbeit zur Erhebung der STA-Datensätze verwendeten Kalibrierdatensätze separat aufgeführt (Tabelle 35, Tabelle 36, Tabelle 37, Tabelle 38).

$$f(x) = \left(P_2 + P_3 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right) + P_4 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 + P_5 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^3 \right) \cdot e^{\left(\left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 \right)}$$

$$P_0=164,2; P_1=693,12; P_2=0,8381; P_3=-0,10705; P_4=0,0; P_5=0,0$$

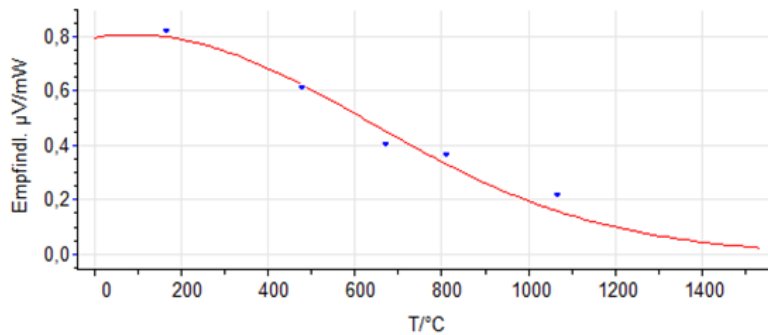
1



$$f(x) = \left(P_2 + P_3 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right) + P_4 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 + P_5 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^3 \right) \cdot e^{\left(\left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 \right)}$$

$$P_0=164,2; P_1=776,50012; P_2=0,79753; P_3=-0,16362; P_4=0,0; P_5=0,0$$

2



$$f(x) = \left(P_2 + P_3 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right) + P_4 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 + P_5 \cdot \left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^3 \right) \cdot e^{\left(\left(\frac{x - P_0}{P_1} \right)^2 \right)}$$

$$P_0=164,2; P_1=701,19403; P_2=0,79795; P_3=-0,4289; P_4=0,0; P_5=0,0$$

3

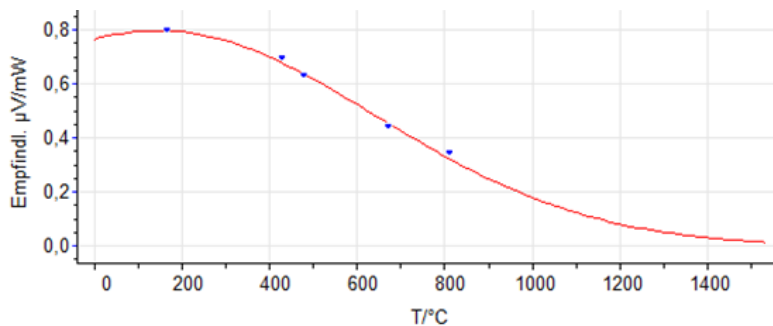


Abbildung 2: Kalibrierkurven und Kurvenfunktion der für die Bestimmung der Reaktionsenthalpien in Tabelle 2 notwendigen Kalibrierungen. (Kalibrierrohdaten finden sich im Anhang Tabelle 32, Tabelle 33, Tabelle 34)

3.2.1.2 Separate Darstellung der Wärmekapazität und der Enthalpie

Bei einer STA-Messung wird die Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Entsprechend ist es nicht möglich, die Reaktionsenthalpie ohne den Einfluss der Wärmekapazität des Materials zu messen, da sich diese überlagern. Somit unterscheiden sich die gemessenen Werte der Reaktionsenthalpie in jedem Fall zu geringen Anteilen von den Literaturwerten der reinen Metalloxide Cobalt-, Kupfer-, Mangan- und Eisenoxid, da diese ausschließlich die freiwerdende Enthalpie während der Umwandlungsreaktion betrachten.

Messungen, bei denen beide Einflussgrößen unabhängig voneinander untersucht werden können, sind beispielsweise an einem Kalorimeter möglich und erfolgten im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel von Cobaltoxid an einem „Alexsys 1000“ von Setaram am Forschungszentrum Karlsruhe (KIT, IAM-AWP). Dabei wurde zunächst CoO bei einer konstanten Temperatur von 700°C unter reiner Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Das zu Co₃O₄ oxidierte Material wird im Anschluss erneut im Kalorimeter bei 700 °C hinsichtlich seiner spezifischen Wärmekapazität gemessen. Wird die ermittelte Wärmekapazität von Co₃O₄ von der Umwandlungsenthalpie inklusive der Wärmekapazität abgezogen, ergibt sich die reine Umwandlungsenthalpie von CoO zu Co₃O₄ bei Raumtemperatur.

3.2.1.3 Auswertung der Peakfläche

Die Auswertung der Peakfläche kann anwenderbedingt sehr unterschiedlich erfolgen und birgt entsprechend ein großes Potential, für identische Rohdaten unterschiedliche Messergebnisse zu erzeugen. Dabei sind das Setzen der Auswertegrenze und die zur Peakflächenauswertung genutzten Kurvenfunktionen die fehlerbehafteten Faktoren. Im Folgenden werden diese Punkte am Beispiel der Umwandlung von Mn₂O₃ zu Mn₃O₄ erläutert.

Die der Auswertung einer STA-Messung zugrundeliegende Software der Firma Netzsch (Proteus 6.1) ermöglicht es, die Peakfläche über verschiedene Kurvenfunktionen anzupassen. Es liegen unter anderem die Methoden des linearen, tangentialen und sigmoidalen Fits, als auch die Funktion Bezier vor. In Abbildung 3 sind diese vier Funktionen anhand einer identischen Messung dargestellt. Es zeigt sich, dass die Peakflächenauswertung bezogen auf dieses Beispiel zwischen Bezier- und Tangential-Funktion einen Unterschied von ~10 % aufweist. Daher wurde versucht, sich innerhalb dieser Arbeit immer auf eine identische Kurvenfunktion zur Auswertung des DSC-Signals zu beziehen. Dafür wurde die sigmoidale Kurvenauswertung gewählt.

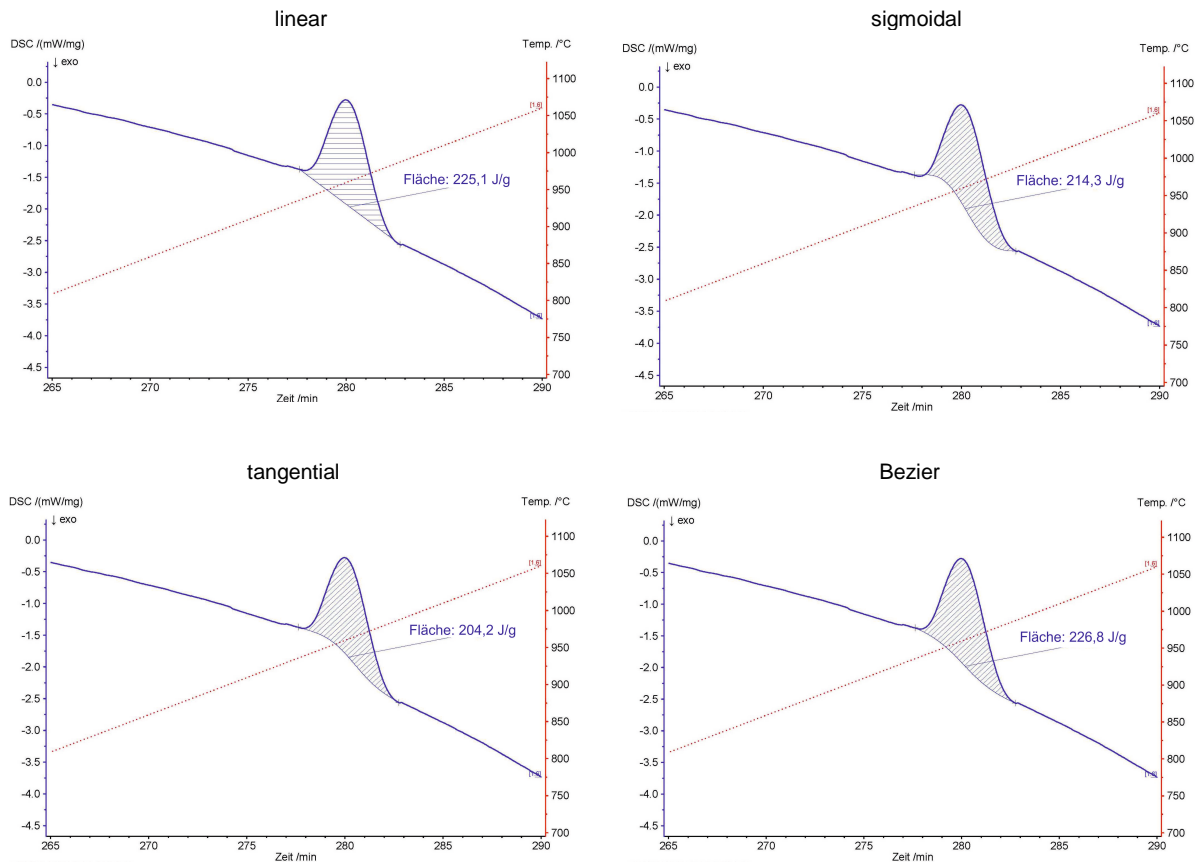


Abbildung 3: Auswertung der Reduktion von Manganoxid hinsichtlich der Reaktionsenthalpie mittels linearer, sigmoidaler, tangentialer oder Bezier Kurvenfunktion.

Des Weiteren kann das Setzen der Auswertegrenzen zu variierenden Messergebnissen für die Reaktionsenthalpie führen. Dies wird in Abbildung 4 anhand einer Messung von Manganoxid dargestellt. Angewendet wurde zur Auswertung der Peakfläche – wie zuvor beschrieben – ein sigmoidaler Kurvenverlauf. Es zeigt sich, dass unterschiedliche Peakflächengrenzen zu variierenden Ergebnissen führen. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurden stets die ersten Ableitungen des DSC-Signals zur Bestimmung der Peakflächengrenzen verwendet. Dies soll eine möglichst vergleichbare Auswertung garantieren. Die erste Ableitung ist ebenfalls in Abbildung 4 dargestellt. An dieser orientiert sich die Peakflächenauswertung mit dem Enthalpiewert von 218,9 J/g.

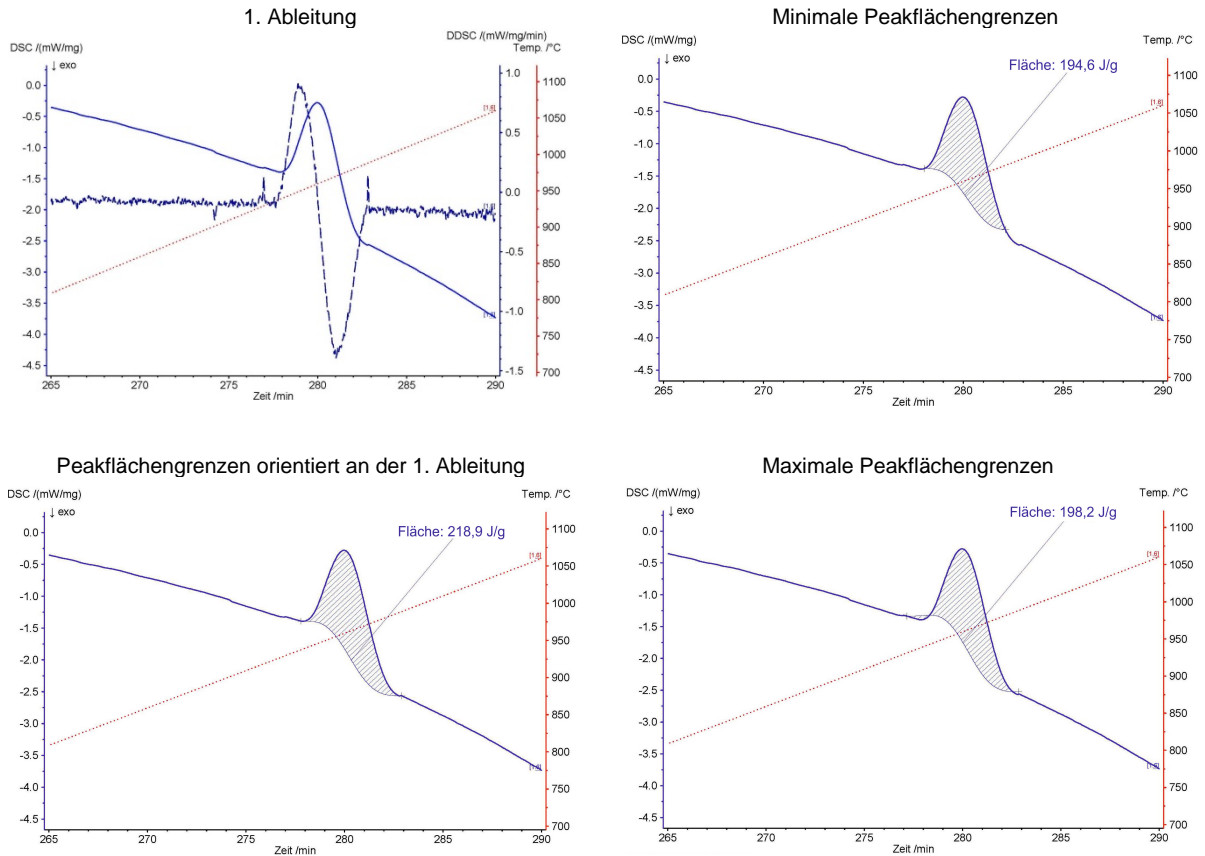


Abbildung 4: Auswertung der Reduktion von Manganoxid hinsichtlich der Reaktionsenthalpie. Variation des Enthalpiewertes durch unterschiedliches Setzen der Peakflächengrenzen.

Die sigmoide Funktion zur Auswertung der Peakfläche ermöglicht es, große Fehler beim Setzen der Peakflächengrenzen direkt zu erkennen, da bei falschen Peakflächengrenzen keine oder eine deutlich zu große Fläche ausgewertet wird. Dies wird in Abbildung 5 am Beispiel der Reduktion von Manganoxid verdeutlicht.

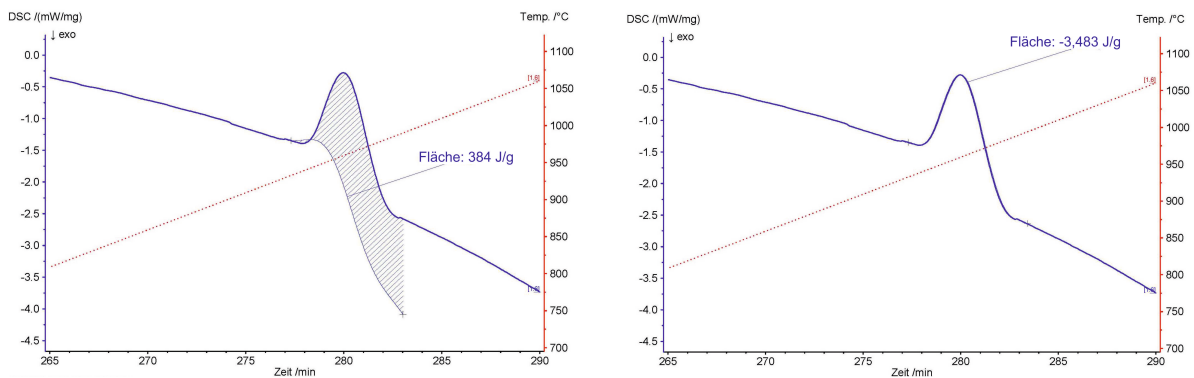


Abbildung 5: Falsches Setzen der Peakflächengrenzen bei der Auswertung eines DSC-Signals.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass unterschiedliche Methoden zur Auswertung eines DSC-Peaks zu variierenden Ergebnissen hinsichtlich der Reaktionsenthalpie führen. Entsprechend sollte versucht werden, alle Messdaten auf möglichst gleiche Weise auszuwerten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie immer eine sigmoidale Auswertung orientiert an der ersten Ableitung des DSC-Signals gewählt.

3.2.1.4 Berechnung der Reaktionsenthalpie unter Berücksichtigung der Massenänderung

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie mit Hilfe der Software „Proteus 6.1“ (Netzsch) (Kapitel 9.1) erfolgt anhand der Formel:

$$(1) \Delta H = \frac{F}{m \cdot k}$$

$\Delta H =$ Enthalpie in $\frac{J}{g}$; $F =$ Peakfläche in $\mu V \cdot s$; $m =$ wirksame Masse in mg;

$k =$ Kalibrierfaktor in $\frac{\mu V}{mW}$

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie (ΔH) resultiert aus der Peakfläche (F), der wirksamen Masse (m) und dem Kalibrierfaktor (k) (entspricht der Empfindlichkeit). Der für die wirksame Masse verwendete Wert beschreibt dabei nur die Masse vor oder nach der Reaktion. Da sich während einer Redoxreaktion jedoch die Masse teilweise deutlich ändert (~10 % für die Reaktion CuO/Cu₂O), ist diese Berechnungsmethode für die Bestimmung einer Reaktionsenthalpie als kritisch einzuschätzen, sofern ein (großer) Massenverlust auftritt. Diese Annahme wird durch eine Arbeit von Riesen et al. [17] gestützt, innerhalb derer die Sublimation von Anthracen untersucht wurde. Es zeigt sich, dass die in einem offenen Tiegel gemessene freiwerdende Wärme um ~73 % (normiert auf Ursprungsmasse: 44,01 J/g) vom Literaturwert (161 J/g) abweicht wenn sich die Auswertung auf die Ursprungsmasse bezieht. Wird die Wärme hingegen auf die aktuelle Masse normiert liegt die Abweichung von der Literatur nur bei ~11 % (normiert auf aktuelle Masse: 143,03 J/g) [17].

Die durch die Software verwendete Methode, welche nur eine wirksame Masse vor oder nach der Reaktion in die Gleichung einbezieht ist für Untersuchungen von Materialien geeignet, deren Masse sich während der Messung nicht ändert, zum Beispiel bei der Betrachtung von Schmelzreaktionen. Variiert die Masse während einer Reaktion jedoch merklich, birgt diese Methode eine zusätzliche Fehlerquelle. Eine modifizierte Auswertemethode kann wie folgt beschrieben werden.

Um den Einfluss des Massenverlustes auf die resultierende Reaktionsenthalpie zu beachten, wird die Peakfläche in Teilpeakflächen unterteilt und für jede dieser Teilpeakflächen eine massenabhängige Reaktionsenthalpie bestimmt.

Abbildung 6 zeigt die temperaturabhängigen Teilpeakflächen in $\mu V \cdot s$ bestimmt anhand des DSC-Signals und den ebenfalls temperaturabhängigen parallel ablaufenden Massenverlust in mg.

Als Beispiel wurde die Reduktion von Mn_2O_3 zu Mn_3O_4 genutzt. Die Unterteilung der Teilpeakflächen und der korrelierten Massenänderung erfolgt in diesem Beispiel in 5°C Schritten.

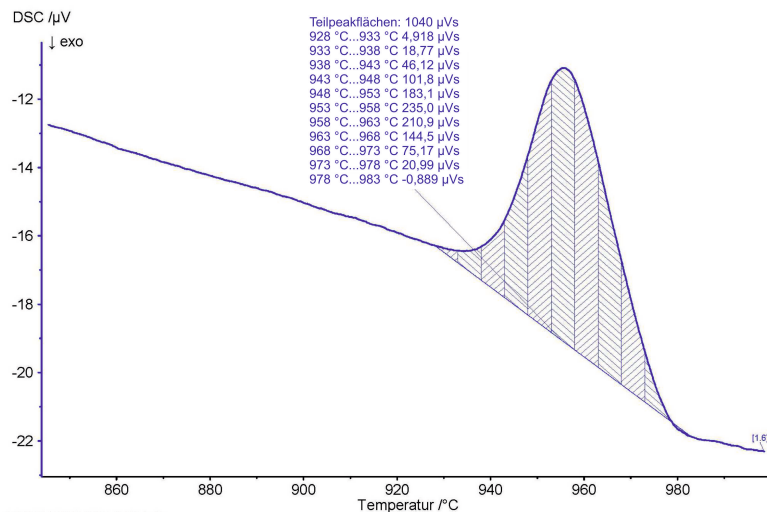


Abbildung 6: Teilpeakflächen (in $\mu\text{V}\cdot\text{s}$) in 5°C Schritten für die Reduktion von $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

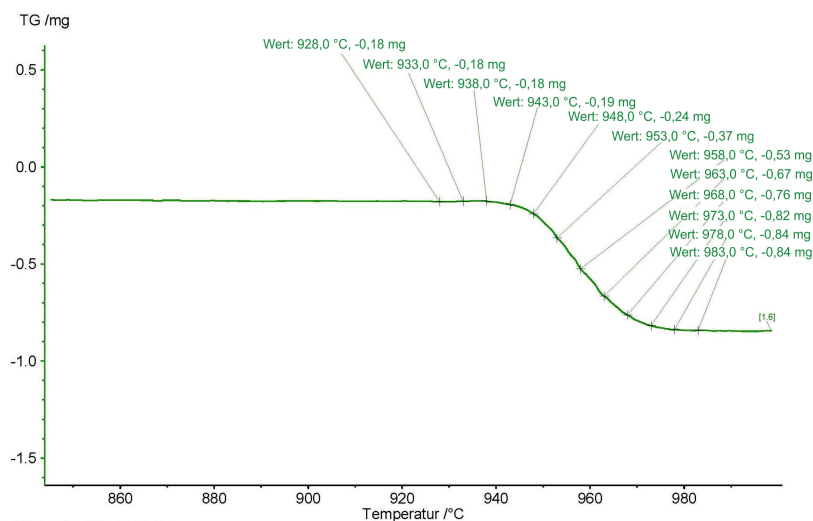


Abbildung 7: Massenänderungen (in mg) in zu Abbildung 6 identischen Schritten von 5°C für die Reduktion von $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie in J/g werden die Peakfläche, die wirksame Masse und der Kalibrierfaktor benötigt. Die Peakfläche in $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ kann für die temperaturabhängigen Teilpeakflächen bereits Abbildung 6 entnommen werden. Für die Bestimmung der wirksamen Masse werden die Einwaage m_0 und der temperaturabhängige Massenverlust in mg benötigt, welcher entnommen werden kann. Die für den temperaturabhängigen Massenverlust gewählten Temperaturintervalle sind identisch denen der Teilpeakflächen (DSC-Signal) zu wählen.

$$(2) m_{T1} = m_0 - \Delta m_{T1}$$

m_{T1} = wirksame Masse bei Temperatur T1 in mg; m_0 = Einwaage in mg;

Δm_{T1} = Massenänderung der Einwaage gegenüber der Masse bei der Temperatur T1 in mg

Der Kalibrierfaktor k wird für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie benötigt. Bei dem Kalibrierfaktor handelt es sich um einen temperaturabhängigen Parameter der entsprechend den gewählten Temperaturgrenzen der Teilpeakflächen zu bestimmen ist. Ein Beispiel für eine Kalibrierkurve ist in Abbildung 8 dargestellt. Der in rot abgebildete Fit der Kurve erfolgt von 0 °C bis zur maximalen Temperatur des genutzten Ofens. Diese liegt für den verwendeten Ofen mit SiC-Heizelementen bei 1520 °C. Die dem Fit der Kurve zugrundeliegende Formel wird in der Software „Sensitivity Calibration“ (Netzsch) (Kapitel 9.1) wie folgt beschrieben:

$$(3) f(x) = \left(P_2 + P_3 \cdot \left(\frac{x-P_0}{P_1} \right) + P_4 \cdot \left(\frac{x-P_0}{P_1} \right)^2 + P_5 \cdot \left(\frac{x-P_0}{P_1} \right)^3 \right) \cdot e^{\left(\left(-\frac{x-P_0}{P_1} \right)^2 \right)}$$

Die Formelparameter P_0 bis P_5 variieren mit dem Verlauf der angefitzten Kurve. Der Wert x beschreibt die Temperatur für welche der Kalibrierfaktor bestimmt wird. Der Kalibrierfaktor ist für alle Teilpeakflächen begrenzenden Temperaturen zu bestimmen.

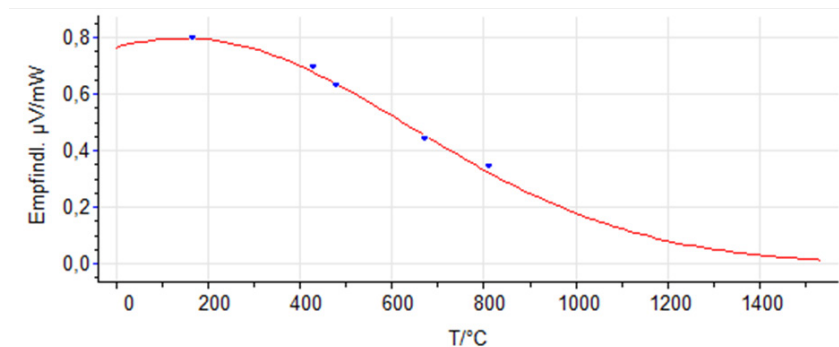


Abbildung 8: Beispiel für eine Kalibrierkurve, anhand welcher der Kalibrierfaktor bestimmt wird. Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors wird der in rot dargestellte Fit verwendet, welchem die Messpunkte (blau) als Stützpunkte zugrunde liegen.

Nachdem für alle Teilpeakflächen die temperaturabhängigen Kalibrierfaktoren, die temperaturabhängigen wirksamen Massen und die Peakflächen bestimmt wurden, kann die Berechnung der Enthalpiewerte in J/g erfolgen. Dafür werden pro Teilpeakfläche jeweils die Enthalpien der beiden Randtemperaturen bestimmt, welche die Teilpeakflächen begrenzen. Daraus resultieren die Enthalpien für die Temperaturen zu Beginn und am Ende der Teilpeakfläche (Abbildung 9). Über den Mittelwert beider Enthalpien lässt sich die Reaktionsenthalpie ΔH_a für die Teilpeakfläche F_a bestimmen (Formel (5), (6) und (7)).

$$(4) \Delta H_{T1} = \frac{F_a}{m_{T1} \cdot k_{T1}}$$

ΔH_{T1} = Enthalpie bei Temperatur T1 in $\frac{J}{g}$; F_a = Teilpeakfläche a in $\mu V \cdot s$;

m_{T1} = wirksame Masse bei T1 in mg; k_{T1} = Kalibrierfaktor bei T1 in $\frac{\mu V}{mW}$;

T1 = Teilpeakfläche begrenzende Temperatur

$$(5) \Delta H_{T_2} = \frac{F_a}{m_{T_2} \cdot k_{T_2}}$$

ΔH_{T_2} = Enthalpie bei Temperatur T2 in $\frac{J}{g}$; F_a = Teilpeakfläche a in $\mu V \cdot s$;

m_{T_2} = wirksame Masse bei T2 in mg; k_{T_2} = Kalibrierfaktor bei T2 in $\frac{\mu V}{mW}$;

T2 = Teilpeakfläche begrenzende Temperatur

$$(6) \Delta H_a = \frac{\Delta H_{T_1} + \Delta H_{T_2}}{2}$$

ΔH_a = Mittelwert der Enthalpie abhängig von T1 und T2 in $\frac{J}{g}$;

H_{T_1} = Enthalpie bei Temperatur T1 in $\frac{J}{g}$; ΔH_{T_2} = Enthalpie bei Temperatur T2 in $\frac{J}{g}$

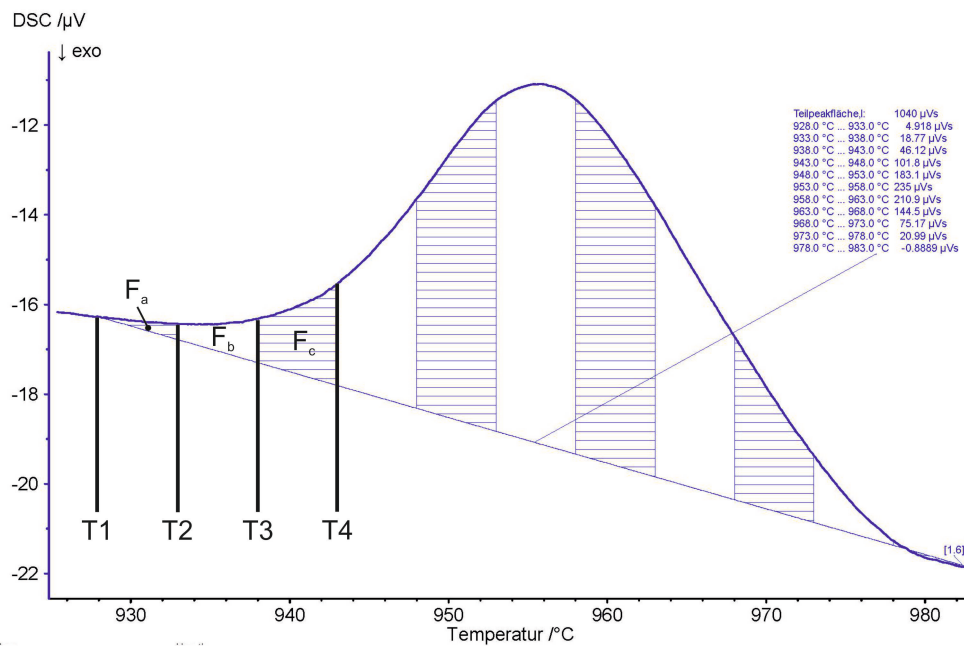


Abbildung 9: Verdeutlichung der verwendeten Begrifflichkeiten hinsichtlich einer Teilpeakfläche. (F_a , F_b und F_c beschreibt die jeweiligen Teilpeakflächen; am Beispiel von F_a beschreibt T1 die Temperatur zu Beginn der Teilpeakfläche F_a und T2 die Temperatur am Ende der Teilpeakfläche F_a)

Durch das Aufsummieren aller betrachteten Teilpeakflächen resultiert eine Reaktionsenthalpie für die gesamte Peakfläche der Reaktion.

$$(7) \Delta H_{gesamt} = \sum_a^y \Delta H$$

Tabelle 3: Reaktionsenthalpie für die Reduktion von Manganoxid aus der Literatur [18], mittels der erläuterten Berechnungsmethode und gemäß der Software „Proteus 6.1“ (Netzsch).

Reduktion von Manganoxid	Reaktionsenthalpie in J/g
Literaturwert [18]	227
Berechnung anhand der Teilpeakflächen	236
„Proteus 6.1“ (Netzsch) (nutzt Masse zu Beginn der Reaktion)	259
„Proteus 6.1“ (Netzsch) (nutzt Masse am Ende der Reaktion)	269

Die auf diesem Weg berechnete Enthalpie ΔH_{gesamt} beschreibt eine vom Massenverlust abhängige Reaktionsenthalpie. Am Beispiel der Reduktion von Manganoxid kann exemplarisch gezeigt werden, wie sich die modifizierte Auswertemethode auf die Reaktionsenthalpie auswirkt (Tabelle 3). Der Literaturwert für die Mn_2O_3/Mn_3O_4 Umwandlung wird mit etwa 227 J/g [18] angegeben. Diese unterscheidet sich nur gering von der über die Teilpeakflächen berechneten Enthalpie von 236 J/g. Die durch die Messsoftware „Proteus 6.1“ bestimmten Werte unterscheiden sich hingegen deutlicher von dem Literaturwert (Tabelle 3). Die Enthalpie bezogen auf die Masse zu Beginn der Reaktion liegt hier bei 259 J/g und die Enthalpie bezogen auf die Masse am Ende der Reaktion bei 269 J/g. Es wurde gezeigt, dass die Enthalpie der modifizierten Auswertung näher an der des Literaturwertes liegt, als die Enthalpien die sich auf die Masse zu Beginn oder am Ende des gesamten DSC-Peaks beziehen.

3.2.1 Messbedingungen für TG/DSC-Untersuchungen

In Abbildung 10 und der zugehörigen Tabelle 4 ist beispielhaft für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine DSC/TG-Untersuchung einer Pulverprobe abgebildet. Zunächst wird die Probe auf 200 °C erhitzt. Es folgt eine 20 min andauernde Haltezeit, um das System zu stabilisieren. Im Anschluss werden drei Zyklen zwischen der gewählten maximalen Temperatur und einer minimalen Temperatur gefahren. Die maximale Temperatur liegt zwischen 1000 und 1450 °C, wohingegen die minimale Temperatur zwischen 500 und 900 °C liegt. Diese variieren je nach Gleichgewichtstemperatur der unterschiedlichen Materialien. Für die DSC/TG-Untersuchungen wurde immer die gleiche Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min und ein identischer Gasfluss von 80 ml/min Stickstoff (30 ml/min im Wägeraum + 50 ml/min im Probenraum) und 20 ml/min Sauerstoff angewendet. Die Gasmischung soll Luft simulieren und damit möglichst realitätsnahe Bedingungen hinsichtlich des Wärmeträgermediums schaffen. Der letzte Abkühlschritt erfolgt in einer 100 % stickstoffhaltigen Atmosphäre. Demzufolge wurden der Gasfluss auf 70 ml/min Stickstoff im Probenraum, 30 ml/min Stickstoff im Wägeraum und 0 ml/min Sauerstoff angepasst. Dieser veränderte Gasfluss dient dazu, den Hochtemperaturzustand des Materials während des Abkühlens metastabil bei Raumtemperatur zu erhalten, um diesen mittels XRD und REM untersuchen zu können. Anpassungen an dieses Temperaturprogramm, z.B. durch zusätzliche Isothermen oder zusätzliche Zyklen, sind den jeweiligen Kapiteln und den zugehörigen Abbildungen für einzelne Messungen zu entnehmen.

Zur Auswertung der Messungen wurde der zweite Zyklus verwendet, da der erste Zyklus nicht frei von Drifteffekten ist, zum Beispiel hervorgerufen durch beginnende Sintereffekte, die den Wärmeübergang zwischen Pulver und Tiegelboden verändern. Der dritte Zyklus hingegen kann nicht genutzt werden, da dieser, wegen des Abkühlens unter Stickstoff, keine Reoxidation abbildet.

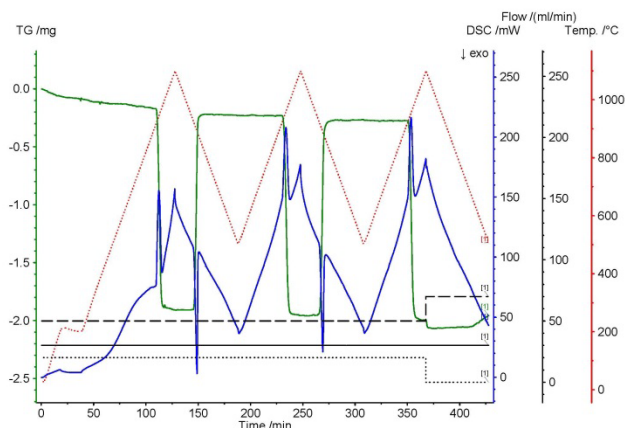


Abbildung 10: Darstellung einer dynamischen DSC-TG-Untersuchung in der STA. (rot – Temperaturprogramm; grün – TG-Signal; blau – DSC-Signal; schwarze Linie – Gasfluss N₂; schwarze gestrichelte Linie – Gasfluss N₂; schwarze gepunktete Linie – Gasfluss O₂)

Tabelle 4: Tabellarische Darstellung einer typischen STA-Untersuchung. Für T_{max} würde bezogen auf Abbildung 10 ein Wert von 1100 °C gelten und für T_{min} laut Abbildung 10 ein Wert von 500 °C.

	Temperatur °C	Dauer min	Ofenraum – O ₂ ml/min	Ofenraum – N ₂ ml/min	Wägeraum – N ₂ ml/min
	30			70	30
↑	200		20	50	30
→	200	20	20	50	30
↑	T _{max}		20	50	30
↓	T _{min}		20	50	30
↑	T _{max}		20	50	30
↓	T _{min}		20	50	30
↑	T _{max}		20	50	30
↓	T _{min}			70	30

Aus einer kombinierten DSC/TG-Messung resultieren die Reaktionsenthalpie, die Reaktionszeit, die Massenänderung und die Onset-Temperatur, wobei die Onset-Temperatur die Temperatur beschreibt, bei der die Reaktion beginnt. Die Onset-Temperatur wird dem DSC-Signal entnommen, da speziell bei langsameren Reaktionen das DSC-Signal eine verlässlichere Quelle im Vergleich zu einem langgezogenen TG-Signals darstellt. Ebenfalls dem DSC-Signal entnommen, wird die Reaktionsenthalpie ermittelt in der Einheit J/g. Die Massenänderung und die Reaktionszeit werden anhand des TG-Signals ermittelt.

3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie – XRD

Die Pulveranalyse mittels XRD dient dazu, den Phasenbestand der untersuchten Materialien zu bestimmen und etwaige Abweichungen von den Gitterparametern zu verdeutlichen. Diese Untersuchungsmethode wurde sowohl für die kalzinierten Pulver bei 800 °C, als auch für die unter Stickstoff abgekühlten, in der STA thermisch zyklerten Proben genutzt. Für diese Analysemethode wurden zwei unterschiedliche Diffraktometer verwendet.

Siemens Kristalloflex D5000

Bruker D8 Advance

Beide Geräte nutzen Cu-K α Strahlung und die Geometrie nach Bragg-Brentano. Die Messungen am D5000 erfolgten von 20-120 ° (2 Θ), mit einer Schrittweite von 0,02 ° (2 Θ) und einer Messzeit von 5 s je Messschritt (Tabelle 5). Am D8 Advance erfolgen die Messungen ebenfalls von 20-120 ° (2 Θ), in 0,02 ° (2 Θ) Schritten und jedoch mit einer Messzeit von 1 s je Messschritt (Tabelle 5). Die deutlich verkürzte Messzeit je Messschritt ist am D8 Advance unter anderem auf den verwendeten Liniendetektor zurückzuführen (Tabelle 6).

Da nur wenig Pulver zur Verfügung stand, wurden Silizium Einkristall-Probenhalter verwendet. Falls möglich, wurden mit der Software „Topas“ Rietveld-Verfeinerungen zur Quantifizierung der Phasenbestandteile durchgeführt. Dies war jedoch häufig nicht möglich, da die verwendeten Materialien ähnliche Phasen bzw. Phasengemische ausbilden deren Reflexlagen sich teilweise deutlich überlagern.

Tabelle 5: Gewählte Messeinstellungen am Siemens D5000 und am Bruker D8 Advance.

	Siemens D5000	Bruker D8 Advance
Messbereich	20-120 ° (2 Θ)	20-120 ° (2 Θ)
Schrittweite	0,02 ° (2 Θ)	0,02 ° (2 Θ)
Messzeit/Messschritt	5 s	1 s

Tabelle 6: Messbedingungen am Siemens D5000 und Bruker D8 Advance.

	Siemens D5000	Bruker D8 Advance
Geometrie	Bragg-Brentano	Bragg-Brentano
Strahlung	Cu-K α (Wellenlänge: 1,5406)	Cu-K α (Wellenlänge: 1,5406)
Sekundär Monochromator	Graphit	/
Detektor	Punkt-detektor	Liniendetektor
Zusätzlich		Nickelfilter

Zur Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie wurde das Bruker D8 Advance Diffraktometer mit einer Heizkammer der Firma Anton Paar des Typs HTK 1200 erweitert. Diese ermöglicht das Erhitzen der Probe auf bis zu 1200 °C. Mit dem Erreichen der Zieltemperaturen wird ein Röntgendiffraktogramm

über ein definiertes Messprogramm aufgenommen. Die hohen Temperaturen, denen sowohl die Probe, als auch der Messaufbau während einer Messung ausgesetzt ist, führen zu einer Verschiebung der Reflexlagen. Die in Abbildung 93 und Abbildung 274 dargestellten Messungen erfolgten zwischen 30° und 80° (2Θ), mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ (2Θ) und in einer Messzeit von 0,6 s je Messschritt.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie – REM

Durch REM- und EDX-Untersuchungen sollen die mikrostrukturellen und phasenchemischen Unterschiede zwischen den Ausgangsmaterialien und den thermisch zyklerten, unter Stickstoff abgekühlten Materialien beschrieben werden.

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die mikrostrukturelle Untersuchung eines Materials. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Pulverpräparate, als auch infiltrierte, polierte Sintertabletten untersucht. Zur Rasterelektronenmikroskopie wurde ein Gerät des Typs Ultra 55 der Firma Zeiss genutzt. Die Anregungsspannung der in dieser Arbeit abgebildeten Aufnahmen beträgt 5,0 kV, bei einem Arbeitsabstand von durchschnittlich 8,0 mm.

EDX-Untersuchungen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) wurden im Rasterelektronenmikroskop mit Hilfe eines Oxford Inca Penta FET x3 durchgeführt. Der Arbeitsabstand liegt ebenfalls bei 8,0 mm, wohingegen die Anregungsspannung in Abhängigkeit der nachzuweisenden Elemente zwischen 5,0 und 15,0 kV variiert und unter der jeweiligen Abbildung aufgeführt wird.

4 Gleichgewichtsberechnung und Bestimmung des theoretischen Massenverlustes

Zunächst wurden die Gleichgewichtstemperatur T und die Reaktionsenthalpie ΔH_r^T für die im Rahmen der Arbeit betrachteten Reinoxide Cobaltoxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Manganoxid berechnet. Für die Berechnungen stehen die temperaturabhängige Bildungsenthalpien ΔH_f , die Wärmekapazitäten $c_p(T)$ und die Entropien S für die Edukte und Produkte zur Verfügung. Diese Werte können jeweils aus Barin et al. [19] und den Janaf Tables [18] entnommen werden. Beide Quellen wurden für unabhängige, vergleichende Berechnungen der Gleichgewichtstemperatur und der Reaktionsenthalpie genutzt.

Zunächst können anhand der gegebenen Daten die temperaturabhängigen Reaktionsenthalpien ΔH_r^T , die Reaktionsentropien ΔS_r^T , die freien Enthalpien ΔG_r^T und die Wärmekapazitäten $\Delta c_p(T)$ bestimmt werden [20].

$$(8) \Delta H_r^T = \sum_x \nu_x (\Delta H_f^T)_x - \sum_y \nu_y (\Delta H_f^T)_y$$

$$(9) \Delta S_r^T = \sum_x \nu_x (\Delta S_f^T)_x - \sum_y \nu_y (\Delta S_f^T)_y$$

$$(10) \Delta G_r^T = \sum_x \nu_x (\Delta G_f^T)_x - \sum_y \nu_y (\Delta G_f^T)_y$$

$$(11) \Delta c_p(T) = \sum_x \nu_x (c_p(T))_x - \sum_y \nu_y (c_p(T))_y$$

ν = stöchiometrische Koeffizient; x = Produkt; y = Edukt

Mit Hilfe der freien Enthalpie ΔG_r^T kann die Gleichgewichtskonstante K bestimmt werden, anhand welcher wiederum der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht berechnet wird [20].

$$(12) K = e^{\left(\frac{-\Delta G_r^T}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-(\Delta H_r^T - T\Delta S_r^T)}{RT}\right)}$$

$$(13) p_{O_2}^{eq} = (K(T))^{1/\nu_{O_2}}$$

R = Gaskonstante $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$; ν_{O_2} = stöchiometrischer Koeffizient für Sauerstoff

Die Darstellung des Sauerstoffpartialdrucks im Gleichgewicht ($p_{O_2}^{eq}$) gegen $\frac{1000}{T}$ (in 1/K) (Abbildung 11) ermöglicht es, die Gleichgewichtstemperatur für einen speziellen Sauerstoffpartialdruck grafisch zu bestimmen. Im Fall der untersuchten Materialien ist insbesondere der Sauerstoffpartialdruck bei 0,21 atm (bzw. 0,2128 bar) von Interesse, welcher der Luftatmosphäre entspricht.

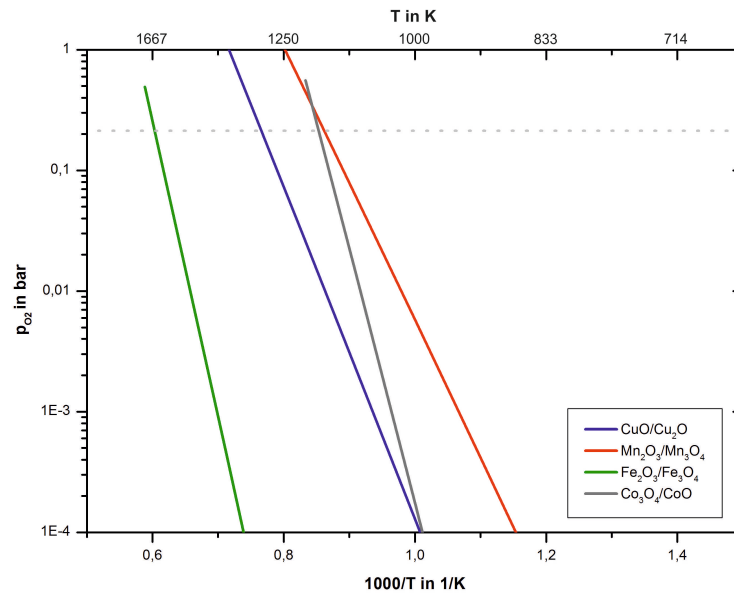
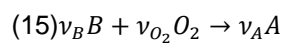


Abbildung 11: Sauerstoffpartialdruck in bar aufgetragen gegen $1000/T$ in $1/K$ für die Reaktionen der Reinoxide Kupferoxid (blau), Manganoxid (rot), Eisenoxid (grün) und Cobaltoxid (grau). Die horizontale gepunktete hellgraue Gerade markiert den Sauerstoffpartialdruck bei 0,2128 bar (entsprechend Atmosphäre).

Die der zuvor bestimmten Gleichgewichtstemperatur zugehörige Reaktionsenthalpie ΔH_r^T wird im Anschluss mittels des Kirchhoff'schen Gesetzes bestimmt [20].

$$(14) \Delta H_r^T = \Delta H_r^{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_p(T) dT$$

Zusätzlich wurden die, durch die Sauerstoffabgabe hervorgerufenen, Massenverluste Δm (in %) der Reinoxid-Reaktionen berechnet. Dafür nötig sind die Molmassen der Edukte und Produkte.



$$(16) \Delta m = \frac{(\nu_{O_2} \cdot M_{O_2}) \cdot 100\%}{\nu_A \cdot M_A}$$

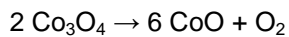
Die berechneten Werte zu Enthalpie, Gleichgewichtstemperatur und Massenverlust dienen zum Vergleich der theoretischen Literaturwerte aus Barin et al. [19] und Janaf Tables [18] mit den eigenen Messdaten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einzeloxide

5.1.1 Cobaltoxid

Cobaltoxid wurde in der Literatur bereits als potentielles Reinoxid zur thermochemischen Energiespeicherung beschrieben [7, 10, 12]. Die Umwandlung von



ist verbunden mit einer Massenänderung von 6,64 % [12, 13, 21]. Laut Barin et al. beträgt die mit der Massenänderung korrelierte Umwandlungsenthalpie 827,1 J/g, bei einer Gleichgewichtstemperatur von 898,4 °C [19]. Die Janaf Tables [18] bestätigen diese Werte mit nur geringen Abweichungen ($\Delta H_f=828,8 \text{ J/g}$, $T_{\text{GGW}}=903,4 \text{ °C}$). Aktuelle Literaturquellen beziehen sich auf diese Datensätze und schätzen entsprechend die Eignung von Cobaltoxid als thermochemisches Speichermaterial als hervorragend ein. Dies ist ebenfalls auf dessen gute Reaktionskinetik und die hohe Zyklenstabilität zurückzuführen [7, 12, 13]. Bei Co_3O_4 handelt es sich allerdings um das teuerste in dieser Arbeit betrachtete Reinoxid. Ein Kilogramm 97 % reines Co_3O_4 kostet ~250 €.

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Das Ausgangsmaterial Co_3O_4 ist ein kubischer Normalspinell und kristallisiert in der Raumgruppe $Fd3m$ (ICDD PDF-2; #00-042-1467) [22], [23] (Abbildung 13). Untersuchungen im REM zeigen ein

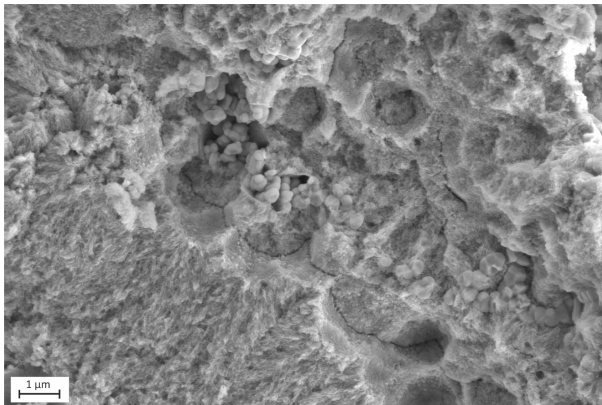


Abbildung 12: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials Co_3O_4 .

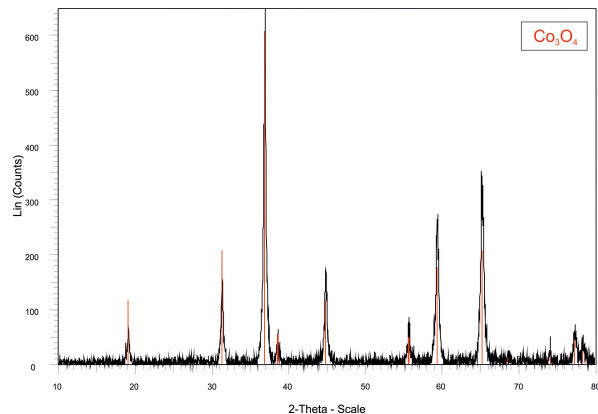


Abbildung 13: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials zeigt das Vorhandensein von Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) [22].

Material von sehr geringer Korngröße, welches eine hohe Porosität aufweist (Abbildung 12). Die Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße anhand der Mikrostrukturbilder ist schwierig, da in den besonders feinen Bereichen des Materials mikroskopisch keine Korngrenzen ausgemacht werden können. Entsprechend wurde die Scherrer-Formel zur Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße

angewendet. Es ergibt sich ein Wert von $\sim 0,05 \mu\text{m}$. Zusätzlich liegen wenige kugelig, facettierte Partikel vor, die etwa eine Größe von $0,25 \mu\text{m}$ aufweisen (Abbildung 12).

Thermochemische Zyklierung zwischen 500 und 1100 °C

Die Untersuchungen mittels STA (Abbildung 14) zeigen für die Reduktionsreaktion einen Massenverlust von $-6,4 \%$ bei einer Temperatur von $914,9 \text{ °C}$ (Tabelle 7). Im Rahmen der Messungenauigkeit entspricht dieser Wert dem theoretischen Massenverlust bei vollständigem Umsatz ($6,64 \%$) (Abbildung 15). Die Umwandlung von Co_3O_4 zu CoO erfolgt in 5-6 min vollständig und kann daher, verglichen mit den folgenden Reinoxid-Messungen, als schnelle Reaktion gewertet werden. Die Reoxidation hingegen erfolgt etwas verlangsamt (11-12 min). Im Rahmen des gewählten Versuchsaufbaus innerhalb der STA, wurde eine Enthalpie für die Reduktion von 575 J/g gemessen (Tabelle 7). Diese liegt weit unter der beschriebenen Enthalpie nach Barin et al. [19] bzw. den Janaf Tables [18]. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, wäre es möglich, diese Abweichungen auf diverse messtechnische Ungenauigkeiten zurückzuführen. Allerdings wurden in mehreren aktuellen Quellen ebenfalls Reaktionsenthalpien um 600 J/g ermittelt. Diese wurden auch mit einer STA bestimmt. In der Arbeit von Agrafiotis et al. [12] ist von maximalen Enthalpien um $561,4 \text{ J/g}$ (Heizrate: 5 K/min) die Rede, die jedoch in Abhängigkeit der verwendeten Co_3O_4 Quelle stark schwanken ($561,4 \text{ J/g}$ bis $366,0 \text{ J/g}$). Carrillo et al. [13] beschreibt für die endotherme Reaktion (Reduktion) eine Enthalpie von $600,8 \text{ J/g}$ und für die exotherme Rückreaktion (Oxidation) einen Wert von $495,57 \text{ J/g}$. Da andere Arbeitsgruppen ebenfalls die Werte von $\sim 570 \text{ J/g}$ mittels STA ermittelt haben, ist eine rein messtechnische Ungenauigkeit als Quelle unwahrscheinlich.

Tabelle 7: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion				Oxidation			
Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min	Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min
-6,4	914,9	570	5,6	6,2	879,5	-557	11,3

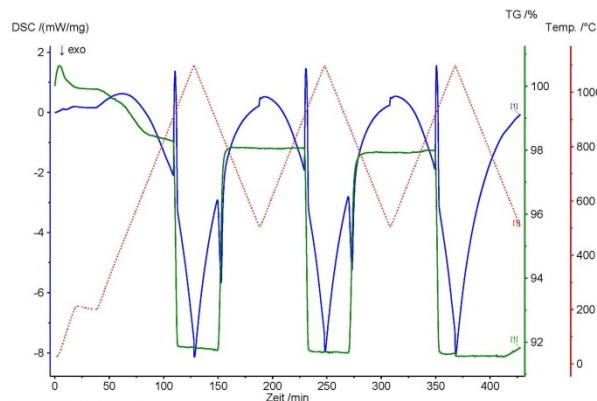


Abbildung 14: STA-Untersuchung von Cobaltoxid (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

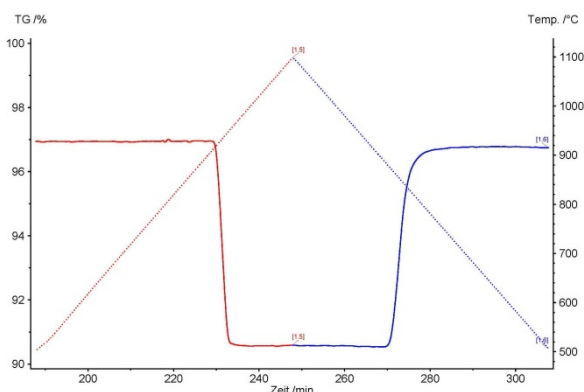


Abbildung 15: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von Cobaltoxid.

Um die Abweichung zwischen den STA-Messwerten und den Literaturwerten zu prüfen, wurde die Kalorimetrie als zweite Methode zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie herangezogen. Wie bereits in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben, fanden diese Messungen an einem „Alexsys 1000“ der Firma Setaram am Forschungszentrum Karlsruhe (KIT, IAM-AWP) statt. Es wurde die Oxidation von CoO zu Co_3O_4 unter reiner Sauerstoff-Atmosphäre bei 700 °C untersucht. Es ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $-196,82\text{ kJ/mol}$ bei Raumtemperatur. Dies entspricht bezogen auf $1\text{ mol Co}_3\text{O}_4$ -817 J/g freiwerdender Energie. Damit wurden die Literaturwerte bestätigt. Die STA-Messungen ergeben $\sim 260\text{ J/g}$ niedrigere Umwandlungsenthalpien für Cobaltoxid.

Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liegt in der Veränderung des Elektronenspins der Co^{3+} -Kationen in Co_3O_4 [23-26]. Laut Mocala et al. [24] und Chen et al. [23] vollzieht sich dieser spin-state Wechsel bei 1120 K ($\sim 847\text{ °C}$) und setzt dabei eine Enthalpie von $53,4 \pm 4\text{ kJ/mol}$ bezogen auf $1\text{ mol Co}_3\text{O}_4$ frei ($221,8 \pm 16\text{ J/g}$). Es kann angenommen werden, dass dieser Effekt unter den angewendeten Messbedingungen (ohne Deckel und unter dynamischen Bedingungen (Heiz-/Abkühlrate: 10 K/min) in der STA nicht registriert wurde und entsprechend eine derart große Abweichung im DSC-Signal verzeichnet wird. Die Messungen wurden ohne Deckel durchgeführt, um einen möglichst optimalen Kontakt zwischen dem reaktiven Pulver und der umgebenden Atmosphäre zu garantieren. Bei kleinen Effekten im DSC-Signal, die gleichzeitig über einen breiten Temperaturbereich ablaufen, wie der in der Literatur beschriebene spin-state Wechsel, bietet es sich an, eine Messung mit einem gestanzten Tiegeldeckel durchzuführen, da durch den Deckel ein besserer Wärmeübergang zwischen der nach oben abgestrahlten Wärme und dem Tiegel ermöglicht wird. Eine Messung der Reduktion von Co_3O_4 zu CoO mit Deckel, zeigt tatsächlich ab etwa 800 °C ein zusätzliches langgezogenes Signal. Die Peakfläche dieses zusätzlichen Signals bildet etwa $\sim 20\%$ der gesamten Peakfläche ab ($800\text{-}950\text{ °C}$: $6451\text{ }\mu\text{Vs}$; $910\text{-}950\text{ °C}$: $5173\text{ }\mu\text{Vs}$) (Abbildung 16). Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um einen Teil der zusätzlichen freiwerdenden Enthalpie, hervorgerufen durch einen Wechsel des Elektronenspins und der damit verbunden Veränderung der Kristallstruktur, handelt. Die Veränderungen der Kristallstruktur innerhalb von Co_3O_4 werden in dem Abschnitt „Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe“ (ebenfalls Kapitel 5.1.1, Seite 39-40) näher betrachtet.

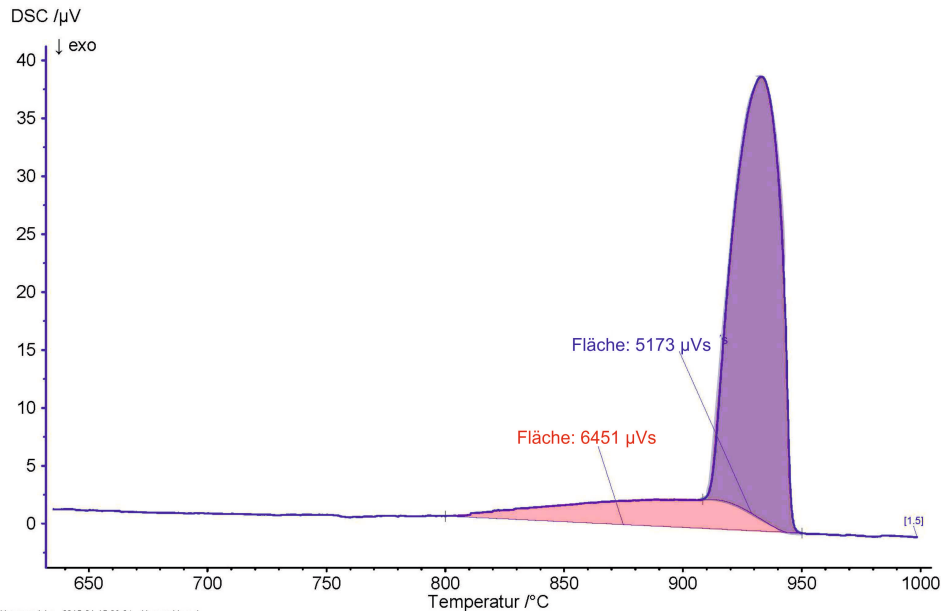


Abbildung 16: Das DSC-Signal in μV aufgetragen gegen die Zeit für die Reduktion von Co_3O_4 zu CoO (blau) und dem vorgeschalteten spin-state Wechsel+Reduktion (rot).

In nachfolgenden Untersuchungen wurde das Material auf seine Langzeitzyklenstabilität getestet. In diesem Zusammenhang wurden 40 Zyklen in der STA gemessen. Diese zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Reaktionszeit von 5,6 min (2. Zyklus) auf ca. 12 min (40. Zyklus). Der Anstieg der Reaktionszeit stabilisiert sich nach 40 Zyklen nicht (Abbildung 18). Der Massenverlust nimmt dabei kontinuierlich ab (insgesamt über 40 Zyklen um ca. 0,48 %) (Abbildung 17). Einzig die Onset-Temperatur für die Reduktion steigt nach 40 Zyklen praktisch nicht mehr an (Abbildung 19). Insgesamt kann von einem weiteren Anstieg der Reaktionszeit und einer weiteren Abnahme des Massenverlustes ausgegangen werden. Der abnehmende Massenverlust lässt vermuten, dass die Reaktion unter den betrachteten dynamischen STA-Bedingungen bei einer hohen Zyklenzahl nicht mehr vollständig abläuft.

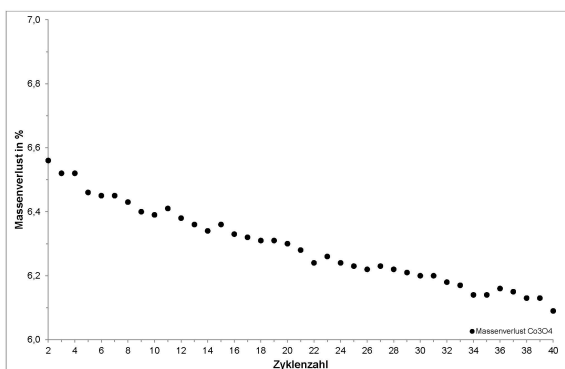


Abbildung 17: Langzeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid. Dargestellt ist der Massenverlust gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

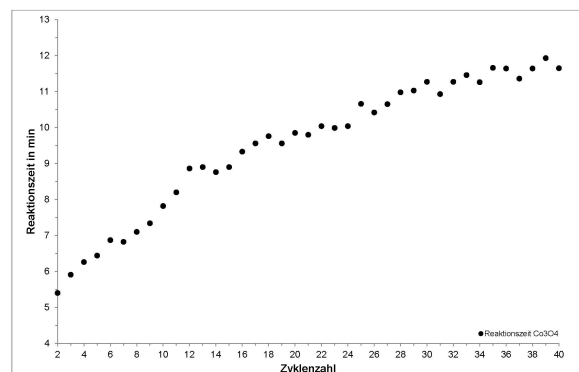


Abbildung 18: Langzeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid. Dargestellt ist die Reaktionszeit gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

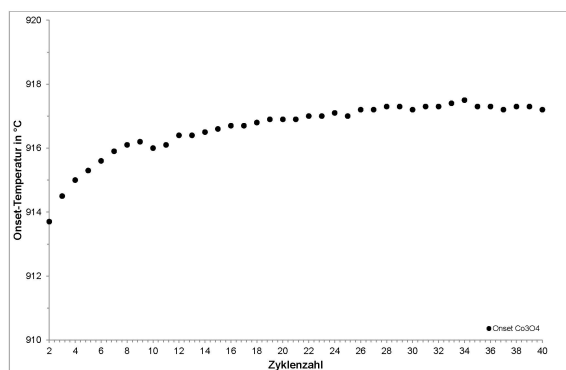


Abbildung 19: Langzeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid. Dargestellt ist der Onset-Temperatur gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Bei dem unter Stickstoff-Atmosphäre abgekühlten Material handelt es sich um CoO, welches in einer NaCl-Struktur (Raumgruppe: Fm-3m) vorliegt (ICDD PDF-2; #00-048-1719) [22, 23] (Abbildung 21). Dieser Oxidationszustand lässt sich bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre metastabil erhalten, was der Eignung als thermochemisches Langzeitspeichermaterial zugutekommt. Mikrostrukturell verändert sich CoO gegenüber dem Ausgangsmaterial Co_3O_4 deutlich. Die Korngröße liegt zwischen 0,8 und 5,0 μm . Innerhalb der Körner sind stufenartige Strukturen erkennbar (Abbildung 20).

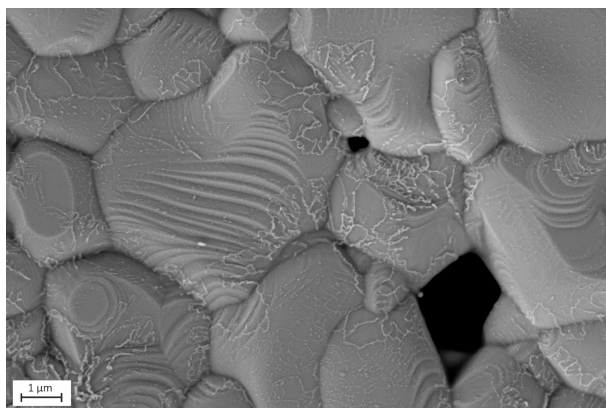


Abbildung 20: REM-Aufnahme von CoO nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

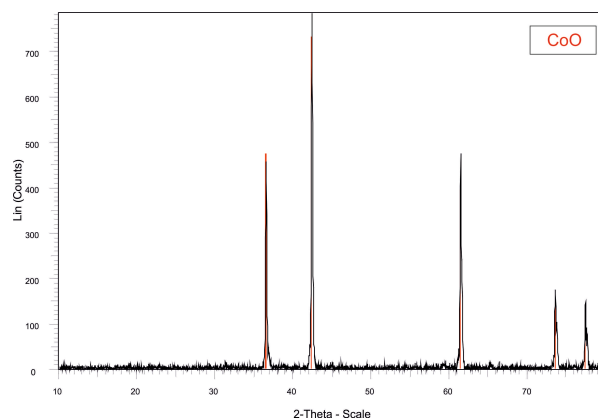


Abbildung 21: XRD-Analyse zeigt das Vorhandensein von CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA [22].

Aufgrund der zusätzlichen energetischen Effekte, die vermutlich aus dem spin-state Wechsel und der damit verbundenen Veränderung der Kristallstruktur resultieren, wurden zusätzliche Hochtemperatur-XRD Untersuchungen an Co_3O_4 durchgeführt. Co_3O_4 liegt bei Raumtemperatur als Normalspinell (Raumgruppe: Fd3m) vor. Die Sauerstoffatome ordnen sich in einer kubisch dichtesten Kugelpackung mit Co^{2+} -Kationen (High spin (HS)) auf den Tetraederpositionen (A) und Co^{3+} -Kationen (Low spin (LS)) auf den Oktaederpositionen (B) an [23-25]. In diesem Zustand weist Co^{3+} (LS) einen Ionenradius von 0,053 nm auf. Mit dem Erhitzen des Spinells und dem Erreichen von 1120 K ändert

sich die spin-Ausrichtung von Co^{3+} (LS)- in den Co^{3+} (HS)-Zustand und der Ionenradius nimmt zu (0,0615 nm) [23, 24]. Daraus resultieren strukturelle Neuordnungen der Kationen innerhalb der Kristallstruktur. Die Co^{3+} (HS)-Kationen streben ab Temperaturen >1120 K teilweise auf die Tetraederposition (A) und verdrängen teilweise die Co^{2+} (HS)-Kationen auf die Oktaederposition. Somit kann die Kristallstrukturveränderung wie folgt beschrieben werden:

Raumtemperatur \rightarrow Normalspinell: $(\text{Co}^{2+}) [\text{Co}^{3+}_2] \text{O}_4$

>1120 K \rightarrow neu geordnete Spinellstruktur: $(\text{Co}^{2+}_{1-x} \text{Co}^{3+}_x) [\text{Co}^{2+}_x \text{Co}^{3+}_{2-x}] \text{O}_4$ [25]

(\circ) – beschreiben Kationen der Tetraederposition A; [\square] – beschreiben Kationen der Oktaederposition B)

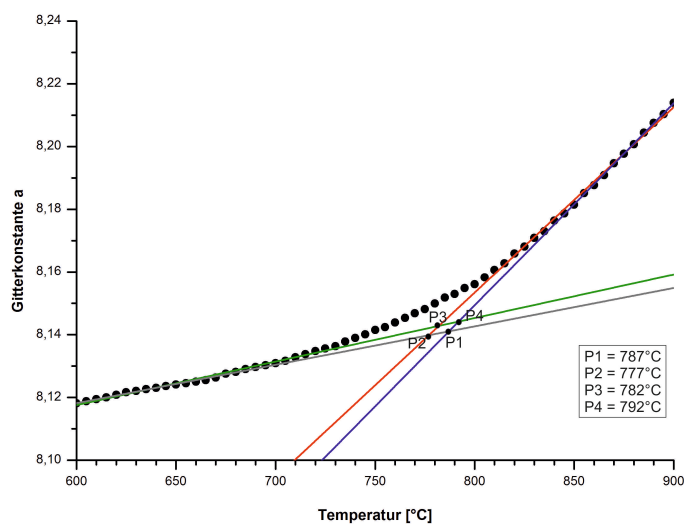


Abbildung 22: Die Gitterkonstante a von Co_3O_4 aufgetragen gegen die Temperatur von 600-900 °C.

Diese Änderungen innerhalb der Kristallstruktur können anhand der sich verändernden Gitterkonstante a [24, 25, 27] im Hochtemperatur-XRD dargestellt werden. Abbildung 22 beschreibt die Veränderung der Gitterkonstante zwischen 600 und 900 °C. Die grüne und die graue Gerade bilden dabei die thermische Ausdehnung des Normalspinells mit Co^{3+} (LS) ab. Mit der Veränderung des spin-states von Co^{3+} (LS) zu Co^{3+} (HS) und der Umordnung der Kristallstruktur verändert sich auch die thermische Ausdehnung von Co_3O_4 . Diese Veränderung wird durch die rote und die blaue Linie beschrieben. Die Schnittpunkte der linear verlaufenden thermischen Ausdehnung bilden in etwa die Temperatur des spin-state Wechsels ab.

Fazit

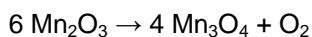
Wie bereits in der Literatur erwähnt, handelt es sich bei Cobaltoxid um ein gutes Speicher material [12, 13]. Dies ist auf die verhältnismäßig schnellen Umwandlungsreaktionen, die niedrigen Reaktionstemperaturen und die hohen Enthalpien, sowie die Langzeitzyklertestbeständigkeit zurückzuführen. Von Nachteil sind die vermutete Toxizität des Materials und dessen verhältnismäßig

hohe Kosten, sowie das starke Sinterverhalten, welches die Reaktionskinetik und den Umsatz negativ beeinflusst.

Die gemäß der Literatur und der Messungen am „Alexsys 1000“ zu erwartende Enthalpie von ~817 J/g beinhalten eine Veränderung der Kristallstruktur von Co_3O_4 (~800 °C bis ~915 °C), und die Redoxreaktion von Cobaltoxid (ab ~915 °C). Der spin-state Wechsel innerhalb der Co_3O_4 -Struktur setzt ~220 J/g Enthalpie frei. Die übrige Enthalpie von ~600 J/g wird der Redoxreaktion zugeordnet. Es kann im Rahmen der Nutzung von Cobaltoxid als thermochemisches Speichermedium davon ausgegangen werden, dass die Enthalpie der Redoxreaktion (~600 J/g) vollständig nutzbar ist. Die Enthalpie aus der kristallographischen Umordnung von Co_3O_4 (~220 J/g) kann hingegen unter schnellen dynamischen Heiz- und Abkühlbedingungen nur teilweise genutzt werden. Für eine vollständige Nutzung dieser Enthalpie muss dem Material eine entsprechend längere Reaktionszeit zwischen ~780 °C und der Gleichgewichtstemperatur zur Verfügung gestellt werden. Es lässt sich daher zusammenfassend feststellen, dass die in der Literatur beschriebene Enthalpie von ~828 J/g nur für Anwendungen genutzt werden kann, die dem Cobaltoxid ausreichend Reaktionszeit zur Verfügung stellen.

5.1.2 Manganoxid

Manganoxid wird unter anderem wegen seiner geringeren Materialkosten (1 kg 97 % reines MnO_2 kostet ~100 €) und der toxikologischen Unbedenklichkeit als geeignetes Speichermedium beschrieben [13, 28]. Dabei wandelt (III)-wertiges zu (II,III)-wertigem Manganoxid wie in folgender Gleichung dargestellt um.



Die Gleichgewichtstemperatur für diese Reaktion liegt nach Barin et al. [19] bei ca. 896,6 °C. Andere Quellen gehen jedoch von höheren Reaktionstemperaturen aus, z.B. Meyer & Rötgers (940 °C) [29] oder Fetisov et al. (915 °C, Start der Reaktion) [30]. Für die Reaktion kann nach Barin et al. eine Reaktionsenthalpie von 204,0 J/g [19] und anhand der Janaf Tables [18] von 226,9 J/g bestimmt werden. Der berechnete Massenverlust liegt bei 3,38 % für den abgegebenen Sauerstoff. Dieser Wert konnte für Oxidation und Reduktion durch Carrillo et al. und für die Oxidation durch Gillot et al. bestätigt werden [13, 31].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Energie aus der Umwandlung $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (kubisch) zu $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (tetragonal) untersucht. Die polymorphe Umwandlung von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (orthorhombisch) zu $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (kubisch) findet bereits bei ca. 33,5 °C statt. Nach der Sinterbehandlung bei 800 °C liegt Manganoxid bereits in der kubischen β -Phase vor. Eine Rückumwandlung bei Raumtemperatur wurde nicht beobachtet. Bei Temperaturen um 900 °C erfolgt die Umwandlung von $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Werden die Temperaturen weiter erhöht (1134-1199 °C), kann die Umwandlung von $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (tetragonal) zu $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (kubisch) beobachtet werden [32, 33]. Diese polymorphe Umwandlung ist mit geringen kristallstrukturellen Veränderungen

und nicht mit einer Sauerstoffabgabe/-aufnahme verbunden. Entsprechend kann von einer geringen Reaktionsenthalpie ausgegangen werden. Für die Speicheranwendung ist diese Reaktion daher nicht relevant.

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Als Ausgangsmaterial liegt kubisches $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, auch $\beta\text{-Bixbyit}$ [32] genannt, in der Raumgruppe Ia3 vor (Abbildung 24) (ICDD PDF-2; #00-041-1442) [22]. Das Ausgangsmaterial hat eine Korngröße $<0,1 \mu\text{m}$ (Abbildung 23) (durchschnittliche Korngröße laut Scherrer-Formel: $\sim 0,06 \mu\text{m}$).

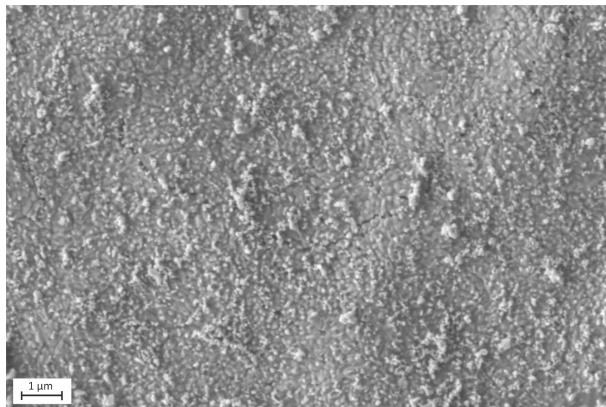


Abbildung 23: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials Mn_2O_3 .

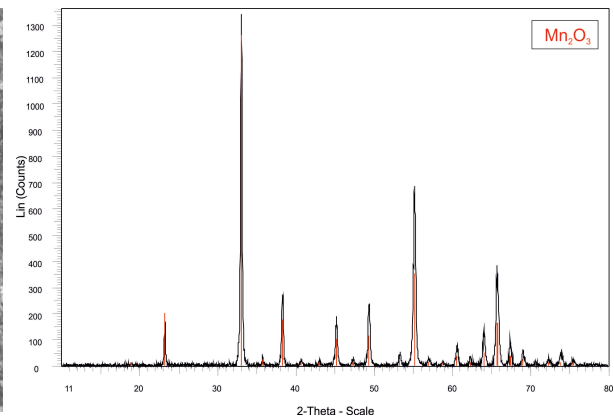


Abbildung 24: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials zeigt das Vorhandensein von Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 720 und 1100 °C

Die für Manganoxid durchgeführten Messungen in der STA mussten bezüglich des Temperaturprogramms angepasst werden, da die Reoxidation des Metalloxides sehr langsam erfolgt. Erst im Temperaturbereich um 720 °C , also bei einer deutlichen Unterkühlung, läuft die Oxidationsreaktion in einer auswertbaren Geschwindigkeit ab. Daher wurde die Probe für die Reduktion auf 1100 °C erhitzt und im Anschluss, für die Oxidation, auf 720 °C abgekühlt. Bei 720 °C folgt eine 90 minütige Isotherme, die die vollständige Reoxidation garantieren soll (Abbildung 25).

Tabelle 8: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion				Oxidation			
Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min	Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min
-3,4	941,9	237	6,1	3,4	720		71,6

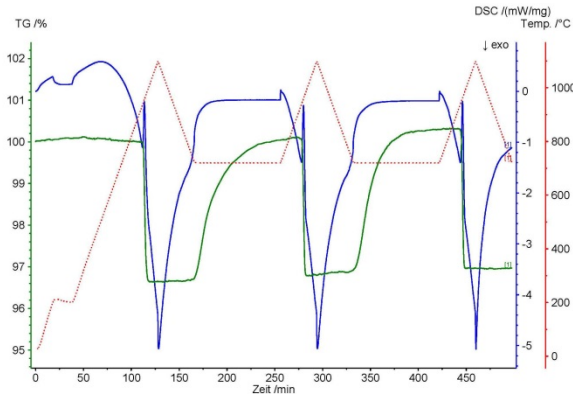


Abbildung 25: STA-Untersuchung von Manganoxid (rot-Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

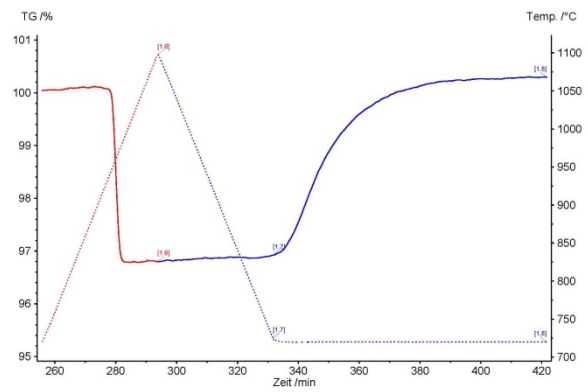


Abbildung 26: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von Manganoxid.

Die Massenänderung für die Umwandlung von Manganoxid beträgt sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation 3,4 %. Die Reduktion setzt bei ca. 941,9 °C ein, dauert unter dynamischen Bedingungen 6,1 min und weist eine Enthalpie von ~ 237 J/g auf. Die Reoxidation setzt bei der gewählten Isotherme (720 °C) ein und dauert 71,6 min (Tabelle 8). Aufgrund der Dauer der Reoxidation ist es nicht möglich, einen Enthalpiewert mittels DSC zu bestimmen, da die Reaktion kein auswertbares Signal liefert.

Grafisch wird der Unterschied hinsichtlich der Reaktionskinetik von Oxidation und Reduktion in Abbildung 26 besonders deutlich. Bereits in anderen Quellen wurde auf die langsame Reaktionskinetik dieses Redox-Prozesses hingewiesen [29, 30].

Um die Langlebigkeit des Speichermaterials zu untersuchen, wurde Manganoxid 19mal thermisch zyklert. Es zeigt sich, dass die Onset-Temperatur, die den Beginn der Reduktionsreaktion beschreibt, kontinuierlich zunimmt. Innerhalb von 19 Zyklen ist ein Anstieg um ca. 9 °C zu beobachten (Abbildung 28). Der Massenverlust hingegen nimmt nur minimal ab und stabilisiert sich etwa im vierten Zyklus (Abbildung 27).

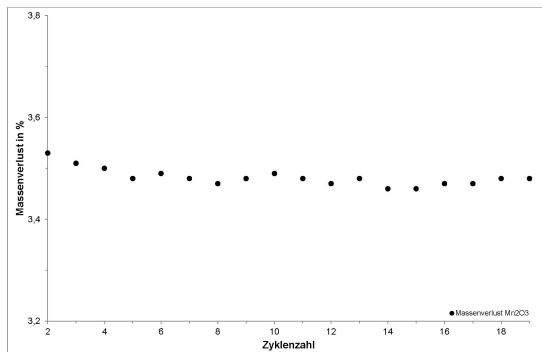


Abbildung 27: Massenverlust gegen Zyklenzahl für 19 untersuchte Reduktionszyklen in der STA (Mn_2O_3/Mn_3O_4).

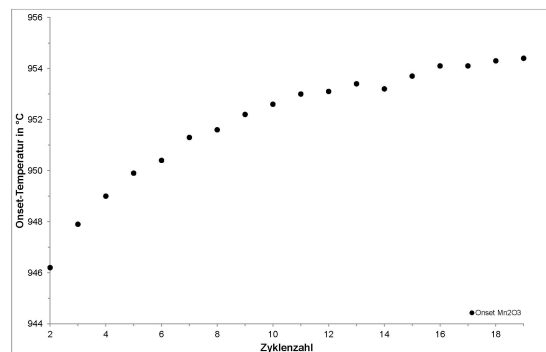


Abbildung 28: Onset-Temperatur gegen Zyklenzahl für 19 untersuchte Reduktionszyklen in der STA (Mn_2O_3/Mn_3O_4).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Das reduzierte $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ liegt bei Raumtemperatur metastabil vor (Abbildung 30) und bildet ein porös versinterter Netzwerk (Abbildung 29). Die mittlere Korngröße liegt bei etwa 0,8 bis 2 μm .

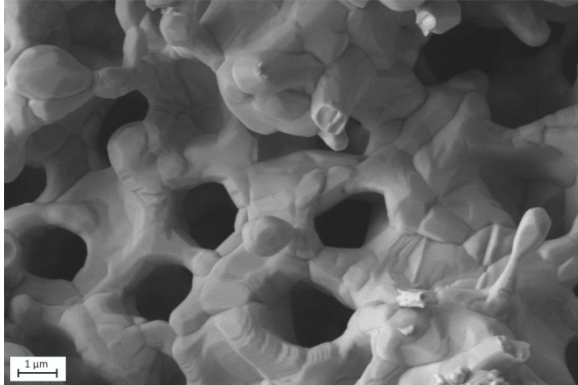


Abbildung 29: REM-Aufnahme von Mn_3O_4 nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

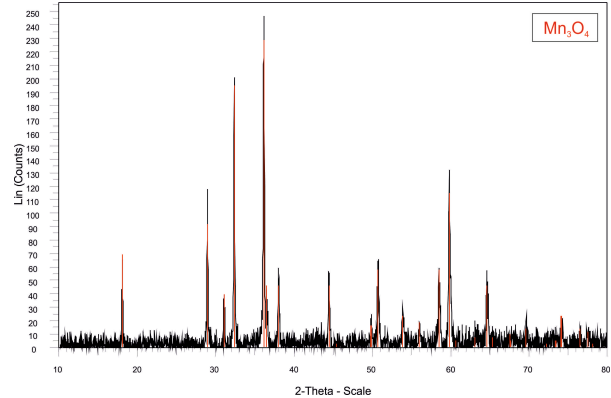


Abbildung 30: XRD-Analyse zeigt das Vorhandensein von Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA [22].

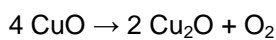
Fazit

Manganoxid eignet sich prinzipiell als thermochemisches Speichermaterial, weist jedoch einige Nachteile auf. Vor allem die langsame Reoxidation, als auch die große Hysterese zwischen Reduktion und Oxidation (ca. 222 °C) sind problematisch. Von Vorteil hingegen sind die geringen Materialkosten, die nahezu verlustfreie Zyklisierung und die gesundheitliche Unbedenklichkeit des Materials.

Manganoxid wäre aufgrund seiner Umwandlungstemperatur <1000 °C als Speicher in CSP Anlagen interessant. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind Bereiche, in denen die Materialkosten eine entscheidendere Rolle spielen, als eine schnelle Reaktionskinetik.

5.1.3 Kupferoxid

Die Umwandlung von (II)- zu (I)-wertigem Kupferoxid



gibt vergleichsweise große Mengen Sauerstoff ab. Es kann von ~10,06 % Massenänderung ausgegangen werden. Chadda et al. [34] beschreibt bereits 1989 das Potential dieses Metalloxides zur thermochemischen Energiespeicherung. Die in der Literatur beschriebene Umwandlungstemperatur dieses Oxides variiert zwischen 991,5 °C [19], 1013,4 °C [18], 1025 °C [35] und 1029 °C [34]. Es werden dabei Enthalpien von 656,1 J/g [19] (bzw. 660,8 J/g nach Janaf Tables [18]) erwartet. Ein Kilogramm Kupfer(I)-oxid kostet ~60 € (Reinheit: 97 %)

Gemäß dem Phasendiagramm von Hallstedt et al. [35] ist davon auszugehen das ab ~ 1350 K (1077 °C) ein Gemisch aus „ $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ “ in eine Schmelzphase übergeht. Diese Reaktion wäre somit nah an dem Temperaturbereich, der für Speicherezwecke interessanten Redox-Reaktion (~ 1025 °C). Eine kupferreiche Schmelze könnte das Reaktormaterial merklich schädigen, sowie zu thermochemischen Einschränkungen in den nachfolgenden Zyklen führen.

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Als Ausgangsmaterial liegt, nach dem Sintern im Ofen bei 800 °C, CuO vor. Dies wird als Tenorit bezeichnet und ist monoklin (Raumgruppe: C2/c) (Abbildung 32) (ICDD PDF-2; 00-048-1548) [22]. Im REM erscheint das Pulver in Form stäbchenartiger bzw. plattiger Körner von etwa $0,5\text{-}1,5$ μm Länge und $0,2\text{-}0,5$ μm Breite (Abbildung 31).

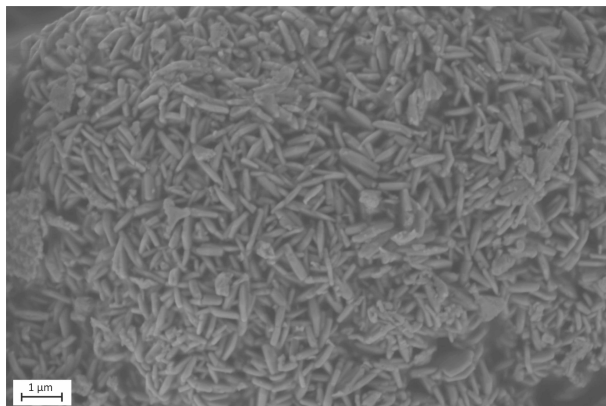


Abbildung 31: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials CuO .

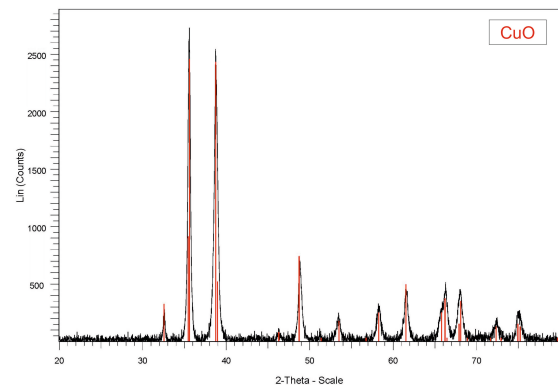


Abbildung 32: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials zeigt das Vorhandensein von CuO (ICDD PDF-2; 00-048-1548) [22].

Thermochemische Zyklisierung zwischen 900 und 1100 °C

Bei einer Heizrate von 10 K/min wurde die Onset-Temperatur für die Reduktion bei $1044,1$ °C (Beginn Oxidation $1020,9$ °C) bestimmt (Tabelle 9, Abbildung 33). Es kann davon ausgegangen werden, dass das Metalloxid kurzzeitig, während des Erhitzens auf ~ 1075 °C, aufgeschmolzen wurde. Entsprechend wurde eine hohe Reaktionsenthalpie ($\Delta H_{\text{Reduktion}+\text{Schmelzenthalpie}}=849$ J/g) in einem verbreiterten, offensichtlich durch zwei Ereignisse hervorgerufenen DSC-Signal, gemessen (Abbildung 34).

Tabelle 9: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Kupferoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion				Oxidation			
Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min	Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min
-10,0	1044,1	652	3,6	10,1	1020,9		22,0

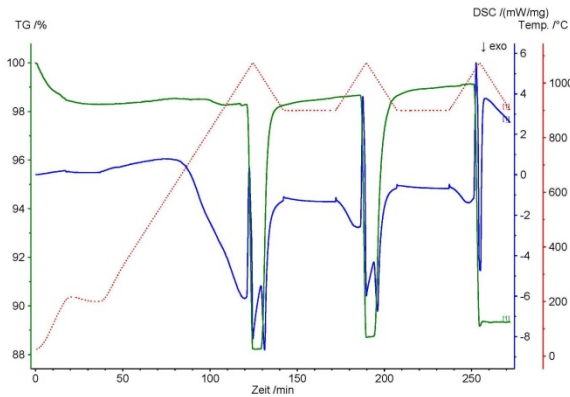


Abbildung 33: STA-Untersuchung an Kupferoxid. (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal)

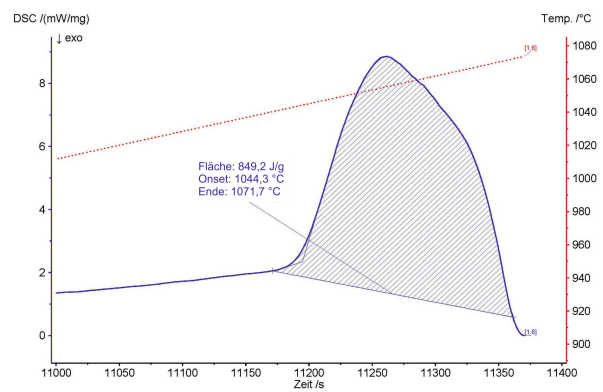


Abbildung 34: DSC-Peak der Reduktion von CuO zu Cu₂O. (rot – Temperaturprogramm, blau – DSC-Signal)

Versuche, die Reaktionsenthalpie ohne das Überschreiten der Schmelztemperatur für die gesamte Redoxreaktion experimentell vollständig zu bestimmen, sind nicht gelungen. In Folge dessen wurde versucht, den in Abbildung 34 dargestellten Reduktionspeak in zwei Kurven zu separieren und die Flächen der Kurven einzeln zu ermitteln (Abbildung 35).

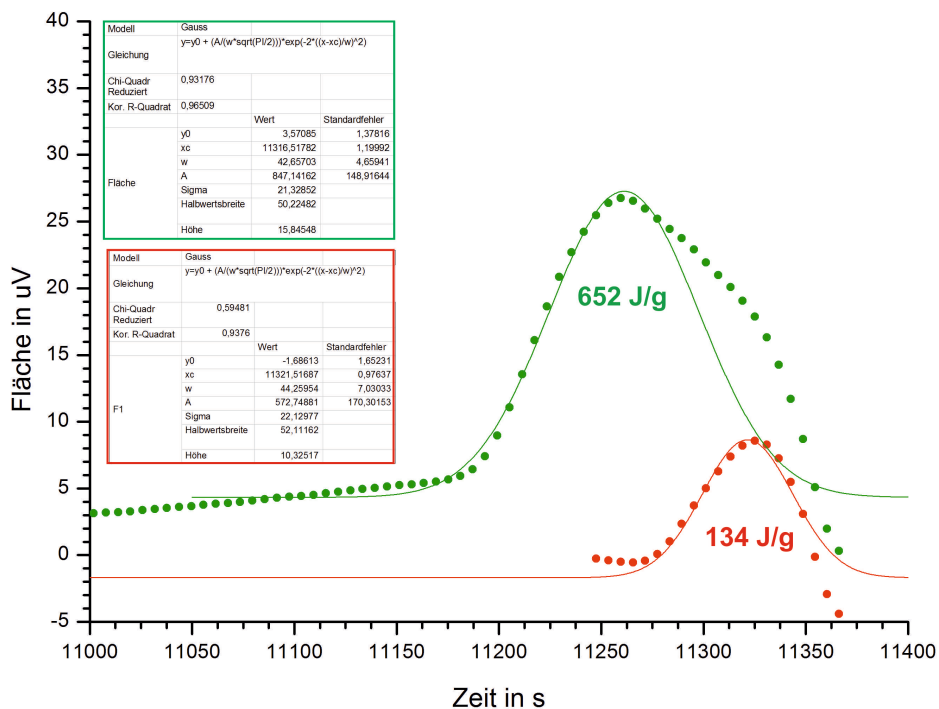


Abbildung 35: Kurvenentfaltung mittels Gauss-Kurven anhand der in Abbildung 34 dargestellten Reduktion von Kupferoxid. (grün – Reduktion; rot – teilweise Aufschmelzen)

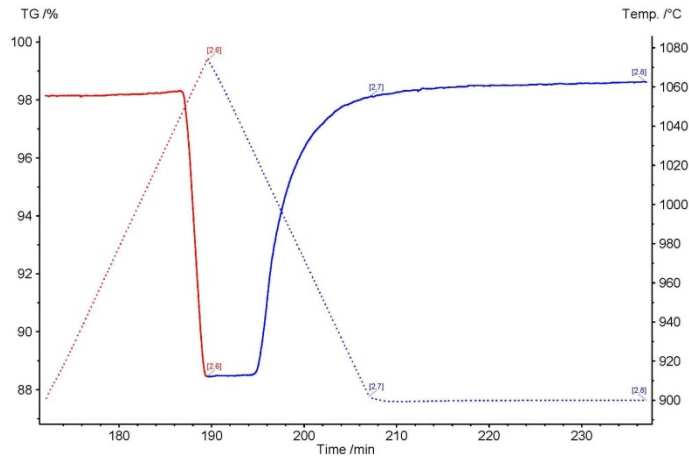


Abbildung 36: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von Kupferoxid.

Es kann angenommen werden, dass die Reduktion eine Reaktionsenthalpie von ~ 652 J/g aufweist. Das überlagernde zweite Ereignis weist zusätzlich ~ 134 J/g auf (Abbildung 35). Dabei handelt es sich vermutlich um ein teilweises Aufschmelzen des Kupferoxides. Die Reduktionsenthalpie lässt auf eine nahezu vollständige Umwandlung von CuO zu Cu₂O schließen, welche durch die Schmelzreaktion unterbrochen wurde.

In Abbildung 36 wird anhand des TG-Signals deutlich, dass Kupferoxid während der Reoxidation eine deutlich verlangsamte Kinetik aufweist. Entsprechend ist eine isotherme Haltezeit bei 900 °C für eine vollständige Reoxidation erforderlich.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Das reduzierte Cu₂O (Cuprit) liegt kubisch in der Raumgruppe Pn-3m vor (ICDD PDF-2; 00-005-0667) [22] (Abbildung 38). Die Pulveraufnahmen des Materials zeigen Körner im Bereich $\geq 5,0$ μm . Die vergleichsweise großen Körner lassen sich vermutlich auf die Existenz einer Schmelzphase zurückzuführen, auf die das zweite Ereignis innerhalb des DSC-Signals hinweist (Abbildung 35). Zusätzlich liegen Agglomerate aus kleineren Partikeln vor. Die Agglomerate weisen Korngrößen von ca. 0,5-1,5 μm auf (Abbildung 37).

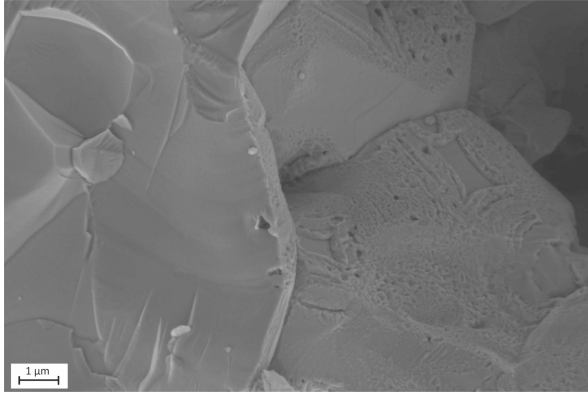


Abbildung 37: REM-Aufnahme von Cu_2O nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

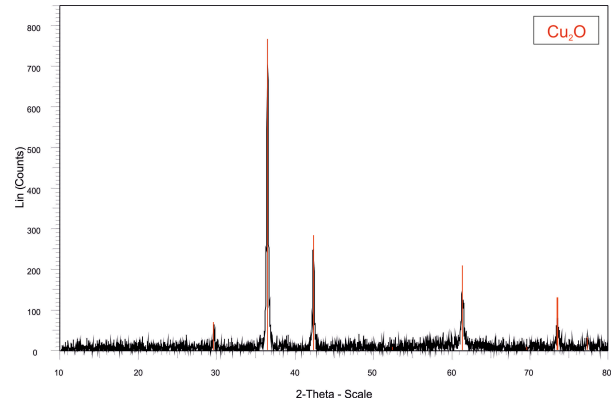


Abbildung 38: XRD-Analyse zeigt das Vorhandensein von Cu_2O (ICDD PDF-2; 00-005-0667) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA [22].

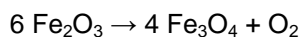
Fazit

Kupferoxid ist prinzipiell als thermochemisches Speichermedium geeignet, da es das Kriterium einer reversiblen Redoxreaktion erfüllt. Zusätzlich handelt es sich um ein Material, das bezüglich des Preises pro Kilogramm (1 kg, 97 % Cu_2O ~60 €) als relativ günstig gilt. Das Metalloxid besitzt jedoch einige Nachteile, die den realen Einsatz in einem thermochemischen Speicher fraglich erscheinen lassen. Dazu zählt in erster Linie die Nähe der genutzten Redoxreaktion zur Schmelztemperatur. Durch Bildung einer kupferreichen Schmelze besteht die Gefahr einer Legierungsbildung mit dem metallischen Behältermaterialien. Des Weiteren ist die langsame Reoxidation des Materials nicht optimal für die gewünschte Anwendung.

In CSP Anlagen kann eine Überhitzung des Materials über die Solidustemperatur nicht ausgeschlossen werden, daher erscheint Kupferoxid für diese Anwendung zunächst nicht brauchbar. Sollten jedoch Anwendungsmöglichkeiten vorliegen, in denen eine stabile Temperatur ($T_{\text{max}}=1045\text{ °C}$) und ein erhöhter Zeitaufwand für Reduktion und Oxidation als unproblematisch gewertet werden können, liefert $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ eine hohe Enthalpie und eine relativ stabil erscheinende reversible Reaktion.

5.1.4 Eisenoxid

Die Umwandlung von (III)-wertigem zu (II,III)-wertigem Eisenoxid wurde ebenfalls hinsichtlich seiner Eignung als thermochemisches Speichermedium untersucht.



Die für diese Reaktion nötigen Temperaturen liegen jedoch weit über dem anvisierten Temperaturbereich für die thermochemische Energiespeicherung. Die zu erwartende Massenänderung liegt bei 3,34 %, bezogen auf die Abgabe/Aufnahme von Sauerstoff während der Redoxreaktion. Laut Berechnungen nach Barin et al. [19] kann mit einer Enthalpie von 535,6 J/g bei einer Reaktionstemperatur von 1347,7 °C gerechnet werden. Diese Daten weichen von den nach

Janaf Tables [18] erwarteten Werten deutlich ab. Die Gleichgewichtstemperatur liegt demnach bei 1390,4 °C und die Enthalpie bei 561,6 J/g. Trotz hoher Reaktionstemperatur lassen die hohen Enthalpien und die geringen Materialkosten von ~40 € für 1 kg 97 % reines Fe₂O₃, dieses Material für die Speicheranwendung interessant erscheinen.

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Fe₂O₃, Hämatit, liegt in der Raumgruppe R-3c vor (ICDD PDF-2; #00-033-0664) [22] (Abbildung 40). Mikrostrukturell weist das Pulver kugelige Agglomerationen in Größenordnungen von 0,1-0,5 µm auf (Abbildung 39). Diese setzen sich laut Scherrer-Formel aus Kristallen von durchschnittlich ~0,05 µm Größe zusammen.

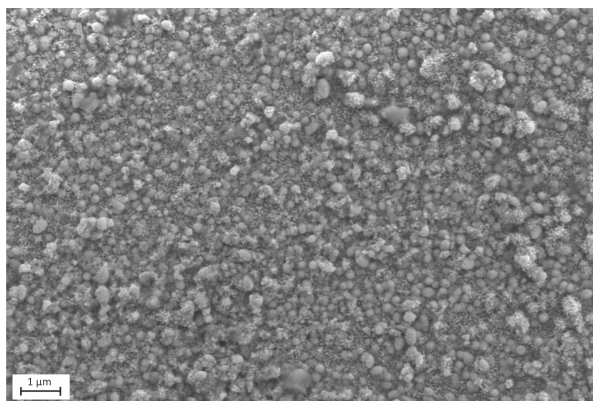


Abbildung 39: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials Fe₂O₃.

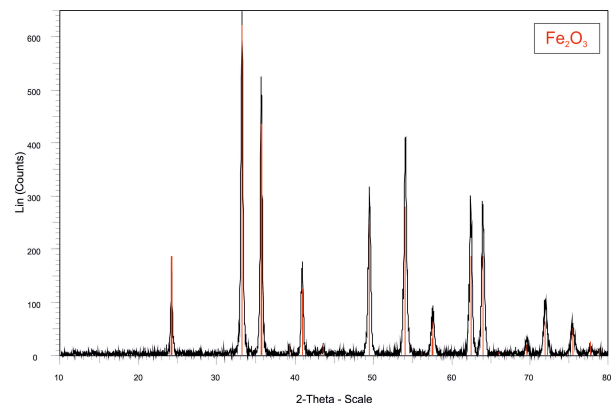


Abbildung 40: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials zeigt das Vorhandensein von Fe₂O₃ (ICDD PDF-2; #00-033-0664) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 800 und 1450 °C

Aufgrund der hohen Gleichgewichtstemperatur für die Umwandlung Fe₂O₃/Fe₃O₄ wurden 3 Zyklen in der STA zwischen 1450 °C und 800 °C analysiert (Abbildung 41). Die gemessene Massenänderung liegt bei 2,8 % (Tabelle 10) für die Reduktion und die Reoxidation. Diese Werte liegen jedoch deutlich unter der berechneten Massenänderung von 3,34 %. Das TG-Signal lässt in seinem Verlauf daher die Schlussfolgerung zu, dass für eine vollständige Reaktion höhere Temperaturen als instrumentell zulässig oder alternativ eine Isotherme bei 1450 °C notwendig wären. Für die Reduktion wurde eine Enthalpie von 599 J/g bei einer Temperatur von 1392,2 °C gemessen. Die Reaktion lief in 4,8 min ab (Tabelle 10) und erreichte dabei 83 % des berechneten Massenverlustes (Abbildung 42). Diese 83 % konnten vergleichsweise schnell erreicht werden, die weiteren 17 %, welche für eine vollständig abgelaufene Reaktion nötig wären, würden jedoch voraussichtlich eine deutliche Zunahme der Reaktionszeit bedeuten. Die fehlenden 17 % der Reduktionsreaktion sind bei der Ermittlung des Enthalpiewertes zu berücksichtigen. Damit würde sich für die Reduktion eine Enthalpie von ~701 J/g ergeben, diese liegt deutlich oberhalb der gemäß der Literatur zu erwartenden Enthalpiewerte [18, 19]. Die Abweichungen sind auf die Messungenauigkeiten der STA zurückzuführen. Problematisch ist bei den hier betrachteten hohen Temperaturen, dass der letzte Messpunkt der Empfindlichkeitskalibrierung bei 808 °C liegt, ab diesem Wert wird die Kalibrierkurve extrapoliert (Kapitel 3.2.1.1).

Auch die Oxidation zeigt eine schnelle Reaktionskinetik (4,7 min) (Tabelle 10), dies wird in Abbildung 42 deutlich.

Tabelle 10: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion				Oxidation			
Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min	Δm in %	T in °C	ΔH in J/g	t in min
-2,8	1392,2	599	4,8	2,8	1374,0	-559	4,7

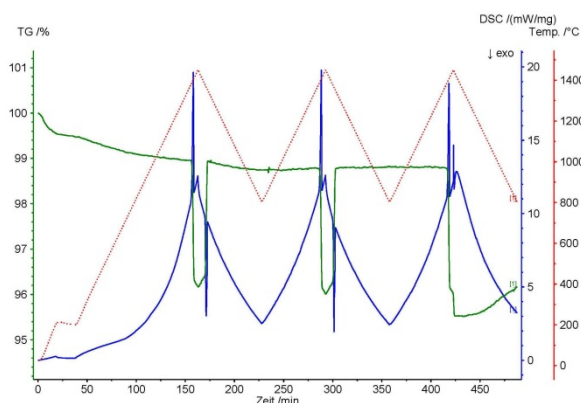


Abbildung 41: STA-Untersuchung von Eisenoxid (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal)

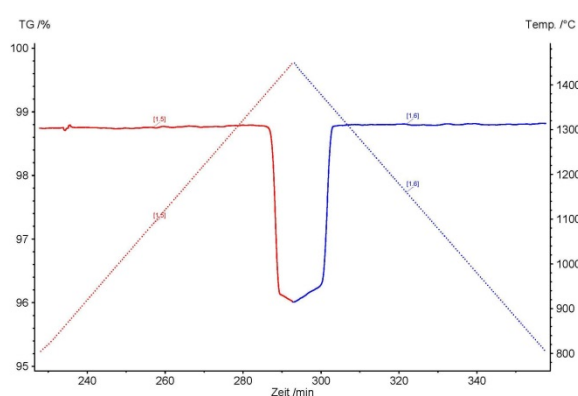


Abbildung 42: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von Eisenoxid.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Bei dem resultierenden Fe_3O_4 handelt es sich um Magnetit, der in einer kubischen Spinell-Struktur vorliegt (Raumgruppe: Fd-3m) (ICDD PDF-2; #01-088-0866) [22] (Abbildung 44). Zusätzlich kann Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) nachgewiesen werden, was wiederum für eine unvollständige Reaktion spricht. Die untersuchten Pulver zeigen Körner $>5,0 \mu\text{m}$. Nach dem Zyklieren bei den hier verwendeten hohen Temperaturen treten deutliche Sintereffekte auf. Typisch für diese Eisenverbindung sind die stufenartigen Strukturen auf den Kornoberflächen (Abbildung 43).

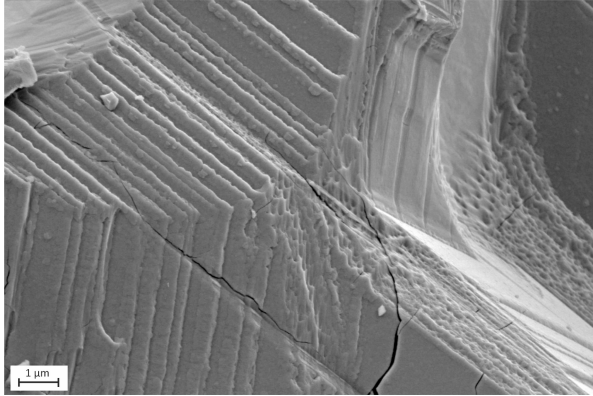


Abbildung 43: REM-Aufnahme von Fe_3O_4 nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

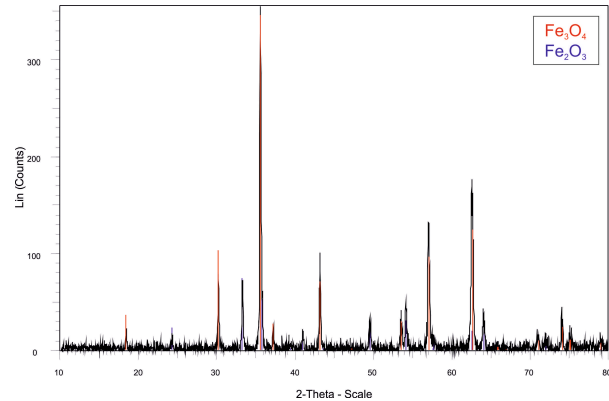


Abbildung 44: XRD-Analyse zeigt das Vorhandensein von Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) und Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA [22].

Fazit

Eisenoxid eignet sich prinzipiell als thermochemisches Speichermaterial. Vorteile sind durch die schnelle Reaktionskinetik, die hohe Enthalpie, den günstigen Preis und die gesundheitliche Unbedenklichkeit des Materials gegeben. Von Nachteil ist die hohe Umwandlungstemperatur. Diese schränkt den Anwendungsbereich stark ein bzw. wäre mit prozesstechnischen Veränderungen verbunden. Ein Einsatz wäre bei Anwendungen möglich, die bei hohen Temperaturen stattfinden oder in einem geschlossenen System ablaufen. In diesem könnte unter einem geringeren Sauerstoffpartialdruck, z.B. unter Verwendung von Inertgas, gearbeitet werden, was zum Herabsetzen der Gleichgewichtstemperatur führt (unter N_2 (Reinheit: 5.0) $T \approx 1040$ °C [Factsage]).

5.2 Mischoxide

Die betrachteten Reinoxide liefern einen Eindruck hinsichtlich der speicherspezifischen Eigenschaften, wie Reaktionsenthalpie, -temperatur, -geschwindigkeit und Zyklierbeständigkeit. Aufgrund der geringen Auswahl an geeigneten einkomponentigen Metalloxiden, wurde der Schwerpunkt der weiteren Arbeiten auf binäre Metalloxidsysteme gelegt. Die Phasendiagramme der acht im Folgenden untersuchten Systeme liefern erste Hinweise auf ihre Eignung hinsichtlich der anvisierten Anwendung.

Aus den Phasendiagrammen geht für einige der betrachteten Systeme die Möglichkeit zur Absenkung der Reaktionstemperatur gegenüber den einkomponentigen Metalloxiden hervor. Dies könnte beispielsweise die Nutzung von eisenreichen Mischoxiden interessant erscheinen lassen. Des Weiteren könnten Mischkristalle oder Phasengemische die Reaktionsgeschwindigkeit, die Zyklierbeständigkeit und die mikrostrukturelle Stabilität verbessern.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die kombinierten STA-, XRD- und REM-Ergebnisse zusammensetzungsspezifisch für die einzelnen Systeme erläutert, und deren Vor- und Nachteile, zur Eignung als thermochemisches Hochtemperaturspeichermaterial, diskutiert.

5.2.1 Cobaltoxid/Eisenoxid

Das binäre System Cobaltoxid/Eisenoxid ist für die thermochemische Energiespeicherung aussichtsreich, da es laut Phasendiagramm [36] (Abbildung 45) die Absenkung der Reaktionstemperatur gegenüber reinem Eisenoxid ermöglichen soll. Des Weiteren wäre im cobaltreichen Zusammensetzungsbereich eine Verbesserung der Zyklenstabilität gegenüber reinem Cobaltoxid aufgrund des zweiphasigen Gefüges, denkbar. Die hier dargestellten Ergebnisse des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid wurde bereits in der Veröffentlichung durch Block, Knoblauch und Schmücker [37] diskutiert.

Die Unterteilung der folgenden Kapitel erfolgt gemäß dem analysierten Phasenbestand der Ausgangsmaterialien. Es wird deutlich, dass die Phasenfelder des Phasendiagramms teilweise deutlich von den Messergebnissen abweichen.

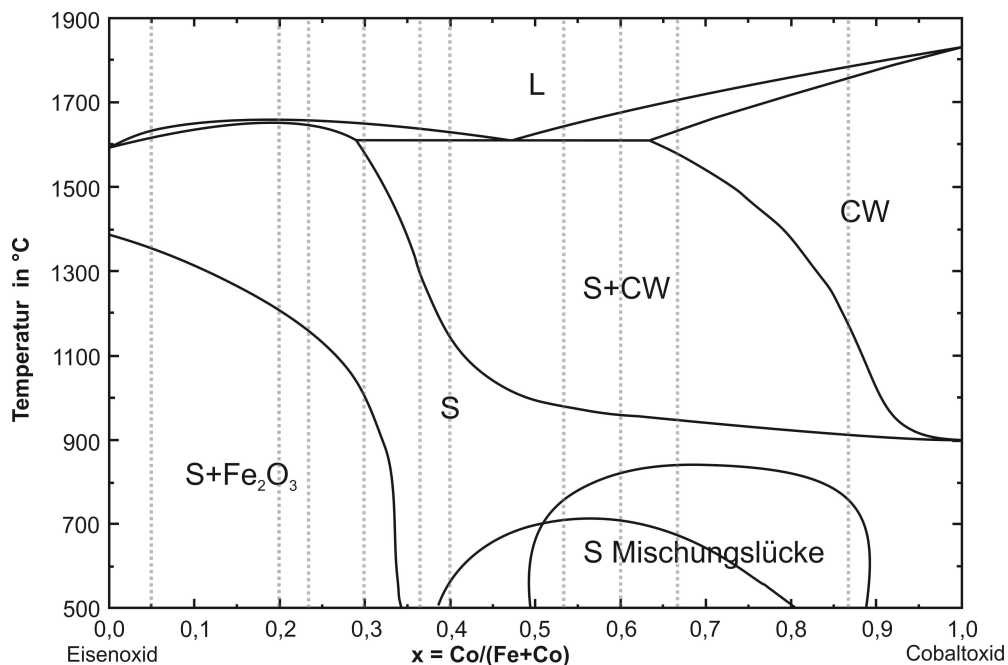


Abbildung 45: Das Phasendiagramm des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid bei $p_{O_2}=0,21$ atm für den Temperaturbereich von 500 bis 1900 °C wurde durch Jung et al. [36] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $Co/(Co+Fe)$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen. (S-Spinell, Fe_2O_3 -Hämatit, CW-Cobaltwüstit (CoO), L-Liquid)

5.2.1.1 $0,0 < x < 0,3$ „Spinell + Fe_2O_3 “

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Mittels Röntgenbeugung konnte, in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm, Fe_2O_3 und eine Spinell-Struktur identifiziert werden (Abbildung 46). Für den Spinell wird eine Fe_3O_4 ähnliche Struktur angenommen, welche Co-Kationen einbaut. Es handelt sich strukturell um einen Inversspinell, mit Fe^{3+} -Kationen auf der Tetraederposition (A) und zwei Fe-Kationen, welche eine Gesamtwertigkeit von

5+ aufweisen, auf der Oktaederposition (B). Die zusätzlich eingebauten Co-Kationen teilen sich mit den Fe^{3+} -Kationen die Tetraederposition (A) [36, 38]. Mit steigendem Co-Gehalt ($x=0,2$) nimmt die Menge des vorhandenen Spinells merklich zu und Fe_2O_3 ab (Abbildung 46).

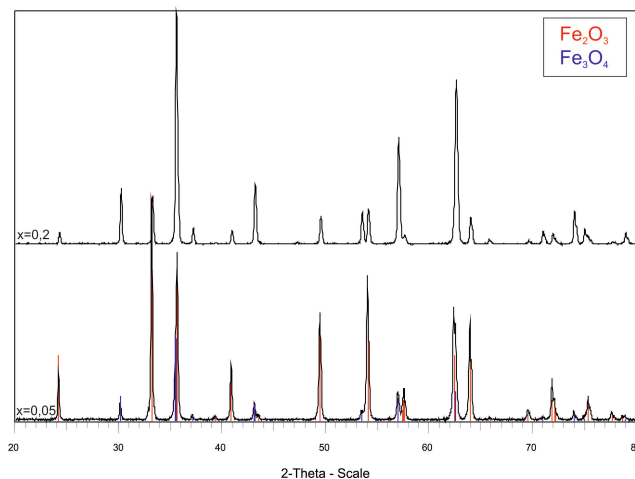


Abbildung 46: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,05$ und $x=0,2$, zeigt Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) und Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) [22].

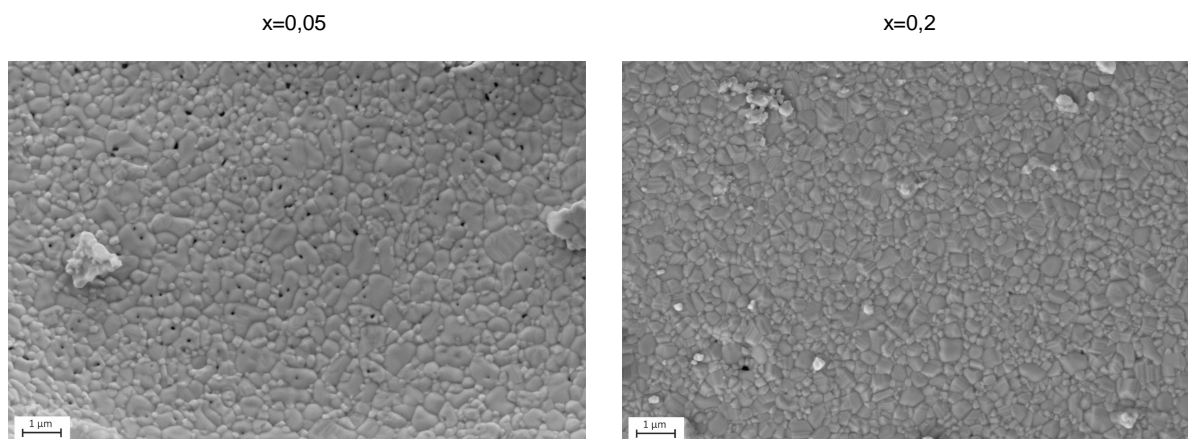


Abbildung 47: REM-Aufnahmen der pulverförmigen Ausgangsmaterialien des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit den Zusammensetzungen $x=0,05$ und $x=0,2$.

Mikrostrukturell unterscheiden sich die Ausgangsmaterialien geringfügig in ihren Korngrößen. Die Korngröße für $x=0,05$ liegt zwischen 0,05 und 1,3 μm . Für $x=0,2$ hingegen zwischen 0,05 bis $<0,5 \mu\text{m}$ (Abbildung 47).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 800 und 1400 °C bzw. 1420 °C

Der untersuchte Bereich im Phasendiagramm beschreibt die Umwandlung von „ Fe_2O_3 + Spinell“ in einen „Spinell“ (Abbildung 45). Dementsprechend ist die Umwandlung von Fe_2O_3 in einen Spinell

(Fe_3O_4) die Reaktion, bei der Sauerstoff abgegeben bzw. eingebaut wird und somit thermische Energie umgesetzt wird. Folglich ist davon auszugehen, dass mit abnehmendem Eisengehalt die Menge an Fe_2O_3 abnimmt, gleichzeitig der Spinellgehalt im Ausgangsmaterial zunimmt, und mit der Abnahme der reaktiven Komponente weniger thermische Energie umgesetzt wird.

Tabelle 11: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,05$ und $x=0,2$ des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
5% Co + 95% Fe	-2,2	1298,7	296	16,5	2,2	1300,8	-288	18,4
20% Co + 80%Fe	-0,8			26,4	0,8			47,1

Die aus dem Phasendiagramm abgeleiteten Annahmen wurden durch die STA-Ergebnisse bestätigt. Bei einer Zusammensetzung von 5 % Co + 95 % Fe ist ein Massenverlust von -2,2 % zu verzeichnen. Dieser ist mit einer Energieabgabe von 296 J/g verbunden und findet ca. 100 °C unterhalb (1298,7 °C) der Umwandlung von reinem Eisenoxid (1392,2 °C) statt (Tabelle 11). Bei 20 % Co und 80 % Fe ($x=0,2$) nimmt die Menge des freiwerdenden Sauerstoffes (-0,8 %) deutlich ab (Tabelle 11). Es ist nicht möglich für $x=0,2$ eine Reaktionsenthalpie, oder eine Reaktionstemperatur anhand des DSC-Signals zu bestimmen, da aufgrund der langen Reaktionsdauer und der geringen freiwerdenden Energie der resultierende Peak nicht auswertbar ist (Abbildung 150, Abbildung 151).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach der Untersuchung in der STA und dem Abkühlen des Pulvers unter Stickstoff können ein Fe_3O_4 ähnlicher Spinell und Fe_2O_3 durch XRD-Analyse detektiert werden. Die Peakpositionen für $x=0,05$ können denen einer Fe_3O_4 Struktur (Hauptreflex: $2\Theta=35,480$) zugeordnet werden, wohingegen für $x=0,2$ ein geringfügiger Versatz in Richtung der Co_3O_4 Reflexlagen (Hauptreflex: $2\Theta=36,853$) erfolgt (Abbildung 48). Für beide untersuchten Zusammensetzungen ($x=0,05$ und $x=0,2$) liegen deutlich größere Mengen Spinell gegenüber Fe_2O_3 vor. Die Anwesenheit von Fe_2O_3 nach der Reduktion in der STA lässt auf eine nicht vollständige Reaktion beider Zusammensetzungen schließen. Für die Zusammensetzung $x=0,05$ liegen etwa 20 % nicht umgewandeltes Fe_2O_3 und 80 % reduziertes Fe_3O_4 vor. Es kann geschlussfolgert werden, dass ein vollständiger Umsatz dieses Materials mit einer etwa 20 % höheren Reaktionsenthalpie verbunden wäre. Entsprechend verändert sich die Reaktionsenthalpie für $x=0,05$ von 296 J/g auf ~370 J/g. Bei der Zusammensetzung $x=0,2$ liegen hingegen mit ~5 % Fe_2O_3 deutlich geringere Mengen des nicht umgewandelten Ausgangsmaterials vor. Für einen kompletten chemischen Umsatz in einen Spinell wäre eine Isotherme oder ein längeres Heizsegment notwendig.

Bei Betrachtung der REM-Bilder wird die Auswirkung der hohen Temperaturen auf die Korngröße deutlich. Die Probe mit einem Cobaltgehalt von 5 % wurde auf 1400 °C erhitzt und zeigt Korngrößen

zwischen 0,5 und 3,0 μm , wohingegen für $x=0,2$ die Probe bis 1420 °C erhitzt wurde und Körner von nur 0,5 bis 1,0 μm Größe vorliegen. Beide Pulver zeigen jedoch, trotz unterschiedlicher Korngrößen, ähnliche mikrostrukturelle Besonderheiten, wie Kornmorphologie und stufenartige Strukturen auf den Kornoberflächen (Abbildung 49).

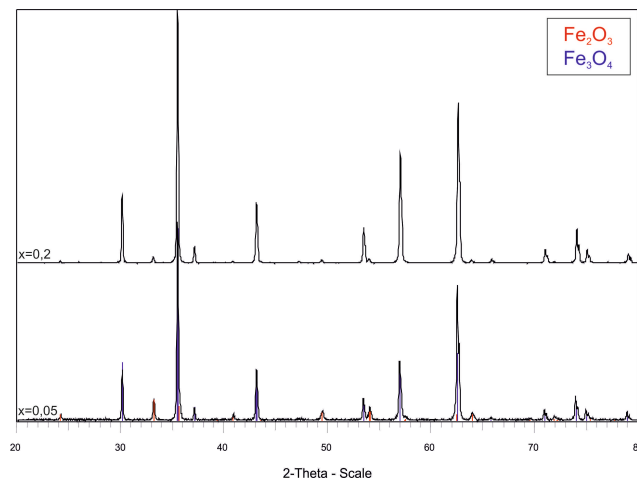


Abbildung 48: XRD-Analyse zeigt für die Zusammensetzungen $x=0,05$ und $x=0,2$, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) und Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) [22].

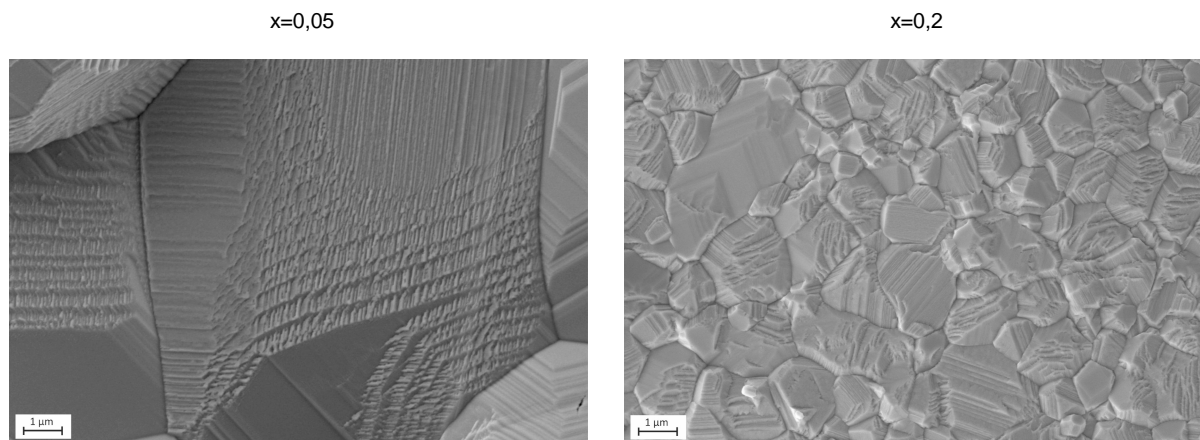


Abbildung 49: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,05$ und $x=0,2$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Durch die geringfügige Zugabe von Cobalt (5%) kann die Reaktionstemperatur einer eisenreichen Zusammensetzung bereits um etwa 100 °C reduziert werden. Jedoch verringert sich im selben Schritt auch die Reaktionsenthalpie gegenüber reinem Eisenoxid (Literaturwert: ~ 561 J/g [18]) um ~ 270 J/g für eine unvollständigen oder um ~ 190 J/g bei einer vollständigen Redoxreaktion. Des Weiteren zeigt sich eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit des Mischoxides ($x=0,05$) gegenüber reinem Eisenoxid (Eisenoxid: 4,8 min; $x=0,05$: 16,5 min (Reduktion)). Zusammenfassend lässt sich für die Zusammensetzung $x=0,05$ festhalten, dass die abnehmenden Reaktionstemperaturen

gegenüber reinem Eisenoxid von Vorteil sind, die Reaktionsenthalpie jedoch deutlich abnimmt und die Reaktionszeit sich verlängert. Es kann daher keine klare Empfehlung zur Eignung als Speicher material ausgesprochen werden.

Die Zusammensetzung $x=0,2$ wird für die Anwendung als thermochemisches Speicher material als ungenügend eingeschätzt.

Die erfolgten XRD-Untersuchungen zeigen, dass bereits bei einer Zusammensetzung von $x=0,3$ (800 °C) kein Fe_2O_3 mehr detektiert werden kann. Demzufolge müsste die Grenze des Phasengebietes „ Fe_2O_3 +Spinell“ im Phasendiagramm von Jung et al. [36] (Abbildung 45) zu kleineren x -Werten verschoben werden.

5.2.1.2 $0,3 < x < 0,4$ „Spinell“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Das Ausgangsmaterial ist einphasig und setzt sich aus einer Spinell-Phase zusammen. Diese kann als Fe_3O_4 beschrieben werden, welches Co-Kationen einbaut (Abbildung 50). Mikrostrukturell unterscheiden sich die Materialien $0,3 < x < 0,4$ nicht. Die Korngröße liegt zwischen $0,05$ und $0,5\ \mu\text{m}$ für die drei untersuchten Zusammensetzungen (Abbildung 51, Abbildung 221).

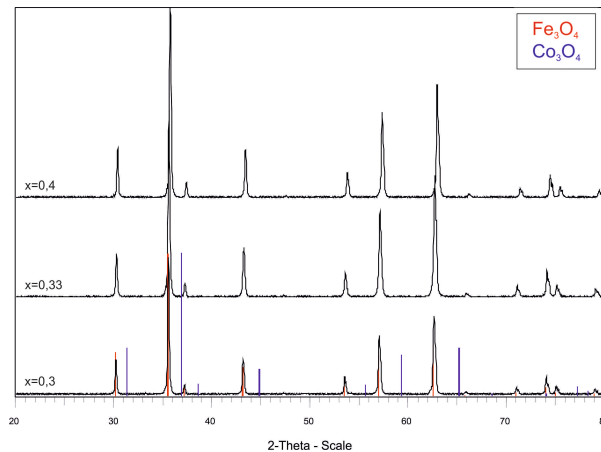


Abbildung 50: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,3$, $x=0,33$ und $x=0,4$, zeigt einen Spinell mit einer Zusammensetzung nahe Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) [22].

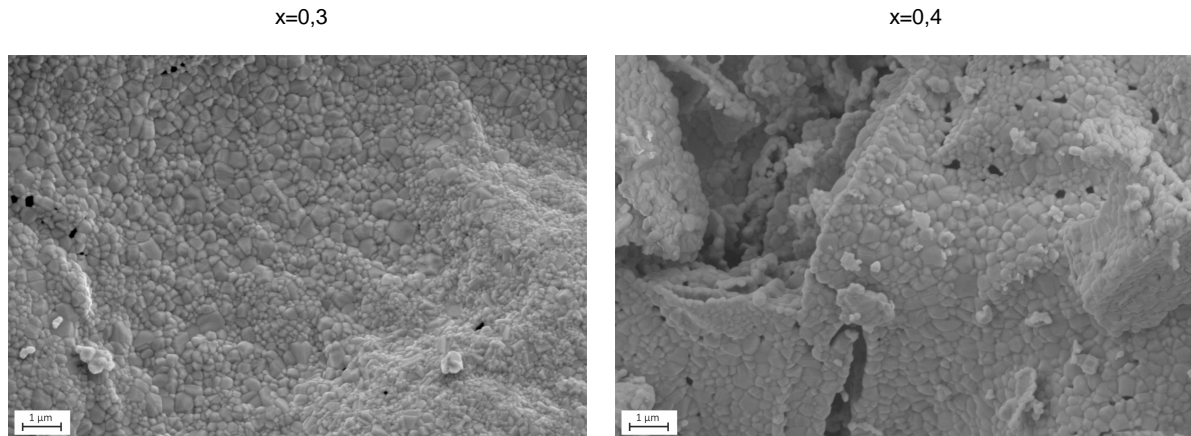


Abbildung 51: REM-Aufnahmen von den pulverförmigen Ausgangsmaterialien des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit den Zusammensetzungen $x=0,3$ und $x=0,4$.

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1100 °C bis 1400 °C

Die drei Zusammensetzungen wurden zunächst nur bis 1100 °C in der STA untersucht (Abbildung 52). In diesem Bereich konnte keine Reaktion festgestellt werden. Daher wurde die maximale Temperatur auf bis zu 1400 °C erhöht. Auch bis zu dieser Temperatur war für $x=0,3$ (Abbildung 152) und $x=0,33$ keine Reaktionen erkennbar (Tabelle 39). Für $x=0,4$ konnte eine schwach ausgeprägte, über 15 min andauernde Reduktionsreaktion verbunden mit einem Massenverlust von -0,6 % registriert werden. Eine Bestimmung von Enthalpie und Reaktionstemperatur anhand des DSC-Signals ist für diese Reaktion, aufgrund ihrer geringen Intensität nicht möglich (Abbildung 153, Abbildung 154). Das TG-Signal liefert eine Onset-Temperatur von ~1070 °C

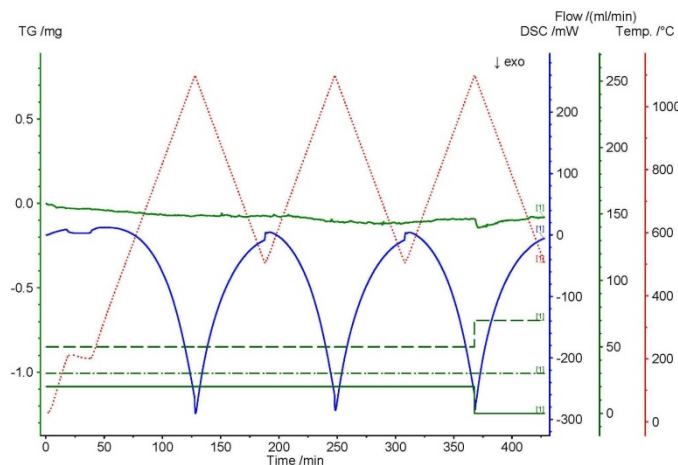


Abbildung 52: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,33$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal). Es kann keine Reaktion detektiert werden.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Der Phasenbestand ist für $x=0,3$ und $x=0,33$ erwartungsgemäß unverändert gegenüber den Ausgangsmaterialien (Spinell). Für $x=0,4$ können neben dem Spinell geringe Mengen CoO detektiert werden. Dies kann auf die schwache Redoxreaktion bei $x=0,4$ und die damit verbundene Umwandlung von Spinell zu CoO zurückgeführt werden (Abbildung 53).

Mit zunehmendem Cobaltgehalt nimmt die Korngröße des unter Stickstoff abgekühlten Pulvers ab. Für $x=0,3$ liegt die mittlere Korngröße zwischen $5,0$ und $7,0 \mu\text{m}$, bei $x=0,33$ zwischen $3,0$ und $6,0 \mu\text{m}$ und für $x=0,4$ nur noch bei $0,5$ bis $3,0 \mu\text{m}$ (Abbildung 54, Abbildung 222).

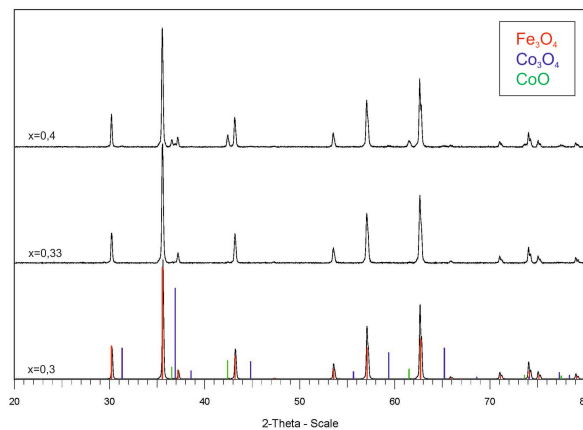


Abbildung 53: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen der unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzungen $x=0,3$, $x=0,33$ und $x=0,4$, einen Spinell, ähnlich Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) und für $x=0,4$ einen zweiten Spinell ähnlich Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467), sowie CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719) [22].

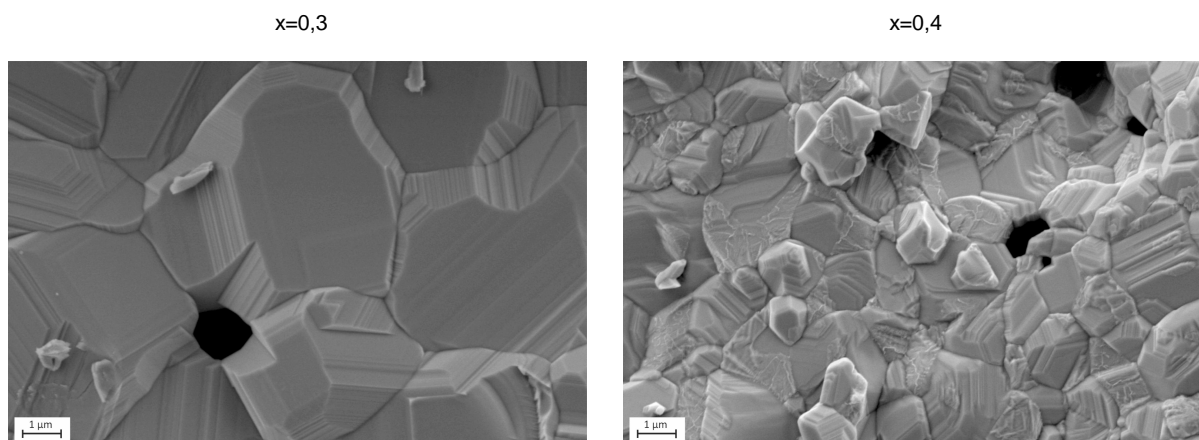


Abbildung 54: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,3$ und $x=0,4$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Die untersuchten Zusammensetzungen $x=0,3$ und $x=0,33$ zeigen keine Redoxreaktion bis 1430 °C und sind daher als thermochemisches Speichermaterial nicht geeignet. Für $x=0,4$ kann hingegen eine geringe Sauerstoffabgabe/-zunahme beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die damit verbundene thermische Energie für die Speicheranwendung ungenügend ist. Somit ist keines der in diesem Zusammensetzungsbereich untersuchten Materialien für die thermochemische Energiespeicherung von Interesse.

5.2.1.3 $0,4 < x < 0,9$ „Spinell Mischungslücke“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Im Bereich $x=0,47$ liegt ausschließlich ein eisenreicher Spinell mit leichter Verschiebung der Reflexlage gegenüber Fe_3O_4 vor. Für $x=0,53$, $x=0,6$ und $x=0,67$ können zwei Phasen im Ausgangsmaterial bis 800 °C detektiert werden. Es handelt sich dabei um zwei Spinelle, welche jeweils eine cobaltreiche bzw. eisenreiche Zusammensetzung aufweisen. In Abbildung 55 wird den Spinellen als Referenz Fe_3O_4 und Co_3O_4 zugeordnet. Verschiebungen der Reflexlagen machen jedoch deutlich, dass geringe Mengen Co-Kationen in Fe_3O_4 und kleine Mengen Fe-Kationen in Co_3O_4 eingebaut wurden. Des Weiteren wird anhand der Peakintensitäten deutlich, dass mit zunehmendem Cobaltanteil die Menge des cobaltreichen Spinells zunimmt. Bei der Zusammensetzung $x=0,87$ liegt ein einphasiger, eisenhaltiger, Co_3O_4 -ähnlicher Spinell vor.

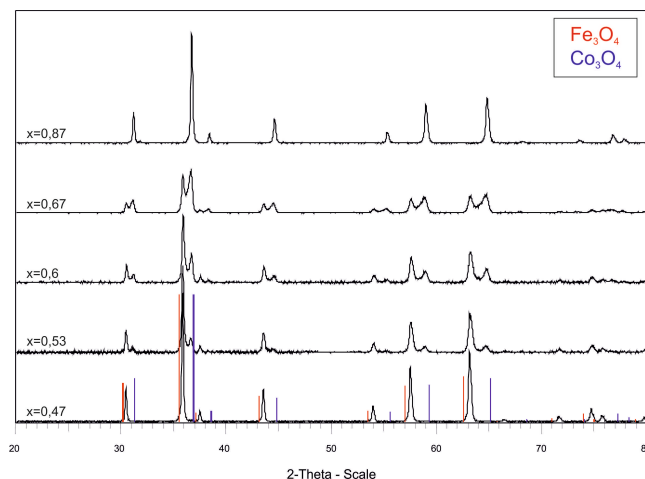


Abbildung 55: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,47$, $x=0,53$, $x=0,6$, $x=0,67$ und $x=0,87$, zeigt zwei Spinelle mit Zusammensetzungen im Bereich Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) und Fe_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-088-0866) [22].

Die Korngrößen der untersuchten Zusammensetzungen liegen im Bereich $< 0,5\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 223, Abbildung 225, Abbildung 227, Abbildung 229, Abbildung 231).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1100 °C

Die thermische Zyklisierung in der STA zeigt für die Reduktion von $x=0,47$ einen Massenverlust von -1,0 % und eine Enthalpie von 83 J/g bei einer Temperatur von 979,3 °C (Tabelle 12). Für die Oxidation liefert das DSC-Signal keine Ergebnisse hinsichtlich Enthalpie bzw. Reaktionstemperatur (Abbildung 155, Abbildung 156). Die Reoxidation dauert ~16,1 min.

Tabelle 12: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,47$, $x=0,53$, $x=0,6$, $x=0,67$ und $x=0,87$ des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
46,7% Co + 53,3% Fe	-1,0	979,3	83	11,8	0,9			16,1
53,3% Co + 46,7% Fe	-1,9	954,1	140	12,6	1,8	971,8	-24	20,1
60% Co + 40% Fe	-2,5	936,3	190	14,2	2,5	928,1	-47	18,8
66,7% Co + 33,3% Fe	-3,3	934,0	165	12,1	3,3	927,9	-139	13,9
86,7% Co + 13,3% Fe	-5,4	927,7	433	9,0	5,4	916,5	-415	7,9

Für die folgenden vier untersuchten Zusammensetzungen kann sowohl die Reduktion als auch die Oxidation vollständig untersucht werden. Aus dem Phasendiagramm [36] (Abbildung 45) geht hervor, dass mit zunehmendem Co-Gehalt ($x > 0,53$) die Reaktionstemperatur für Reduktion und Oxidation abnimmt. Dies kann durch die Messergebnisse bestätigt werden (Reduktion: $x=0,53$: 954,1 °C; $x=0,87$: 927,7 °C / Oxidation: $x=0,53$: 971,8 °C; $x=0,87$: 916,5 °C) (Tabelle 12). Cobaltreichere Zusammensetzungen zeigen des Weiteren, im Vergleich zu cobaltärmeren Zusammensetzungen, größere Massenverluste ($x=0,53$: -1,9 %; $x=0,87$: -5,4 %) bzw. -zunahmen, größere Enthalpien ($x=0,53$: 140 J/g; $x=0,87$: 433 J/g) und schnellere Reaktionen ($x=0,53$: 12,6 min; $x=0,87$: 9,0 min) (Tabelle 12). Die höheren Massenverluste sind darauf zurückzuführen, dass in cobaltreicheren Zusammensetzung ein größerer Anteil an cobalthaltigen Spinell vorhanden ist, welcher im Zuge der betrachteten Reduktion in CoO (Cobaltwüstit) umwandelt.

Die in Abbildung 56 dargestellte zeitabhängige TG-Kurve zeigt für die Zusammensetzung $x=0,87$ eine vollständig abgelaufene Reduktions- und Reoxidationsreaktion (Abbildung 162). Am Beispiel von $x=0,67$ wird hingegen deutlich, dass die Reduktion zunächst schnell abläuft und sich zum Ende verlangsamt (Abbildung 57). Dadurch wird der Eindruck erweckt, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist. Aus dem Verlauf des TG-Signals, bezogen auf den langsamer werdenden Massenverlust, wird jedoch deutlich, dass es sich um eine vollständig abgelaufene Reaktion handelt.

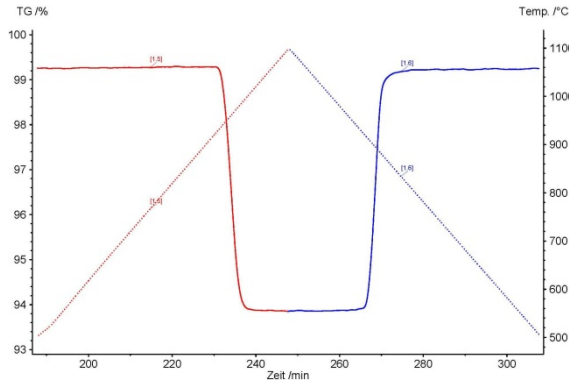


Abbildung 56: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,87$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

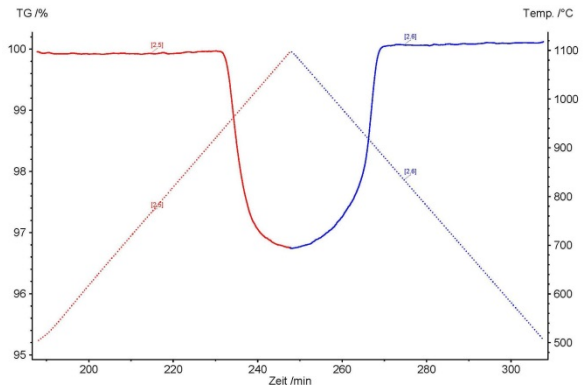


Abbildung 57: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,67$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

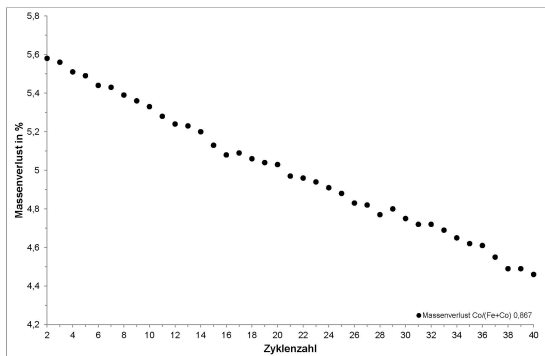


Abbildung 58: Langezeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,87$. Dargestellt ist der Massenverlust gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

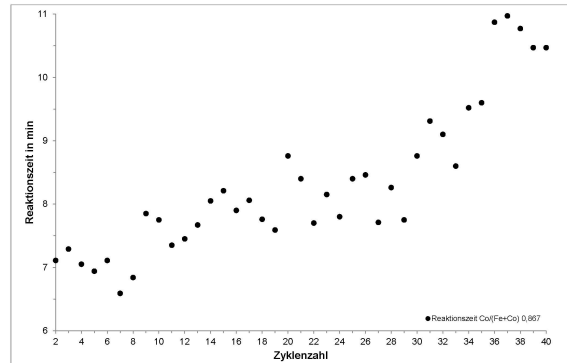


Abbildung 59: Langezeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,87$. Dargestellt ist der Reaktionszeit gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

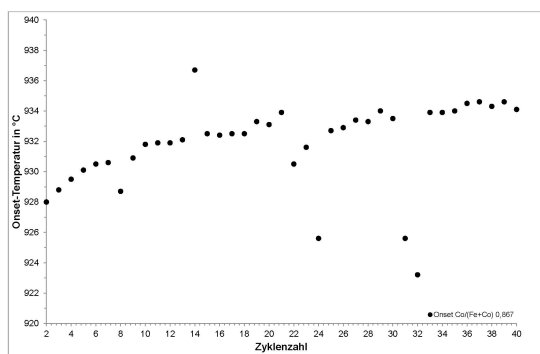


Abbildung 60: Langezeituntersuchung in der STA zur Reduktion von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,87$. Dargestellt ist der Onset-Temperatur gegen die Zyklenzahl nach 40 Zyklen.

Die Zusammensetzung $x=0,87$ zeigt im Vergleich zu anderen untersuchten Zusammensetzungen dieses Systems eine schnelle Reaktion, relativ hohe Enthalpien und Reaktionstemperaturen

<1000 °C (Tabelle 12). Daher wurde für dieses Material zusätzlich die Langzeitzyklenstabilität untersucht. In den analysierten 40 Zyklen wird deutlich, dass die Reaktionszeit des 40. Zyklus gegenüber dem zweiten Zyklus um 4 min zunimmt (2. Zyklus: ~7 min; 40. Zyklus: ~11 min) (Abbildung 59). Des Weiteren steigt die Reaktionstemperatur von 928 °C auf 934 °C, scheint sich aber in diesem Temperaturbereich zu stabilisieren (Abbildung 60). Zusätzlich nimmt der Massenverlust während der Reduktion linear um ~1 % ab, von -5,6 % auf -4,45 % (Abbildung 58). Dies ist auf unvollständige Reoxidationsreaktionen zurückzuführen, welche durch zusätzliche isotherme Haltezeiten vermieden werden können. Im Vergleich zu reinem Cobaltoxid wird deutlich, dass nur eine geringe Verbesserung der Zyklenstabilität erreicht werden kann.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Der Phasenbestand zeigt ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus einem eisenreichen Spinell und CoO. Die Menge an Cobaltwüstit (CoO) nimmt mit steigendem Cobaltgehalt zu und die des Spinells nimmt ab (Abbildung 61).

Mikrostrukturell erscheinen die Proben der verschiedenen Zusammensetzungen ähnlich zueinander. Sie weisen Körner mit einer durchschnittlichen Größe von 1,0 µm auf (Abbildung 224, Abbildung 226, Abbildung 228, Abbildung 230, Abbildung 232) und versintern mit Ausnahme der Zusammensetzung $x=0,87$ teilweise deutlich. Die Zusammensetzung $x=0,87$ zeigt erst nach 40 Zyklen eine deutliche Versinterung (Abbildung 62).

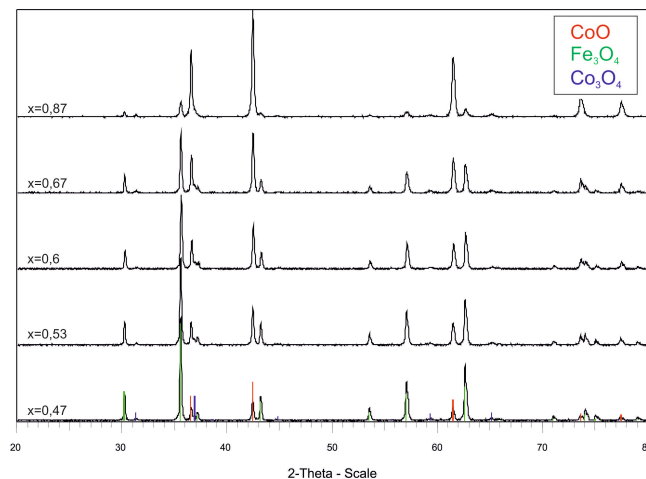


Abbildung 61: XRD-Analyse zeigt nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzungen $x=0,47$, $x=0,53$, $x=0,6$, $x=0,67$ und $x=0,87$, einen Spinell (ICDD PDF-2; #00-042-1467; ICDD PDF-2; #01-088-0866) und CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719) [22].

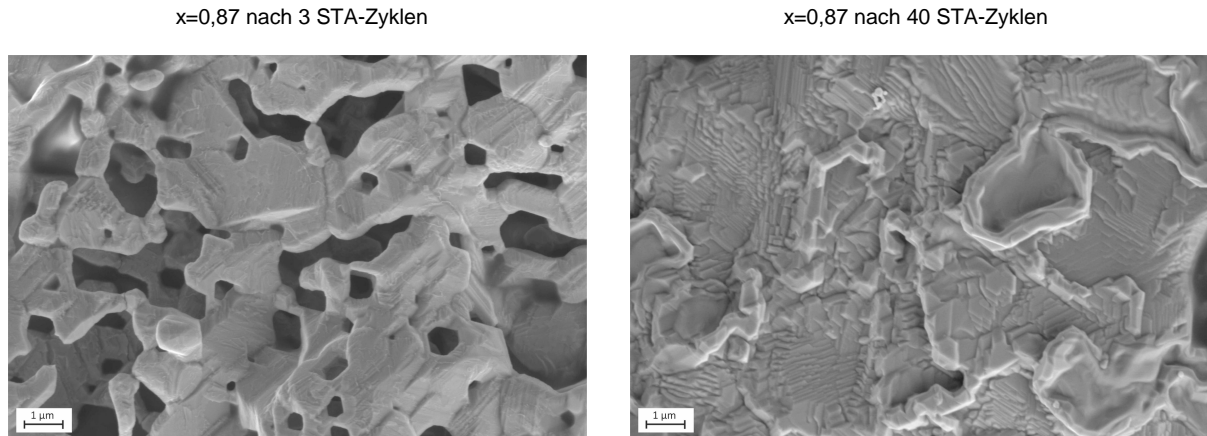


Abbildung 62: REM-Aufnahmen der Zusammensetzung $x=0,87$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der dreifachen bzw. vierzigfachen thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Die in diesem Zusammensetzungsbereich untersuchten Zusammensetzungen eignen sich prinzipiell für die Speicheranwendung. Hinsichtlich speicherrelevanter Eigenschaften, wie hohe Enthalpien, schnellen Reaktionen und niedrige Reaktionstemperaturen, erscheint jedoch nur die cobaltreiche Zusammensetzung um $x=0,87$ für die Anwendung interessant. Die Langzeitzyklenstabilität zeigt für die Zusammensetzung $x=0,87$ relativ zu reinem Cobaltoxid, allerdings nur eine geringfügige Verbesserung.

5.2.1.4 $0,9 < x < 1,0$ „Spinell“

Innerhalb des Zusammensetzungsbereiches $0,9 < x < 1,0$ wurde kein Material untersucht. Bei der zu erwartenden Reaktion handelt es sich um eine Umwandlung von einem cobaltreichem Spinell (Co_3O_4) in $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$. Daher kann gemäß Abbildung 63, in der die Reaktionstemperatur, der Massenverlust und die Enthalpie gegen die Zusammensetzung aufgetragen sind, mit einer linearen Zunahme von Massenverlust und Reaktionsenthalpie gerechnet werden. Nach dem Phasendiagramm [36] (Abbildung 45) ist mit keiner deutlichen Abnahme der Reaktionstemperatur gegenüber $x=0,87$ zu rechnen.

5.2.1.5 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid

Das binäre System Cobaltoxid/Eisenoxid liefert geeignete Materialien zur thermochemischen Energiespeicherung. Jedoch liegen diese eher im Bereich der sehr eisenreichen bzw. sehr cobaltreichen Zusammensetzungen. Beispielsweise führt ein mit geringen Mengen Cobalt versetztes Eisenoxid ($x=0,05$) zu etwa 100 °C niedrigeren Reaktionstemperaturen, gegenüber reinem Eisenoxid. Gleichzeitig kommt es jedoch auch zu einer Abnahme der Enthalpie um etwa 35 % für eine vollständige Redoxreaktion, gegenüber reinem Eisenoxid. Trotz allem handelt es sich bei der Zusammensetzung $x=0,05$ um ein verhältnismäßig günstiges Material, das gegebenenfalls für eine Anwendung bei Temperaturen um 1300 °C zum Einsatz kommen könnte.

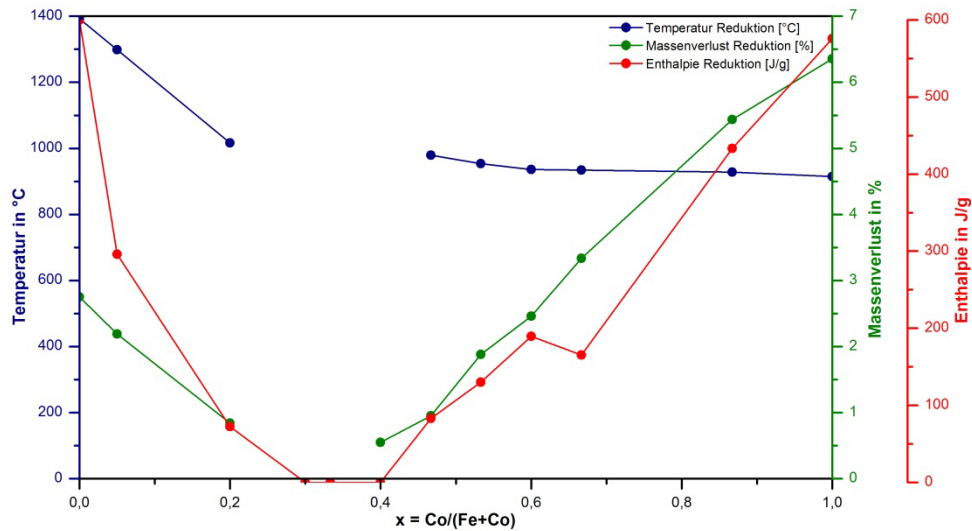


Abbildung 63: Temperatur, Massenverlust und Enthalpie der Reduktion aufgetragen gegen die Zusammensetzung ($x = \text{Co}/(\text{Fe} + \text{Co})$) für alle im System Cobaltoxid/Eisenoxid getesteten Zusammensetzungen.

Eine weitere interessant erscheinende Zusammensetzung liegt zwischen $x=0,8$ und $x=0,9$. In diesem Fall können zwischen 10 und 20 % Cobaltoxid eingespart und durch Eisenoxid ersetzt werden. Dies bietet wirtschaftliche Vorteile und führt zu einem Produkt, welches bei ähnlichen Temperaturen reagiert wie reines Cobaltoxid und dabei eine deutlich schnellere Reoxidation zeigt. Die Enthalpie liegt ~ 140 J/g unter dem Wert des reinen Cobaltoxides (Abbildung 63), dies wiederum resultiert aus der Zugabe von nicht reaktivem Eisenoxid. Im Vergleich der Langzeitzyklenstabilität des Reinoxides (Cobaltoxid) gegenüber dem Mischoxid (13 % Fe + 87 % Co) kann festgestellt werden, dass das Mischoxid nur geringfügige Verbesserungen für einige der betrachteten Eigenschaften zeigt.

Die Zusammensetzung $x=0,87$ ($x=0,8-0,9$) könnte in Hinblick auf solarthermische Anwendungen von Interesse sein, da die zur Wärmespeicherung nutzbare Redoxreaktion sehr schnell abläuft und dabei eine verhältnismäßig hohe Enthalpie bei Temperaturen <1000 °C zeigt. Des Weiteren ist die Reaktionszeit nach 40 Zyklen etwas stabiler als bei reinem Cobaltoxid.

5.2.2 Cobaltoxid/Manganoxid

Im Folgenden werden zwei Zusammensetzungen des Systems Cobaltoxid/Manganoxid vorgestellt. Als Basis für diese Untersuchungen liegt das Phasendiagramm nach Aukrust und Muan [39] vor (Abbildung 64). Detailliertere Untersuchungen zu diesem System wurden von Carrillo et al. [13] durchgeführt.

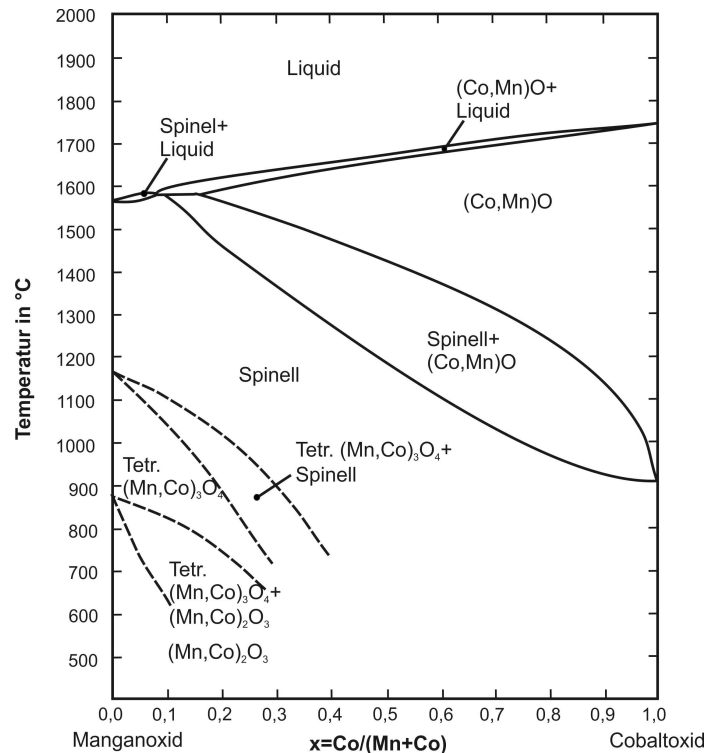


Abbildung 64: Das Phasendiagramm des Systems Cobaltoxid/Manganoxid bei $p_{O_2}=0,21 \text{ atm}$ für den Temperaturbereich von 400 bis 2000 °C wurde durch Aukrust und Muan [39] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $Co/(Mn+Co)$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen.

5.2.2.1 $x=0,1$ „Tetragonales $(Mn,Co)_3O_4 + (Mn,Co)_2O_3$ “

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Die Zusammensetzung $x=0,1$ entspricht einem zweiphasigen Gefüge, bestehend aus großen Mengen Mn_2O_3 und geringeren Anteilen eines Mn_3O_4 ähnlichen Spinells. Laut Phasendiagramm bauen beide Kristallstrukturen Co-Kationen ein (Abbildung 64) [39]. Dies wird an der Verschiebung der Peakpositionen gegenüber reinem Mn_3O_4 bzw. reinem Mn_2O_3 im Diffraktogramm deutlich (Abbildung 270). Die Korngrößenverteilung liegt zwischen 0,1 und 0,8 μm (Abbildung 233).

Thermochemische Zyklierung zwischen 500 und 1100 °C

Für die Zusammensetzung $x=0,1$ zeigt die STA-Untersuchung eine einmalige Reduktion verbunden mit einem Massenverlust von $-1,9\%$ (Tabelle 40). Die Reoxidation läuft unter den dynamischen Messbedingungen nicht ab (Abbildung 65). Möglicherweise könnte durch eine mehrere Stunden andauernde Isotherme bei ca. 880 °C (unterhalb der aus dem Phasendiagramm entnommenen Gleichgewichtstemperatur) die Reoxidation des Pulvers erfolgen.

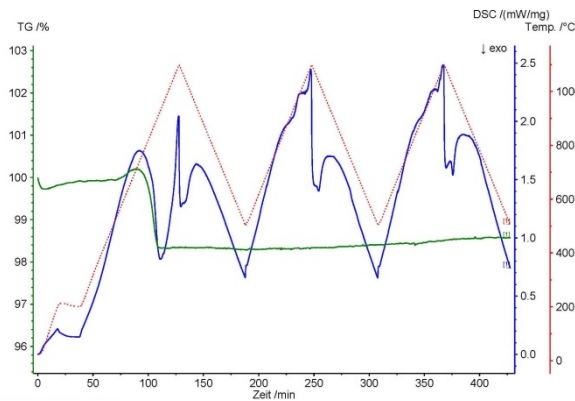


Abbildung 65: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Manganoxid $x=0,1$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

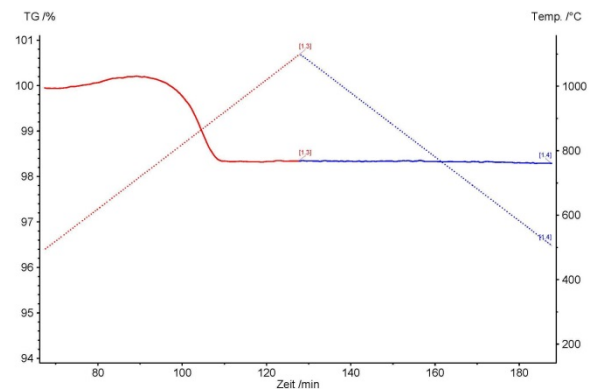


Abbildung 66: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,1$ (Cobaltoxid/Manganoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach der einmaligen Reduktion in der STA liegt einphasiges $(\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ vor (Abbildung 271). In einem Kammerofen wurde versucht, dass reduzierte Material über 10, 20, 50 und 100 h zu reoxidieren. Es zeigt sich, dass auch nach 100 h keine Reoxidation des Materials von $(\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ zu $(\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x)\text{O}_4 + (\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ erfolgt ist (Abbildung 67). Die Pulverpartikel erscheinen im REM stark versintert (Abbildung 234).

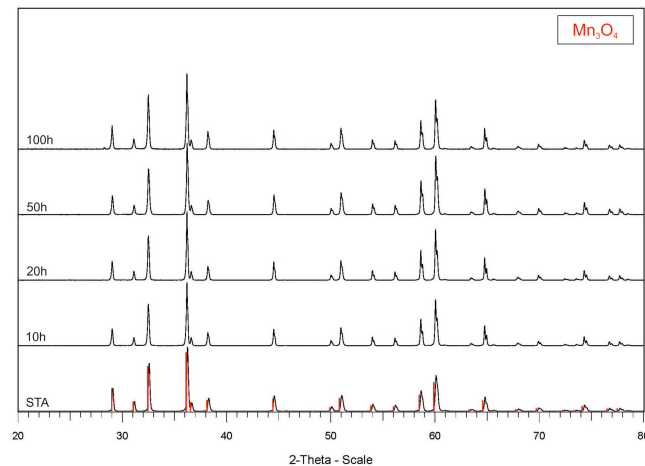


Abbildung 67: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,1$ (Cobaltoxid/Manganoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 10, 20, 50 und 100 h.

Fazit

Die Zusammensetzung $x=0,1$ kommt als thermochemisches Speichermaterial nicht in Frage, da sowohl innerhalb des dynamischen Temperaturprogrammes der STA als auch nach 100 h isothermer Haltezeit unterhalb der Gleichgewichtstemperatur keine Reoxidation des Materials beobachtet werden kann.

5.2.2.2 $x=0,9$ „Spinell“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Bei dem Ausgangsmaterial handelt es sich um ein einphasiges Material, das sich aus einem Co₃O₄ ähnlichen Spinell zusammensetzt (Abbildung 69). Das Ausgangsmaterial der Zusammensetzung $x=0,9$ weist eine durchschnittliche Partikelgröße von $<0,1 \mu\text{m}$ auf (Abbildung 68).

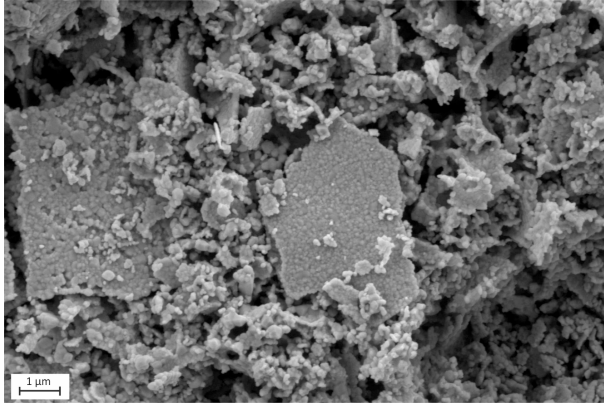


Abbildung 68: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials des Systems Cobaltoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,9$.

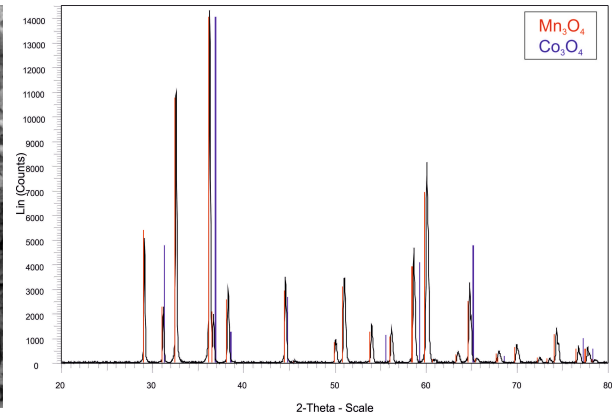


Abbildung 69: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials, mit der Zusammensetzung $x=0,9$, zeigt Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) und Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 500 und 1100 °C

Das manganhaltige Cobaltoxid zeigt eine Redoxreaktion (Abbildung 70) bei etwa 935 °C. Der damit verbundene Massenverlust liegt bei -5,6 % und setzt etwa 293 J/g thermische Energie frei (Tabelle 13). Die Reoxidation beginnt bei 907 °C. Der Verlauf des TG-Signals (Abbildung 71) weist auf eine beinahe vollständige Reduktion hin, welche zu Beginn schnell abläuft und zum Ende langsamer wird. Entsprechend ist der angegebene Enthalpiewert kritisch zu hinterfragen und könnte bei vollständigem Umsatz des Materials vermutlich etwas nach oben korrigiert werden.

Tabelle 13: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,9$ des Systems Cobaltoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion				Oxidation			
Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
-5,6	934,4	285	16	5,0	907,3	-260	34

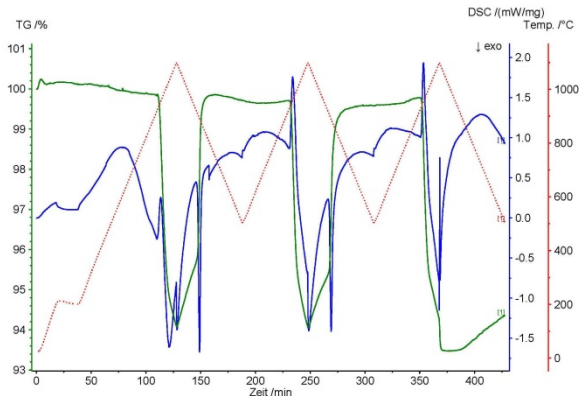


Abbildung 70: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Manganoxid $x=0,9$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal). Es kann keine Reaktion detektiert werden.

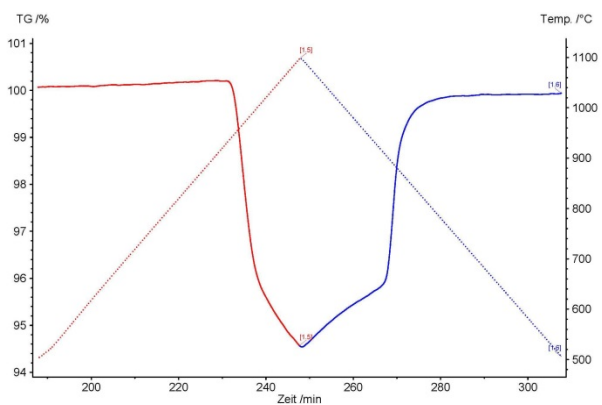


Abbildung 71: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,9$ (Cobaltoxid/Manganoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Das Material mit der Zusammensetzung $x=0,9$ zeigt nach dem Abkühlen unter Stickstoff beinahe ausschließlich (Co,Mn)O (Rietveld-Verfeinerung: $\sim 97\%$). Zusätzlich finden sich Spuren einer Spinell-Phase (Rietveld-Verfeinerung: $\sim 3\%$) (Abbildung 73). Der phasenbestand spricht für ein beinahe vollständiges Reagieren des Pulvers während der STA-Messung. Das Pulver erscheint im REM stark versintert (Abbildung 72). Daher ist eine optische Bestimmung der Partikelgröße nicht möglich. Anhand der Scherrer-Formel ergibt sich eine durchschnittliche Korngröße von $0,06\ \mu\text{m}$.

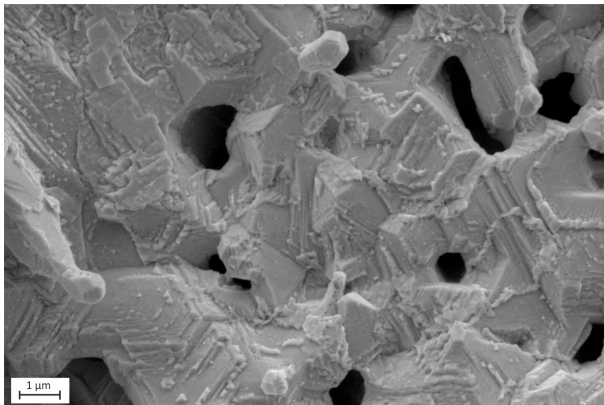


Abbildung 72: REM-Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,9$ (Cobaltoxid/Manganoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

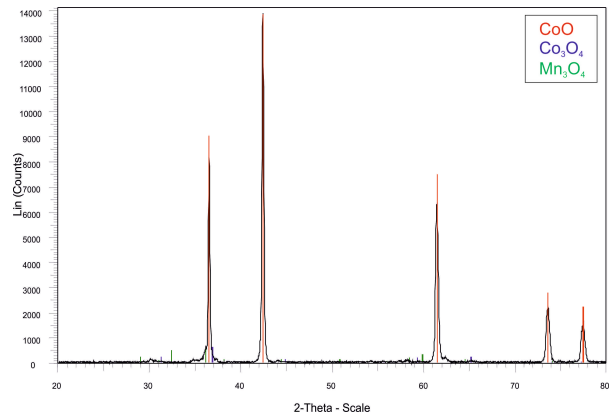


Abbildung 73: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzung $x=0,9$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719) und Kleinstmengen Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) bzw. Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Fazit

Das Material mit der Zusammensetzung $x=0,9$ eignet sich in Hinblick auf eine reversible Redoxreaktion als Speichermaterial. In Anbetracht dessen, dass die Reduktion in der STA nicht ganz vollständig abgelaufen ist, kann davon ausgegangen werden, dass für eine vollständige

Reduktionsreaktion eine etwas länger andauernde Reaktionszeit verwendet werden muss. Dies beeinflusst die Eignung des Materials zur thermochemischen Energiespeicherung negativ.

5.2.2.3 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Cobaltoxid/Manganoxid

Die Zusammensetzung $x=0,1$ kommt nicht für die Anwendung als thermochemisches Speichermaterial in Frage, da die Redoxreaktion unter den betrachteten Gegebenheiten in der STA und im Kammerofen nicht reversibel ist.

Die Mischung aus 10 % Mn und 90 % Co zeigt eine reversible Redoxreaktion, die jedoch unter dem gegebenen zeitlichen Rahmen nur annähernd vollständig abläuft. Aufgrund der im Verhältnis zu reinem Cobaltoxid geringen Energieausbeuten und der deutlich langsameren Reaktionskinetik, scheint dieses Material ebenfalls nicht zur thermochemischen Energiespeicherung in Frage zu kommen.

Detailliertere Untersuchungen zu diesem System wurden von Carrillo et al. [13] durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten dieser Arbeit in Hinblick auf die Messungenaugigkeit der Messmethode (STA) weitgehend überein.

5.2.3 Kupferoxid/Cobaltoxid

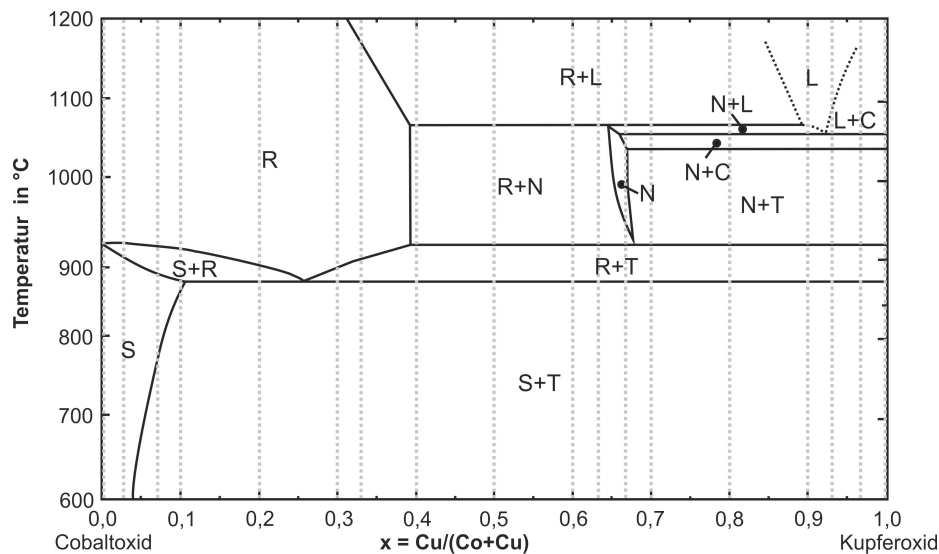


Abbildung 74: Das Phasendiagramm des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid bei $p_{O_2}=0,21$ atm für den Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C wurde durch Driessens et al. [40] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $Cu/(Co+Cu)$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen. (S-Spinell, R-Rock Salt Phase ($Cu_xCo_{1-x}O$), T-Tenorit (CuO), N-New Compound (Cu_2CoO_3), C-Cuprit (Cu_2O), L-Liquid)

In dem binären System Kupferoxid/Cobaltoxid liegen zwei Komponenten vor, die jeweils eine hohe Enthalpie aufweisen. Das Phasendiagramm nach Driessens et al. [40] (Abbildung 74) beschreibt die Möglichkeit zur Absenkung der Reaktionstemperatur um ~ 40 °C für die Umwandlung von Cobalt(II,III)- zu Cobalt(II)-oxid (von 914 °C Co_3O_4 auf ~ 875 °C Cobaltoxid/Kupferoxid). Des Weiteren sind für Zusammensetzungen im Bereich $0,4 < x < 1,0$ neben der Redoxreaktionen von Cobaltoxid, weitere Reaktionen und damit verbunden zusätzliche Energieumsätze zu erwarten. Beispielsweise könnten im Zusammensetzungsbereich $0,68 < x < 1,0$ neben der Umwandlung von Cobaltoxid auch die Redoxreaktion von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid zur Energiespeicherung genutzt werden.

5.2.3.1 $0,0 < x < 0,07$ „Spinell“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Laut Phasendiagramm (Abbildung 74) [40] sollte in diesem Zusammensetzungsbereich eine Spinellphase vorliegen, welche Cu-Kationen in die Struktur einbaut. Für $x=0,03$ wird die Spinellphase im Diffraktogramm nachgewiesen. Die Zusammensetzung $x=0,07$ weist neben $\sim 96,5$ % des Spinells zusätzlich geringe Mengen CuO ($\sim 3,5$ %) auf (Abbildung 75).

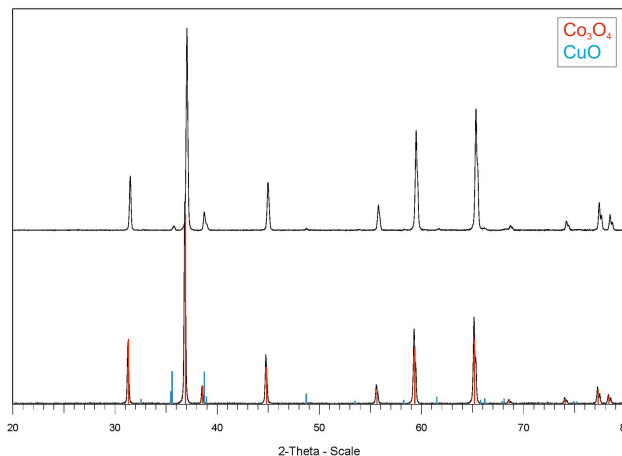


Abbildung 75: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,07$, zeigt das Vorhandensein von einem Spinell, ähnlich Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467), und für $x=0,07$ geringe Mengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Mikrostrukturell zeigen beide Ausgangsmaterialien ähnliche Korngrößen, diese liegen für $x=0,03$ zwischen 0,2 und 1,5 μm (Abbildung 235) und für $x=0,07$ zwischen 0,1 und 1,3 μm (Abbildung 236).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1100 °C

Die Zugabe von 3 % Cu zu 97 % Co, führt zu einer Absenkung der Reaktionstemperatur gegenüber reinem Cobaltoxid von 914 °C (reines Cobaltoxid) auf 894 °C für die Reduktion. Für diese Zusammensetzung ($x=0,03$) wird eine Abnahme der Enthalpie (461 J/g) und eine etwa 2 min länger andauernde Reduktionsreaktion (7,9 min) (Tabelle 14), gegenüber Cobaltoxid, beobachtet. Eine weitere Zugabe von Cu ($x=0,07$) führt zu Umwandlungstemperaturen um 867 °C für die Reduktion und 863 °C für die Oxidation (Tabelle 14). Die Menge an abgegebenem Sauerstoff sinkt mit der anteiligen Zunahme der nicht reaktiven Komponente in Form von Cu-Kationen von -6,6 % für reines Cobaltoxid, auf -6,5 % für $x=0,03$ und auf -6,1 %, für $x=0,07$ (Tabelle 14). Beide untersuchten Zusammensetzungen zeigen jeweils eine vollständig reversible Reaktion (Abbildung 173 bis Abbildung 176).

Tabelle 14: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,07$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
3,3% Cu + 96,7% Co	-6,5	893,6	461	7,9	6,4	871,0	-448	7,4
6,7% Cu + 93,3% Co	-6,1	866,5	470	7,3	6,4	862,9	-476	8,2

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach der thermischen Zyklierung in der STA liegt für $x=0,03$ und $x=0,07$ ausschließlich die Phase $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ vor (Abbildung 76). Diese wird nach Driessens et al. [40] als „Rock salt phase“ („R“) beschrieben, welche bei Temperaturen oberhalb von 879 °C als kubische NaCl-Struktur vorliegt und sich unter Raumtemperatur tetragonal verzerrt [40]. Mikrostrukturell unterscheiden sich beide Materialien in Hinblick auf ihre Korngrößen merklich. Diese liegen für $x=0,03$ etwa zwischen $0,8$ und $3,0\text{ }\mu\text{m}$ und nehmen mit der Zusammensetzung $x=0,07$ merklich auf bis $\sim 4,0\text{ }\mu\text{m}$ zu (Abbildung 77).

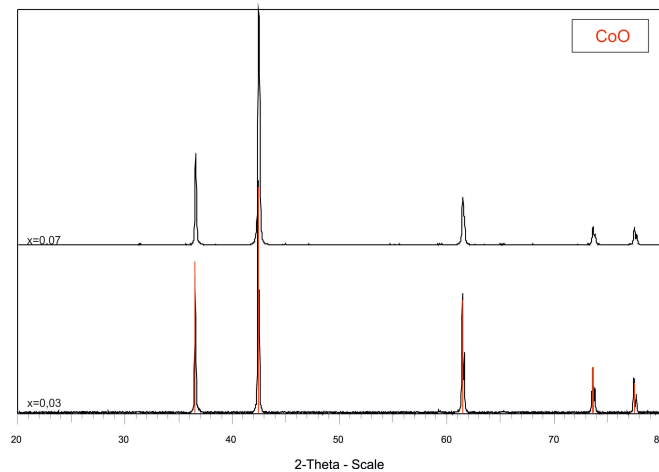


Abbildung 76: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,07$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719) [22].

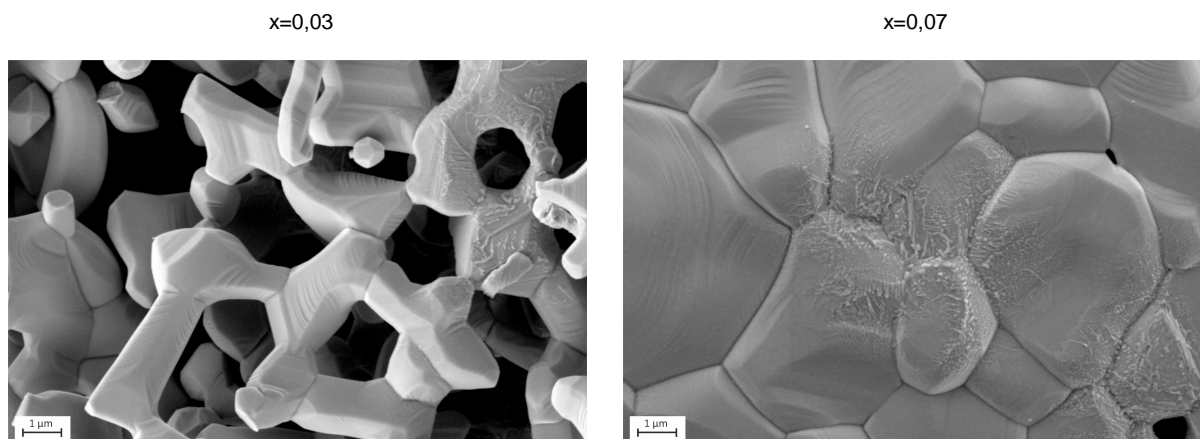


Abbildung 77: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,07$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Die untersuchten Redoxreaktionen sind sowohl für $x=0,03$ als auch für $x=0,07$ vollständig reversibel. Sie liefern hohe Enthalpien, eine Reaktionsdauer um 8,0 min und Reaktionstemperaturen <900 °C. Damit sind beide Zusammensetzungen vielversprechend für die thermochemische Energiespeicherung. Die kupferreichere Zusammensetzung $x=0,07$ erscheint in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit (niedrigere Materialkosten) und die ~ 27 °C niedrigeren Reaktionstemperaturen gegenüber $x=0,03$ geringfügig im Vorteil.

5.2.3.2 $0,07 < x < 1,0$ „Spinell + Tenorit“

Der Zusammensetzungsbereich $0,07 < x < 1,0$ wird für die folgende Auswertung in vier Teilbereiche unterteilt. Diese orientieren sich an den unterschiedlichen Phasengebieten oberhalb von 860 °C. Bei Raumtemperatur liegt laut Phasendiagramm (Abbildung 74) [40] über den gesamten Zusammensetzungsbereich ($0,07 < x < 1,0$) ein zweiphasige Gefüge aus Spinell und Tenorit („S+CuO“), vor.

5.2.3.2.1 $0,07 < x < 0,4$ „Rocksalt-Phase“ (ab 860-930 °C)

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Wie im Phasendiagramm beschrieben, liegt in diesem Zusammensetzungsbereich in dem Ausgangsmaterial ein Spinell und CuO vor. Der Spinell wird als Co_3O_4 angenommen, enthält jedoch anteilig Cu-Atome (Abbildung 78), dies kann anhand der Verschiebung der Reflexlagen nachvollzogen werden. Laut Driessens et al. [40] liegt der maximal einzubauende Kupferanteil in dem Spinell bei etwa 10 % Cu-Kationen und wird als $\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{2,7}\text{O}_4$ beschrieben. Die Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ und $x=0,4$ zeigen relativ ähnliche Korngrößen von 0,1 bis $\sim 1,2$ μm (Abbildung 237 bis Abbildung 240).

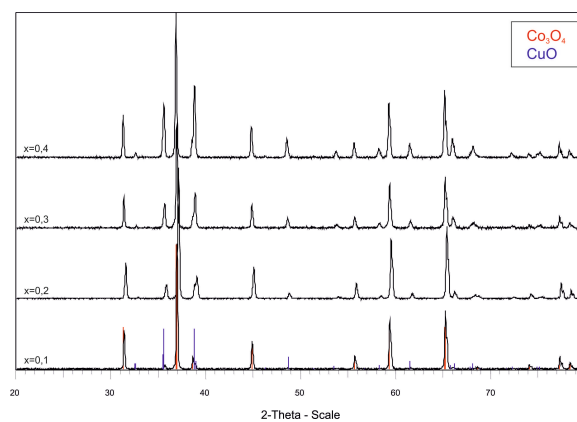


Abbildung 78: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ und $x=0,4$, zeigt CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) und Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) [22].

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1100 °C

Die fünf untersuchten Zusammensetzungen wurden jeweils zwischen 500 und 1100 °C thermisch zyklisiert und zeigen in diesem Temperaturbereich eine vollständig reversible Reaktion. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Kupfergehalt (ansteigendem x -Werten), der Massenverlust deutlich von -6,1 % ($x=0,1$) auf -4,1 % ($x=0,4$) abnimmt ($x=0,2$: -5,5 %; $x=0,3$: -4,9 %) (Tabelle 15). Damit verbunden nimmt auch die Reaktionsenthalpie von 457 J/g ($x=0,1$) auf 315 J/g ($x=0,4$) ab. Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktionstemperatur konstant bei ~867 °C (Tabelle 15). Diese kann auch dem Phasendiagramm nach Driessens et al. [40] entnommen werden (Abbildung 74). Die durchfahrenen Zweiphasenfelder „S+R“ ($x=0,1$ und $x=0,2$) bzw. „R+T“ ($x=0,3$ und $x=0,4$), können innerhalb des DSC- bzw. TG-Signals nicht separat abgebildet werden (Abbildung 177 bis Abbildung 184).

Tabelle 15: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$, $x=0,33$ und $x=0,4$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
10% Cu + 90% Co	-6,1	865,8	457	6,9	6,1	859,5	-436	7,5
20% Cu + 80% Co	-5,5	867,6	412	5,3	5,5	842,9	-417	6,2
30% Cu + 70% Co	-4,9	868,0	383	4,6	4,9	822,1	-413	5,2
33% Cu + 67% Co	-4,5	867,4	335	3,0	4,4	829,2	-353	3,9
40% Cu + 60% Co	-4,1	865,5	315	4,6	4,1	826,0	-345	6,4

Die Zusammensetzung $x=0,1$ erscheint hinsichtlich der Enthalpie >400 J/g interessant zur thermochemischen Speicherung. Dagegen weist die Zusammensetzung $x=0,33$ zwar eine geringere Enthalpie ($\Delta H_{red}=355$ J/g) auf, zeigt aber gleichzeitig eine beschleunigte Reaktion und erscheint somit ebenfalls für die Speicheranwendung brauchbar (Tabelle 15). Dementsprechend wurden beide Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Langzeitzyklenstabilität untersucht. Die Zusammensetzung $x=0,2$ wurde als Vergleichsmessung zusätzlich betrachtet. Die drei Zusammensetzungen wurden 100mal in der STA thermisch zyklisiert.

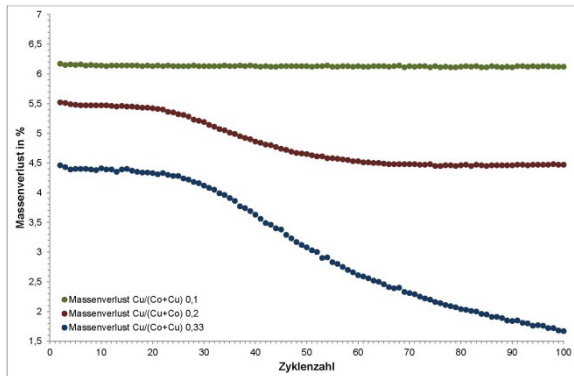


Abbildung 79: Massenverlust gegen die Zyklenzahl für die Zusammensetzungen $x=0,1$ (grün), $x=0,2$ (rot) und $x=0,33$ (blau) des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid.

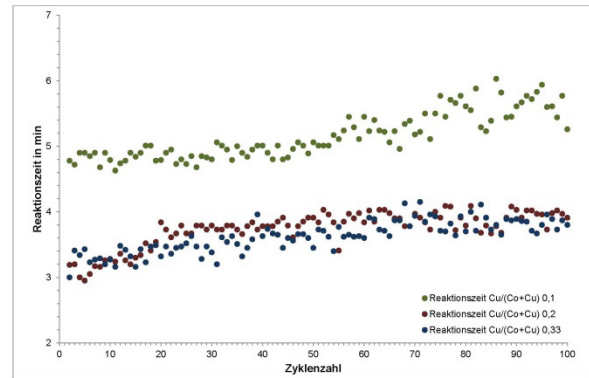


Abbildung 80: Reaktionszeit gegen die Zyklenzahl für die Zusammensetzungen $x=0,1$ (grün), $x=0,2$ (rot) und $x=0,33$ (blau) des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid.

Es zeigt sich, dass der Massenverlust, der Zusammensetzung $x=0,33$, innerhalb der ersten 20 Zyklen langsam um $\sim 0,1$ % abnimmt. Es folgt bis einschließlich zum 100. Zyklus ein deutlicher Abfall von $\sim 2,8$ % im Massensignal. Für die Zusammensetzung $x=0,2$ kann ebenfalls ein Abfall im Massensignal registriert werden. Dieser liegt zwischen dem 1. und dem 100. Zyklus insgesamt bei $\sim 1,1$ %. Das TG-Signals der Zusammensetzung $x=0,1$ verläuft hingegen stabil über 100 Zyklen (Abbildung 79). Zusätzlich wurde die Reaktionszeit der drei untersuchten Pulver betrachtet. Die drei Materialien zeigen einen Anstieg der Reaktionszeit über 100 Zyklen von $\sim 1,3$ min ($x=0,1$), $\sim 1,0$ min ($x=0,2$) und $\sim 1,1$ min ($x=0,33$) (Abbildung 80).

Sowohl die Abnahme des Massenverlustes/Umsatzes für $x=0,33$, als auch die etwas langsamer werdende Reaktionskinetik für $x=0,1$ wird innerhalb der Umsatz-Zeit Diagramme über mehrere Zyklen deutlich (Abbildung 81, Abbildung 82, Abbildung 83). Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Kupferanteil der Umsatz abnimmt, dies spiegeln auch die in Abbildung 79 dargestellten Messergebnisse zur Abnahme des Massenverlustes über die Zyklenzahl wieder. Dieser Effekt ist auf eine langsamer werdende Reoxidationszeit zurückzuführen, welche unter den dynamischen Messbedingungen innerhalb der STA zu unvollständigen Reoxidationen führt. Aufgrund derer kann in Folge keine vollständige Reduktion beobachtet werden (Abbildung 169, Abbildung 170).

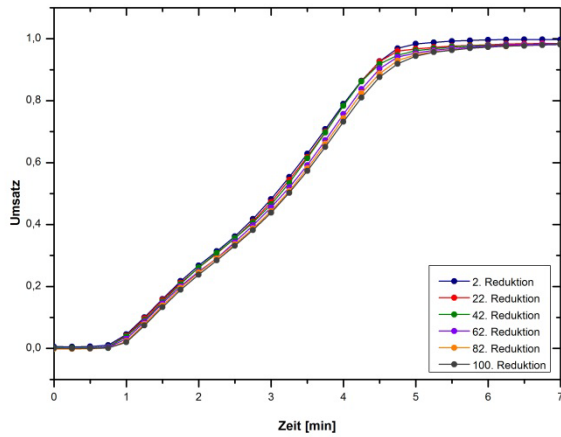


Abbildung 81: Zyklusabhängiger Umsatz als Funktion der Reaktionszeit für die Zusammensetzung $x=0,1$ (Kupferoxid/Cobaltoxid). (Der Umsatz wurde auf den maximalen gemessenen Massenverlust ($\Delta m = -6,1\%$) normiert.)

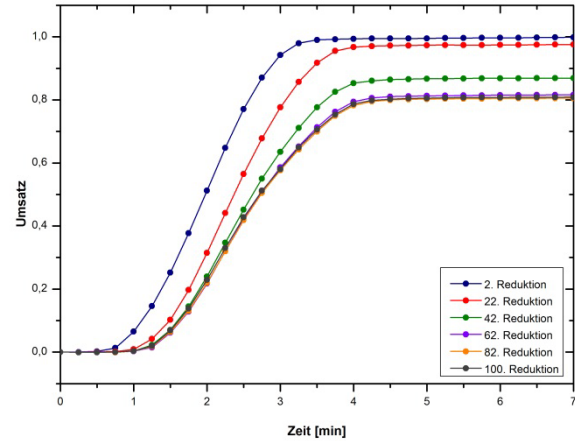


Abbildung 82: Zyklusabhängiger Umsatz als Funktion der Reaktionszeit für die Zusammensetzung $x=0,2$ (Kupferoxid/Cobaltoxid). (Der Umsatz wurde auf den maximalen gemessenen Massenverlust ($\Delta m = -5,5\%$) normiert.)

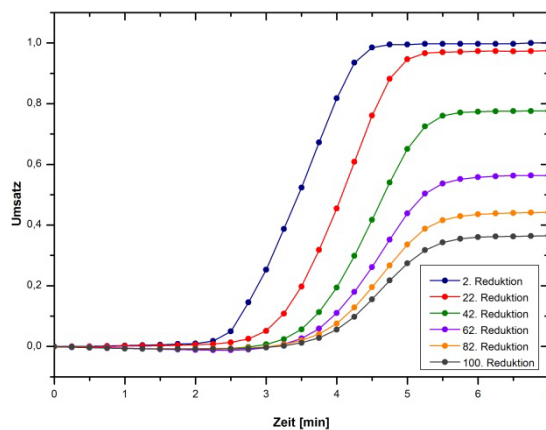


Abbildung 83: Zyklusabhängiger Umsatz als Funktion der Reaktionszeit für die Zusammensetzung $x=0,33$ (Kupferoxid/Cobaltoxid). (Der Umsatz wurde auf den maximalen gemessenen Massenverlust ($\Delta m = -4,5\%$) normiert.)

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, läuft der letzte Abkühlschritt für alle untersuchten Materialien unter Stickstoff ab. Für diesen Abkühlschritt kann ab der Zusammensetzung $x=0,2$ ein zusätzlicher deutlicher Abfall des Massensignals beobachtet werden (Abbildung 179). Dieser ist vermutlich auf eine Verschiebung des Redoxgleichgewichts $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ hin zu niedrigeren Reaktionstemperaturen zurückzuführen, die aus der veränderten Gasatmosphäre resultiert (von $p_{\text{O}_2}=0,21$ atm (Luft) zu $p_{\text{O}_2}=0,00001$ atm (Stickstoff 5.0)). Dieser zusätzliche Massenverlust und eine mögliche Nutzung innerhalb eines thermochemischen Speichers wird in Kapitel 5.2.3.3 betrachtet.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Im Diffraktogramm lässt sich $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ nachweisen, dies wird in Abbildung 84 als CoO dargestellt. Zusätzlich kann das Vorhandensein von Cu_2O diskutiert werden (Abbildung 84). Die Reflexe beider Phasen (CoO , Cu_2O) überlagern sich beinahe vollständig. Die Verschiebung der Peakintensitäten der Hauptreflexe beider Phasen lassen vermuten, dass CoO und Cu_2O nebeneinander vorliegen. Der Hauptreflex von CoO liegt bei $42,3^\circ$ (2θ) und der von Cu_2O bei $36,7^\circ$ (2θ). Mit steigendem Kupfergehalt steigt der Anteil an reduziertem Cu_2O , was zu einer Veränderung der Peakverhältnisse für die Reflexe bei $36,7^\circ$ und $42,3^\circ$ (2θ) führt. Ein derartiger Trend kann in Abbildung 84 beobachtet werden. Des Weiteren wird ein schwacher Reflex bei $29,8^\circ$ (2θ) beobachtet, welcher ausschließlich Cu_2O zugeordnet werden kann. Die Intensität dieses Röntgenpeaks nimmt mit zunehmenden Kupfergehalt kontinuierlich zu (Abbildung 84).

Die Annahme, dass nach dem Abkühlen unter Stickstoff für Zusammensetzungen ab $x=0,2$, ein zweiphasiges Materialgemisch vorliegt, wird durch die Mikrostrukturuntersuchungen im REM unterstützt. Für $x=0,1$ zeigt sich ein einphasiges Material mit Korngrößen um $0,5$ bis $4,0 \mu\text{m}$. Eine Zunahme des Kupfergehaltes bewirkt bereits ab der Zusammensetzung $x=0,2$ die Bildung eines zweiphasigen Materials. Es können Cobalt ($1,0$ bis $4,0 \mu\text{m}$) und Kupfer angereicherte Körner ($0,4$ bis $1,5 \mu\text{m}$) morphologisch und mittels EDX unterschieden werden. Die Menge der kupferhaltigen Körnern nimmt von $x=0,2$ zu $x=0,4$ zu (Abbildung 85).

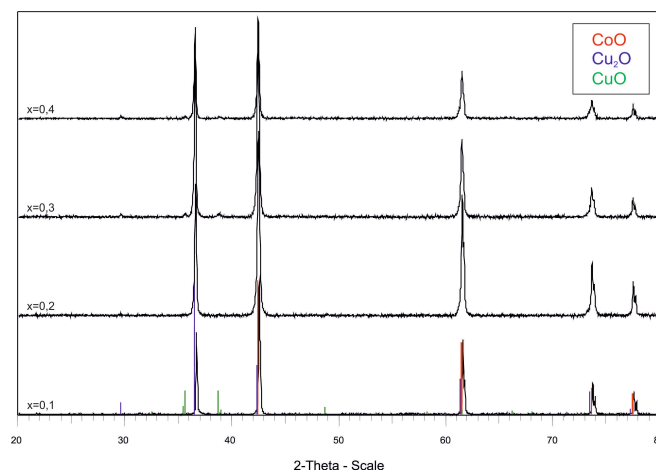


Abbildung 84: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ und $0,4$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und Kleinstmengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

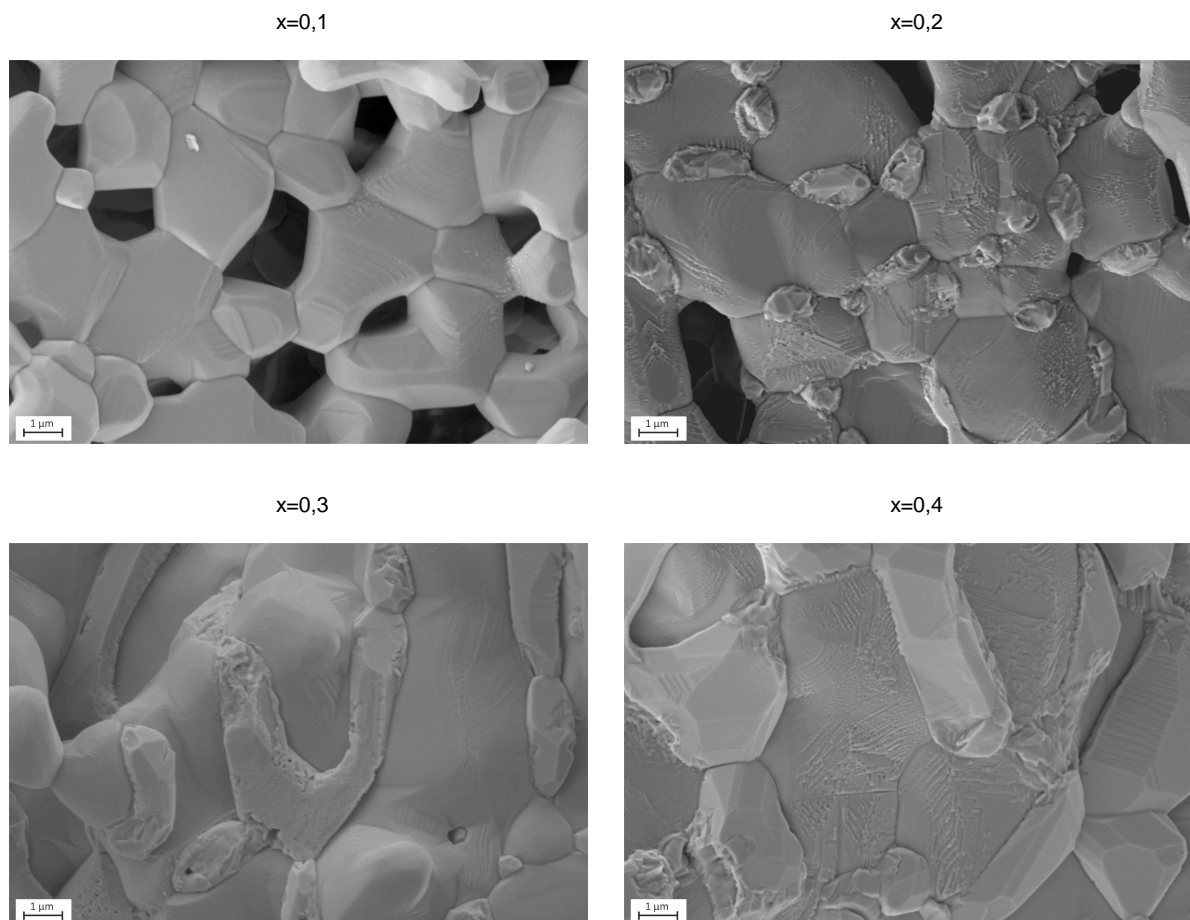


Abbildung 85: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,3$ und $x=0,4$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Für diesen Zusammensetzungsbereich wurden fünf vollständig reversible Reaktionen untersucht. Die Zusammensetzung $x=0,1$ erscheint aufgrund der hohen Enthalpien (>400 J/g) und Reaktionstemperaturen von ~ 867 °C interessant als thermochemisches Energiespeichermaterial. Des Weiteren bietet die Zusammensetzung eine hohe Langzeitzyklenstabilität.

Die Zusammensetzung $x=0,33$ hingegen zeigt zwar eine geringere Reaktionsenthalpie, bietet aber eine besonders schnelle Reaktionskinetik. Des Weiteren ist eine erhöhte thermische Speicherkapazität durch das Abkühlen des reduzierten Zustandes unter Stickstoff möglich. Dadurch kann eine zweite Redoxreaktion genutzt werden, die wiederum zu höheren Reaktionsenthalpien führt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich das durch die zusätzliche Redoxreaktion gebildete zweiphasige Gefüge positiv auf die Langzeitzyklenstabilität auswirkt. Diese Punkte werden in Kapitel 5.2.3.3 diskutiert.

Beide Zusammensetzungen erscheinen speziell im Hinblick auf deren Anwendung in CSP Anlagen, bei welchen die maximalen Temperaturen auf ~ 1000 °C beschränkt sind, als interessant.

5.2.3.2.1 $0,4 < x < 0,65$ „Rocksalt-Phase + New Compound“ (ab 930 °C)**Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)**

Der Phasenbestand unterscheidet sich nach dem Glühen bei 800 °C nicht von dem des Zusammensetzungsbereiches $0,07 < x < 0,4$ (Abbildung 74). Es liegt ein (Co,Cu)-Spinell und CuO im Ausgangsmaterial vor, wobei der Anteil an CuO mit steigendem x-Wert zunimmt (Abbildung 272). Mikrostrukturell liegen die Korngrößen für die drei betrachteten Zusammensetzungen zwischen 0,1 und 1,3 μm (Abbildung 241 bis Abbildung 243).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 800 und 1050 °C

Wie dem Phasendiagramm (Abbildung 74) zu entnehmen, wird während des Aufheizens zunächst der cobalthaltige Spinell der Ausgangszusammensetzung „S+T“ (T=CuO) zur „Rock salt phase“ (R) und CuO reduziert. Bei etwa 930 °C folgt eine zweite Reaktion, in „R+N“. Die Phase „N“ wird nach Driessens et al. [40] als Cu_2CoO_3 beschrieben.

Die Reduktion von Cobalt(II,III)- in Cobalt(II)-oxid kann anhand des Massenverlustes von -3,5 % für $x=0,5$, -2,8 % für $x=0,6$ und -2,6 % für $x=0,63$ (Tabelle 16) im TG-Signal deutlich beobachtet werden (Abbildung 87, Abbildung 186, Abbildung 188). Bei dieser Reaktion wird eine thermische Energie zwischen 286 J/g ($x=0,5$) und 195 J/g ($x=0,63$) frei.

Tabelle 16: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Cobaltoxid der Zusammensetzungen $x=0,5$, $x=0,6$ und $x=0,63$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
50% Cu + 50% Co	-3,5	869,2	286	4,0	3,4	824,9	-302	6,4
60% Cu + 40% Co	-2,8	865,7	213	5,5	2,8	819,9	-225	6,4
63,3% Cu + 36,7% Co	-2,6	868,8	195	5,0	2,5	816,9	-210	9,4

Die Umwandlung von „R+T“ in „R+N“ wird innerhalb des DSC-Signals durch einen zusätzlichen Peak sichtbar. Es werden Enthalpien < 20 J/g bei etwa 940 °C beobachtet (Abbildung 86). Diese Reaktion ist nicht mit einer Sauerstoffabgabe oder -aufnahme verbunden und zeigt entsprechend keine Veränderung im Massensignal.

Auch für diesen Zusammensetzungsbereich kann während des Abkühlens unter Stickstoff ein zusätzlicher Massenverlust registriert werden (Abbildung 86, Abbildung 185, Abbildung 187).

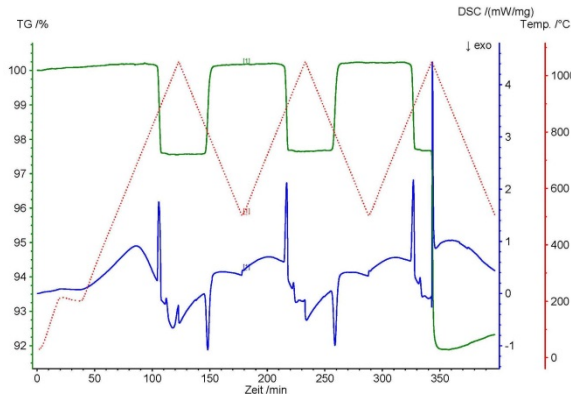


Abbildung 86: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,63$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

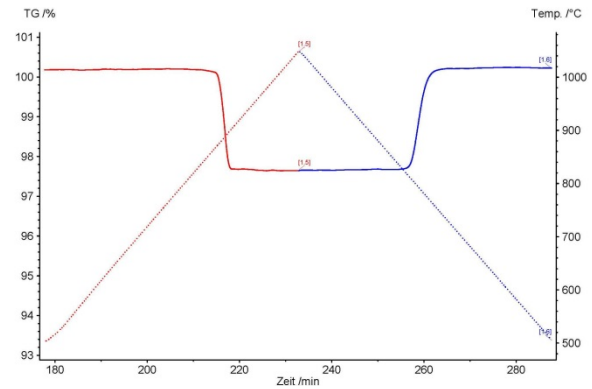


Abbildung 87: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,63$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Es liegen nach dem Abkühlen unter Stickstoff Cu_2O , $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ und CuO vor (Abbildung 88). Die Verschiebungen der Peakintensitäten innerhalb der Röntgendiffraktogramme sprechen für das, in Kapitel 5.2.3.2.1 diskutierte Vorhandensein von Cu_2O . Entsprechend nimmt die Intensität des Reflexes bei $36,7^\circ$ (2θ) mit steigendem Kupfergehalt weiter zu und die des Reflexes bei $42,3^\circ$ (2θ) ab. Die im Phasendiagramm beschriebene „N“-Phase [40], Cu_2CoO_3 , kann nicht detektiert werden.

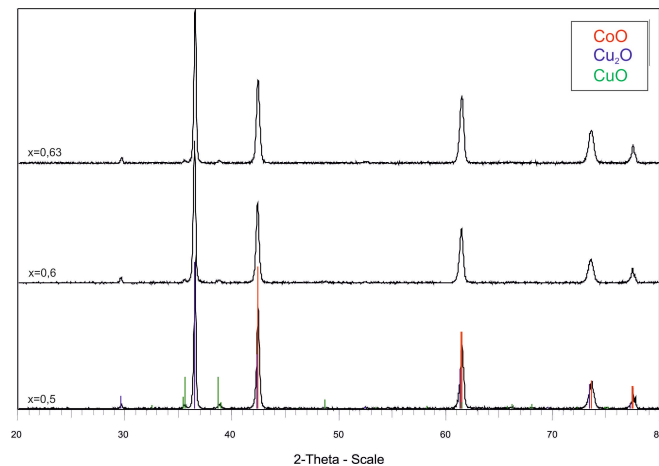


Abbildung 88: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzungen $x=0,5$, $x=0,6$ und $0,63$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und Kleinstmengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

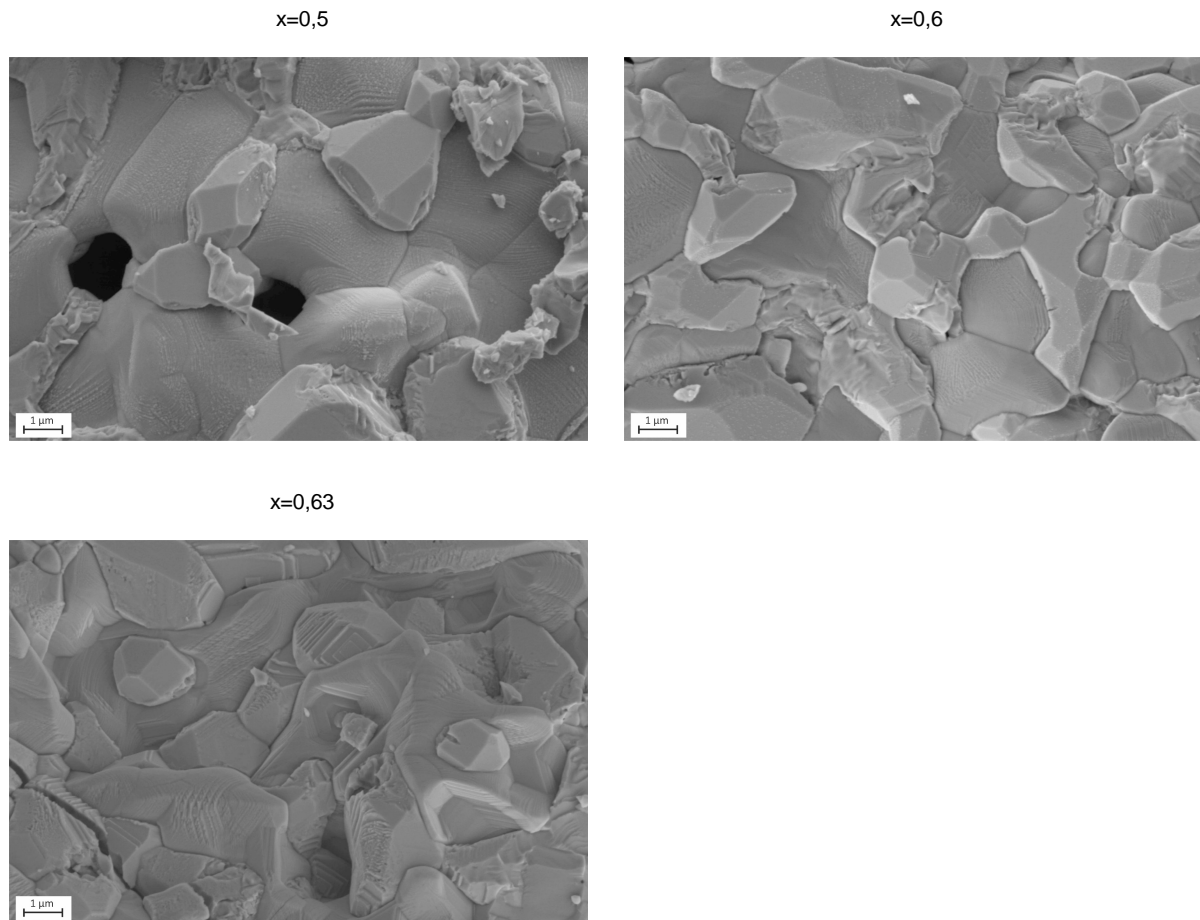


Abbildung 89: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,5$, $x=0,6$ und $x=0,63$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Im Fall von $x=0,5$ und $x=0,6$ können im REM deutlich zwei Phasen unterschieden werden (Abbildung 89). Die cobaltreichere Phase zeigt dabei abnehmende Korngrößen mit steigendem Kupfergehalt, dies bedeutet für $x=0,5$ eine Korngröße von 1,0 bis 4,0 µm und für $x=0,6$ von 1,0 bis 3,5 µm. Gleichzeitig steigen die Korngrößen für die an Kupfer angereicherte Phase mit zunehmenden x -Werten an. Das bedeutet für $x=0,5$ Korngrößen von 2,0 bis 4,7 µm und für $x=0,6$ von 2,0 bis 5,0 µm. Für die Zusammensetzung $x=0,63$ ist die morphologische Unterscheidung beider Phasen nicht möglich. Durch Elementarverteilungsbilder (EDX) können die beiden Phasen jedoch eindeutig unterscheiden werden (Abbildung 90).

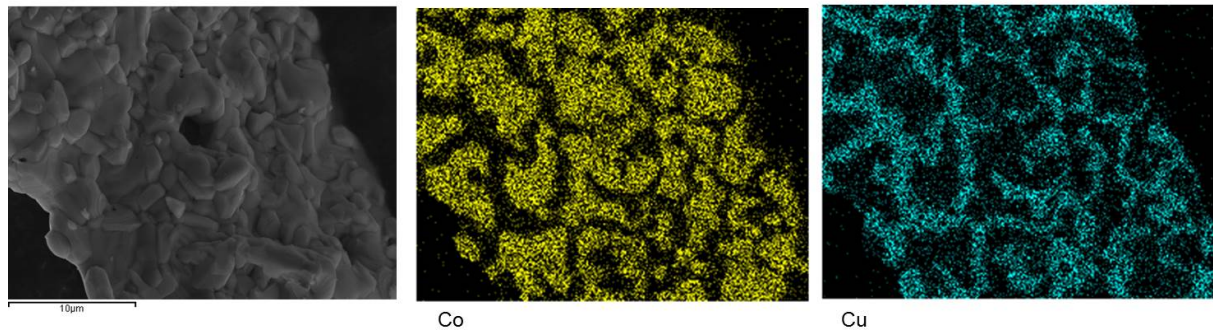


Abbildung 90: EDX-Analyse für Cu und Co der Zusammensetzung $x=0,63$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff. (Anregungsspannung: 15 kV)

Fazit

Die drei untersuchten Zusammensetzungen zeigen eine reversible Reaktion und sind daher als thermochemische Speichermaterialien geeignet. Da jedoch die zweite Umwandlung von „R+T“ zu „R+N“ keine nennenswerten zusätzlichen Enthalpien liefert, erscheint es fraglich, ob diese Zusammensetzungen mit cobaltreicheren Verbindungen wie $x=0,1$ oder $x=0,33$ konkurrieren können. Prinzipiell erscheinen die aus der Umwandlung von Cobalt(II,III)- zu Cobalt(II)-oxid resultierenden Enthalpien moderat.

5.2.3.2.2 $0,65 < x < 0,68$ „New Compound“ (ab 930 °C)

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Für die Zusammensetzung $x=0,67$ liegen Korngrößen zwischen 0,1 und 0,8 μm vor (Abbildung 244). Als Ausgangsmaterialien können Co_3O_4 und CuO nachgewiesen werden (Abbildung 273).

Thermochemische Zyklierung zwischen 800 und 1050 °C

Die Zusammensetzung $x=0,67$ weist eine Abnahme der Masse von -2,3 % bei 867,9 °C auf. Diese beschreibt die Umwandlung von „S+T“ zu „R+T“. Bei der Reaktion wird eine thermische Energie von 169 J/g frei (Tabelle 17). Die Reaktionszeit liegt bei 5,3 min ($x=0,67$) für die Reduktion. Bei 938,6 °C läuft eine zweite Reaktion ab, für welche eine Enthalpie von ~19 J/g bei konstantem Massensignal beobachtet werden kann. Gemäß dem Phasendiagramm [40] kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion die Umwandlung von „R+T“ zu „N“ beschreibt. Diese Reaktion kann ausschließlich für die Reduktion registriert werden. Für die Oxidation ist mit einer verlangsamtten Reaktion zu rechnen, die wegen der sehr geringen Enthalpien nicht als Peak im DSC-Signal auftritt (Abbildung 189).

Tabelle 17: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Cobaltoxid der Zusammensetzung $x=0,67$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
66,7% Cu + 33,3% Co	-2,3	867,9	169	5,7	2,3	812,9	-171	9,8

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach dem Abkühlen unter Stickstoff liegen $(Cu_xCo_{1-x})O$ und Cu_2O vor. Die bei Temperaturen von 1050 °C zu erwartende „New compound phase“ (N) kann nicht nachgewiesen werden (Abbildung 92).

Mikrostrukturell kann in diesem Fall erneut eine kupferreiche (0,5 bis 4,5 μm) und eine cobaltreiche Phase (1,0 bis 5,0 μm) beobachtet werden. Die Phasen können via EDX gut voneinander unterschieden werden (Abbildung 91).

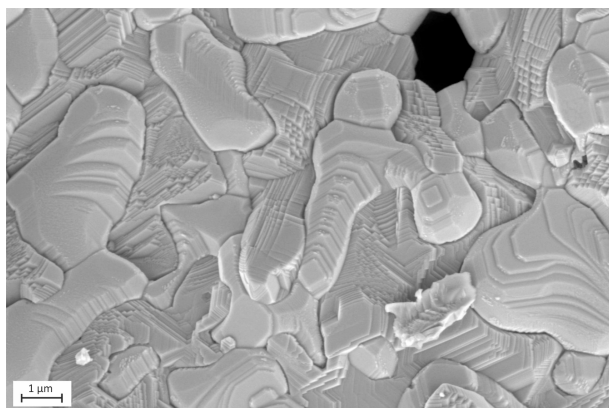


Abbildung 91: REM-Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,67$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

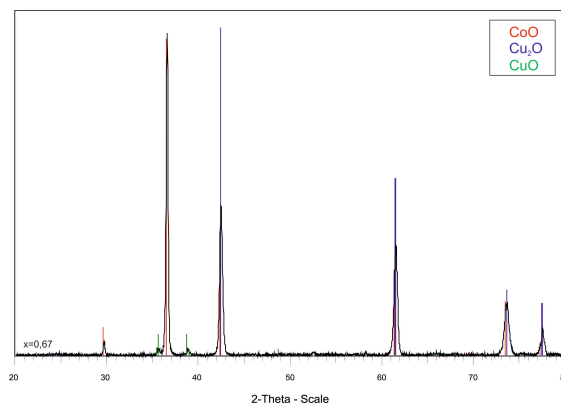


Abbildung 92: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzung $x=0,67$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und Kleinstmengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Für die Zusammensetzung $x=0,67$ wurde ergänzend eine Hochtemperatur XRD-Messung durchgeführt (Abbildung 93). Diese soll als unterstützende analytische Methode zum Nachweis der orthorhombischen „N“-Phase dienen. Dazu wurde die Probe von 100 °C auf 1000 °C erhitzt und innerhalb isothermer Haltezeiten folgen röntgenographische Untersuchungen. Es kommt während der Wärmebehandlung zu geringfügigen Verschiebungen der Reflexlagen. Diese sind auf den temperaturabhängigen Höhenfehler während der HT-XRD-Messungen zurückzuführen.

In Abbildung 93 wird zunächst die Umwandlung der Spinell-Phase („S“) in $(Co_xCu_{1-x})O$ („R“) (siehe 42,38 ° (2 θ)) bei ~900 °C sichtbar. Zusätzlich kann bei 900 °C bereits die Bildung von Cu_2CoO_3 (ICDD PDF-2; #01-076-0442) [22] beobachtet werden. Besonders deutlich wird dies an dem Reflex bei 40,24 ° (2 θ). Die Folgemessung bei 950 °C zeigt, dass keine „R“-Phase mehr vorhanden ist. Es liegt gemäß dem Phasendiagramm [40] (Abbildung 74) ausschließlich „N“ (Cu_2CoO_3) vor (Abbildung

93). Während des Abkühlens wandelt „N“ bei $\sim 800\text{ °C}$ direkt in CuO und Co_3O_4 („S+T“) um. Der Übergang in das Phasenfeld „R+T“ kann nicht separat betrachtet werden (Abbildung 274).

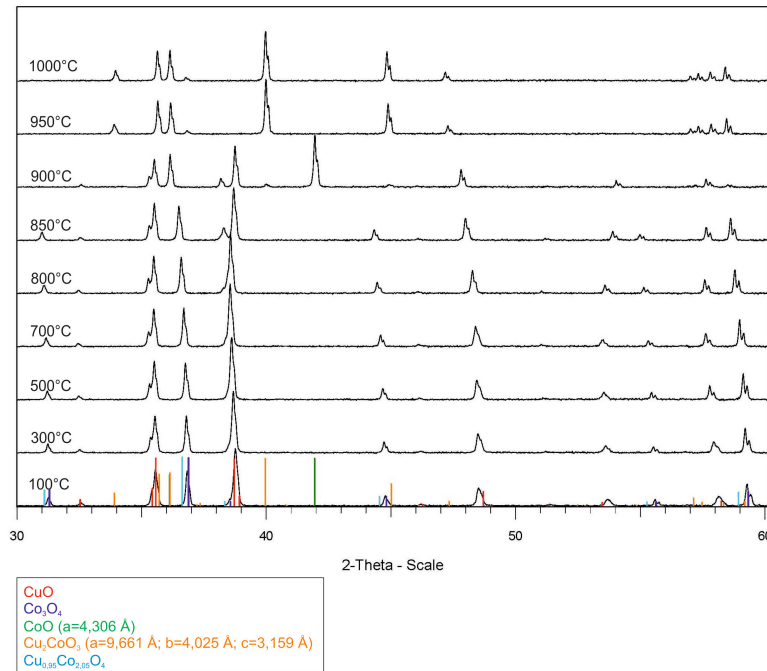


Abbildung 93: Hochtemperatur-XRD-Messung [22] der Zusammensetzung $x=0,67$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) bis 1000 °C . Abgebildet ist das Aufheizen der Probe.

Die Anpassungen der Gitterkonstanten für die „N“-Phase (Cu_2CoO_3) erfolgt auf $a=9,661\text{ Å}$, $b=4,025\text{ Å}$ und $c=3,159\text{ Å}$, anstelle von $a=9,409\text{ Å}$, $b=3,980\text{ Å}$, $c=3,198\text{ Å}$. Des Weiteren wird für die „R“-Phase die Gitterkonstante a von $4,261\text{ Å}$ auf $4,306\text{ Å}$ verschoben. Diese veränderten Gitterkonstanten werden in der Legende von Abbildung 93 dargestellt. Der Fehler durch die Verschiebung der Gitterkonstanten liegt bei etwa $\pm 0,0015\text{ Å}$.

Fazit

Die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,67$ erreicht eine moderate Reaktionsenthalpie von 169 J/g plus 19 J/g über zwei Reaktionen. In Hinblick auf die freiwerdenden Enthalpien und die langsamer werdende Reaktionskinetik der Reduktion weist diese Zusammensetzung weniger Potential für die thermochemische Energiespeicherung auf, als Zusammensetzungen desselben Systems, welche einem höheren Cobaltanteil besitzen.

5.2.3.2.3 $0,68 < x < 1,0$ „New Compound + Cuprit“ (ab 1030 °C)

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials

Im Zusammensetzungsbereich $0,68 < x < 1,0$ (Abbildung 74) wurden fünf Zusammensetzungen untersucht. Dabei sind speziell die kupferreichen Zusammensetzungen aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Kosten von Interesse. Es wird durch die XRD Untersuchungen deutlich, dass CuO und eine Spinell-Phase, ähnlich Co_3O_4 mit eingebauten Cu-Kationen, vorliegen (Abbildung

275). Mikrostrukturell weisen die Pulver Korngrößen von 0,05 bis etwa 1,8 μm auf (Abbildung 245, Abbildung 247, Abbildung 249, Abbildung 251, Abbildung 253).

Thermochemische Zyklierung zwischen 500 und 1050 °C

Innerhalb des betrachteten Zusammensetzungsbereiches ($0,68 < x < 1,0$) können laut Phasendiagramm [40] (Abbildung 74) drei reversible Reaktionen erwartet werden. Zunächst reagieren bei etwa 880 °C „S+T“ (Spinell + CuO) zu „R+T“ ($(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O} + \text{CuO}$). Es folgt eine Umwandlung von „R+T“ zu „N+T“ ($\text{Cu}_2\text{CoO}_3 + \text{CuO}$) bei ~ 930 °C und von „N+T“ zu „N+C“ ($\text{Cu}_2\text{CoO}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$) bei ~ 1030 °C. Die fünf untersuchten Zusammensetzungen wurden auf maximal 1050 °C erhitzt, um das Erreichen der Schmelztemperatur von Kupferoxid bei ~ 1077 °C zu vermeiden. Demzufolge läuft die Umwandlung von CuO zu Cu_2O nicht vollständig ab.

Tabelle 18: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion von Cobaltoxid der Zusammensetzungen $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$, $x=0,93$ und $x=0,97$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
70% Cu + 30% Co	-2,1	868,9	148	4,7	2,1	831,3	-159	8,4
80% Cu + 20% Co	-1,2	868,1	100	5,0	1,3	811,5	-59	9,6
90% Cu + 10% Co	-0,4	868,5	29	6,1	0,4	779,6	-14	12,1
93,3% Cu + 6,7% Co	-0,1	868,7	9	7,0				
96,7% Cu + 3,3% Co								

Für die Zusammensetzung $x=0,7$ wird ein Massenverlust von -2,1 % bei 868,9 °C detektiert (148 J/g). Bei gleichbleibender Reaktionstemperatur sinkt der Massenverlust mit zunehmendem Kupfergehalt für die Reaktion „S+T“ zu „R+T“ auf -1,2 % für $x=0,8$ und -0,1 % für $x=0,93$. Im DSC-Signal kann zusätzlich ein Peak bei 939,5 °C beobachtet werden, welcher mit einer Enthalpie von ~ 17 J/g verbunden ist und die Reaktion „R+T“ zu „R+N“ beschreibt (Abbildung 171, Abbildung 191, Abbildung 193, Abbildung 195, Abbildung 197)

Mit zunehmendem Kupfergehalt nimmt der Massenverlust resultierend aus der Reaktion von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid systematisch zu. Diese Reaktion läuft jedoch aufgrund der gewählten maximalen Temperatur von 1050 °C unter dynamischen Bedingungen nicht vollständig ab (Abbildung 194, Abbildung 196, Abbildung 198, Abbildung 200). Daher wurden ergänzend für die Zusammensetzungen $x=0,8$ und $x=0,9$ Messungen durchgeführt, welche je eine 2 h andauernde Isotherme bei 1050 °C und bei 700 °C aufweisen (Abbildung 201, Abbildung 202). Dadurch ist es möglich die Redoxreaktion von CuO/ Cu_2O vollständig zu beobachten. Die daraus resultierenden Massenverluste für die CuO/ Cu_2O Reduktion betragen -1,0 % für $x=0,8$ (Dauer: $t_{\text{red}}=119,3$ min) und -2,5 % für $x=0,9$ (Dauer: $t_{\text{red}}=106,6$ min) (Tabelle 19). Grafisch sind die Messergebnisse der

Reaktionsenthalpie, der Reaktionstemperatur und des Massenverlustes in Abbildung 171 und Abbildung 172 reaktionsabhängig dargestellt.

Tabelle 19: Massenverlust, Onset-Temperatur und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,8$ und $x=0,9$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt. Separate Betrachtung der Umwandlung von „S+T“ zu „R+T“ ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$) und „N+T“ \rightarrow „N+C“ ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$). (STA-Experiment siehe Abbildung 171 und Abbildung 172)

Zusammensetzung		Reduktion			Oxidation		
		Δm %	T °C	t min	Δm %	T °C	t min
80% Cu + 20% Co	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	-1,2	868,1	2,7	1,1	811,5	6,6
	$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$	-1,0	1050,0	119,3	1,2	1050,0	18,1
90% Cu + 10% Co	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	-0,4	868,5	3,9	0,5	779,6	20,2
	$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$	-2,5	1050,0	106,6	2,4	1050,0	18,2

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach dem Abkühlen unter Stickstoff liegen auch für diese Zusammensetzungen $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ und Cu_2O , sowie geringe Mengen CuO , vor (Abbildung 94). Die Mengenverhältnisse von Cu_2O zu CoO lassen sich nicht bestimmen, da sich die Reflexe im Diffraktogramm vollständig überlagern. Mikrostrukturell ist es jedoch möglich beide Phasen via REM und EDX zu unterscheiden. Die cobaltreiche Phase nimmt in ihrer Menge und in ihrer Korngröße von $x=0,9$ ($0,2\text{-}2,5\ \mu\text{m}$) zu $x=0,97$ ($0,1\text{-}0,5\ \mu\text{m}$) ab. Gleichzeitig nimmt die Korngröße der kupferreichen Phase zu ($x=0,7$: $0,8\text{-}5,0\ \mu\text{m}$; $x=0,97$: $2,0\text{-}6,0\ \mu\text{m}$) (Abbildung 246, Abbildung 248, Abbildung 250, Abbildung 252, Abbildung 254).

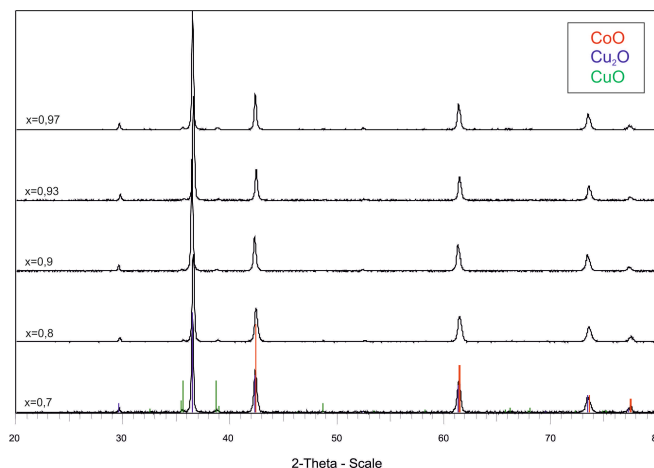


Abbildung 94: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzung $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$, $x=0,93$ und $x=0,97$ CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und Kleinstmengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

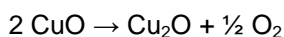
Fazit

Die betrachteten Zusammensetzungen des Bereiches $0,68 < x < 1,0$ eignen sich prinzipiell aufgrund der reversiblen Gas/Feststoff-Reaktionen als thermochemische Speichermaterialien. Wegen der geringen Energieausbeuten resultierend aus den Umwandlungen von „S+T“ zu „R+T“ bzw. „R+T“ zu „N+T“ ist dieser Zusammensetzungsbereich jedoch als nicht aussichtsreich einzuschätzen. Die zusätzliche Reaktion $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ könnte diesen Zusammensetzungsbereich energetisch aufwerten. Es erscheint allerdings fraglich, ob die $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Reaktion speichertechnologisch aufgrund der Nähe der Reaktion zum Schmelzpunkt genutzt werden kann.

5.2.3.3 $x=0,33$ „Spinell + Tenorit“ – Abkühlen unter Stickstoff

Bereits in den vorangegangenen Kapiteln 5.2.3.2.1 bis 5.2.3.2.3 wurde der Effekt eines zusätzlichen Massenverlustes während des finalen Abkühlschrittes unter Stickstoff beschrieben. Dieser konnte das erste Mal für die Zusammensetzung $x=0,2$ im Massensignal beobachtet werden und sollte mit einer zusätzlichen Enthalpie verbunden sein. Entsprechend wurde dieser Effekt intensiver hinsichtlich mikrostruktureller Veränderungen, Veränderungen des Phasenbestandes und Optimierung der Speichereigenschaften untersucht. Ausgewählt wurde für diese detaillierteren Untersuchungen die Zusammensetzung $x=0,33$. Für diese ist mit einem verhältnismäßig größeren zusätzlichen Massenverlust zu rechnen als beispielsweise für $x=0,2$. Des Weiteren läuft die Reaktion noch in dem Zusammensetzungsbereich $0,07 < x < 0,4$ ab und zeigt somit nach Phasendiagramm bei 0,21 atm nur die Umwandlung der Cobaltoxid-Komponente (Abbildung 74). Zusätzlich handelt es sich bei $x=0,33$ um eine Zusammensetzung mit einer besonders schnell ablaufenden Redoxreaktion der Spinell-Phase in $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$, welche mit moderaten bis hohen Enthalpien verbunden ist.

Die Zusammensetzung $x=0,33$ weist laut Phasendiagramm [40] eine Umwandlung von cobaltreichen Spinell und Tenorit (CuO) zu $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ auf. Im Rahmen der STA-Untersuchungen fand der finale Abkühlschritt in einer 100 % stickstoffhaltigen Atmosphäre (Qualität: N_2 5.0; entspricht $p_{\text{O}_2}=0,00001$ atm) statt. Dies führt zu einem zusätzlichen Massenverlust. Es ist anzunehmen, dass es zu einer Veränderung der Phasenbeziehungen durch veränderte Sauerstoffpartialdruckbedingungen kommt. Berechnungen zeigen, dass die Umwandlungstemperatur der Reaktion:



von ~ 1030 °C bei $p_{\text{O}_2}=0,21$ atm auf ~ 650 °C für $p_{\text{O}_2}=0,00001$ atm sinkt (Abbildung 95) [18]. EDX-Analysen der zunächst untersuchten Pulver zeigen das Vorhandensein zweier Phasen, einer cobaltreichen und einer kupferreichen Phase. Mittels XRD kann zusätzlich nachgewiesen werden, dass in dem Pulver $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$ und Cu_2O vorliegt (Abbildung 84).

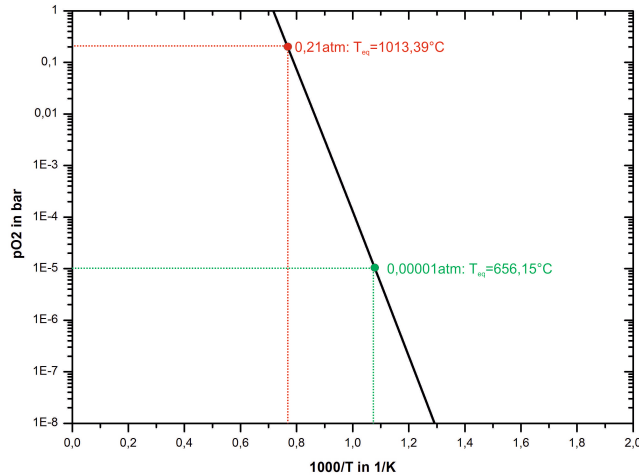


Abbildung 95: Sauerstoffpartialdruck (in bar) gegen die $1000/T$ (in $1/K$) für die Umwandlung von $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Grafisch hervorgehoben die Sauerstoffpartialdrücke von Luft 0,21 atm (rot) und von Stickstoff 5.0 0,00001 atm (grün).

Für detailliertere Untersuchungen des Massenverlustes wurde die Abkühlrate variiert. Dafür wurden Pulverpresslinge ($\sim 0,8$ g Material; Druck: ~ 200 bar; Sintertemperatur: 800 °C; Sinterzeit: 10 h) der Zusammensetzung $x=0,33$ mit TG-Versuchen untersucht. Innerhalb der TG-Messungen wurde zunächst mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 1000 °C unter Luft geheizt, es folgt eine 15 min Isotherme (unter Luft) und schließlich die Abkühlung unter Stickstoff entsprechend der betrachteten Abkühlrate. Der Massenverlust verläuft dabei in zwei Schritten. Zunächst erfolgt die Umwandlung von Spinell und CuO zu $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$, welche unter Normaldruckbedingungen [40] (Abbildung 74) zu erwarten ist. Diese läuft bei ~ 867 °C ab und ist mit einem Massenverlust von $-4,4$ % verbunden. Es folgt ein zweiter Massenverlust, während des Abkühlens unter Stickstoff. Für schnelle Abkühlraten von 30 K/min wurde ein Massenverlust von $-0,8$ % in $7,4$ min bestimmt. Der Massenverlust und die Reaktionszeit steigen mit langsameren Abkühlraten an, zum Beispiel für 10 K/min auf $-2,0$ % in $20,7$ min und für 1 K/min auf $-3,0$ % in $94,4$ min. Die mit der Abkühlrate variierenden Umsätze und Reaktionszeiten werden in Abbildung 96 dargestellt, wobei die Umsätze auf den maximalen Massenverlust von $-3,0$ % bei einer Abkühlrate von 1 K/min normiert wurden (Tabelle 20).

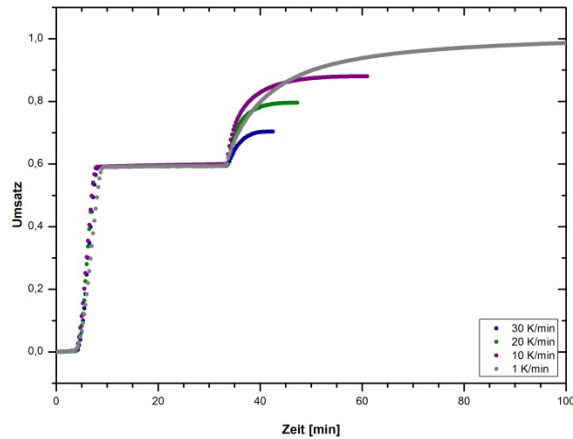


Abbildung 96: Umsatz gegen Reaktionszeit für die Zusammensetzung $x=0,33$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) für die Heiz- und Abkühlraten 30, 20, 10 und 1 K/min. (Der Umsatz wurde auf den maximalen gemessenen Massenverlust bei 1 K/min normiert.)

Tabelle 20: Massenverlust und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,33$ des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid. Bestimmt mittels STA. Separate Betrachtung der vereinfacht dargestellten Umwandlungen von $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ und $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ für verschiedene Heizraten.

Heizrate	1. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$		2. $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$	
	Δm in %	t in min	Δm in %	t in min
1 K/min	-4,4	7,0	-3,0	94,4
10 K/min	-4,4	4,9	-2,0	20,7
20 K/min	-4,4	4,9	-1,5	11,9
30 K/min	-4,4	4,6	-0,8	7,4

Zusätzlich zu den variierenden Massenverlusten konnten auch Unterschiede in der Mikrostruktur und im Phasenbestand in Abhängigkeit von der Abkühlrate nachgewiesen werden. Mittels REM und EDX ist es möglich, drei Phasen zu unterscheiden (Abbildung 97). Die erste Phase bildet eine dunkel erscheinende, cobaltangereicherte Phase (Kationenverhältnis EDX: $\sim 70\%$ Co und $\sim 30\%$ Cu ($(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$)). Innerhalb dieser cobaltreichen Phase finden sich kupfer-cobalthaltige Einschlüsse (Cu_2CoO_3). Tomographische Untersuchungen (slice-and-view) an einem mit Focused Ion Beam ausgestatteten REM (FIB-SEM) lassen Rückschlüsse darauf zu, dass sich diese Einschlüsse plattenartig ausbilden. Mit langsameren Abkühlraten nimmt die Menge der plattenförmigen Einschlüsse merklich ab. Bei 1 K/min Abkühlrate kann diese Phase nicht mehr nachgewiesen werden. Die dritte vorliegende Phase erscheint heller und nimmt anteilig mit langsameren Abkühlraten zu. Das Kationenverhältnis weist auf eine kupferreiche Phase bestehend aus $<5\%$ Cobalt und $>95\%$ Kupfer hin (EDX) ($(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}$).

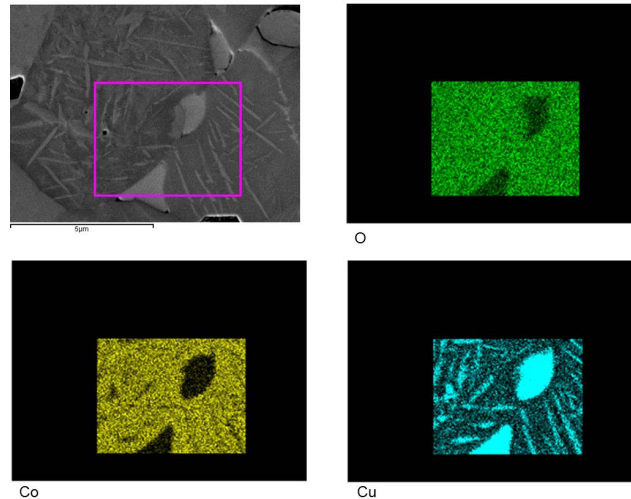


Abbildung 97: EDX-Analyse für O, Cu und Co der Zusammensetzung $x=0,33$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 30 K/min. (Anregungsspannung: 5 kV)

Quantitative phasenchemische Untersuchungen mittels XRD sind nicht möglich, da sich die Peaks von Cu_2O und CoO beinahe vollständig überlagern. Es kann jedoch anhand des Cu_2CoO_3 -Reflexes bei $40,24^\circ$ (2θ) eine Zunahme der Peakintensität von 20 K/min gegenüber 10 K/min beobachtet werden. Die Größenverhältnisse des einzigen, nicht durch CoO überlagerten Cu_2O -Peaks ($29,55^\circ$ (2θ)), können aufgrund der geringen Peakintensitäten nur schwer miteinander verglichen werden (Abbildung 98, Abbildung 99). Des Weiteren wird dieser Peak durch einen Reflex von Cu_2CoO_3 überlagert.

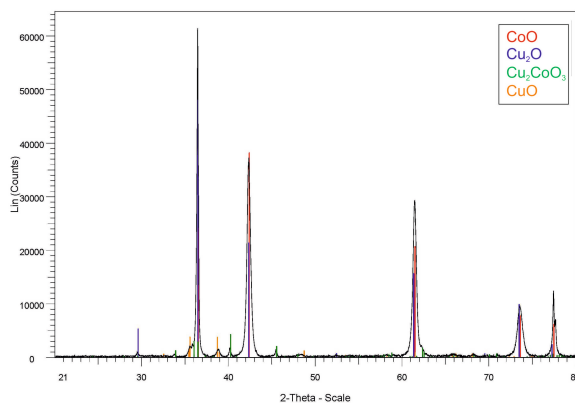


Abbildung 98: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen der Zusammensetzung $x=0,33$ ($\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Cu})$) unter Stickstoff mit 10 K/min CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667), Cu_2CoO_3 (ICDD PDF-2; #01-076-0442) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

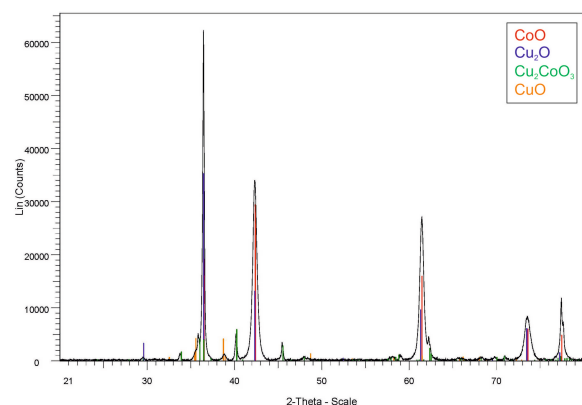
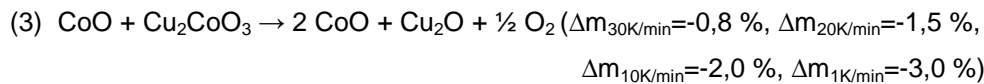
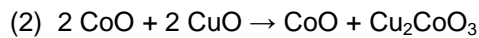
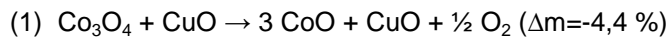


Abbildung 99: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen der Zusammensetzung $x=0,33$ ($\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Cu})$) unter Stickstoff mit 20 K/min CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667), Cu_2CoO_3 (ICDD PDF-2; #01-076-0442) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Aus den Ergebnissen der TG-Experimente und der Untersuchungen der Materialien mit Hilfe von EDX, REM und XRD kann geschlussfolgert werden, dass die folgenden drei Reaktionen während des

Aufheizens unter Luft (Reaktion (1)) und des anschließenden Abkühlens auf Raumtemperatur unter Stickstoff (Reaktion (2) und (3)) ablaufen.



Es kann davon ausgegangen werden, dass sich während der ersten Reduktion unter Luft ausschließlich die cobaltreiche Phase neu bildet. Während des anschließenden Abkühlvorgangs unter Stickstoff kommt es zu einer Verschiebung des Sauerstoffpartialdruckes und neben $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ bildet sich Cu_2CoO_3 , als plattenartige Ausscheidungen, in der cobaltreichen, dunklen Phase. Diese „N“-Phase, welche laut Müller-Buschbaum & Tomaszewska [41] bei Raumtemperatur wenig stabil ist und als Zerfallsprodukt CoO und CuO hervorbringt, scheint hingegen als Einschluss in $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$ bei Raumtemperatur metastabil erhalten zu bleiben. Während des folgenden Abkühlprozesses bildet sich aus Cu_2CoO_3 und $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$ aufgrund einer zusätzlichen Redoxreaktion Cu_2O plus $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$. Je langsamer die Heizrate gewählt wird, desto mehr Zeit steht für die Umwandlung, beschrieben in Reaktion (3), zur Verfügung. Diese scheint bei 1 K/min vollständig abgelaufen zu sein, da Cu_2CoO_3 elektronenmikroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Eine mögliche Steigerung der thermischen Energie durch das Abkühlen des reduzierten Zustandes unter Stickstoff könnte für einige Anwendungen, für welche ein geschlossenes Reaktorkonzept in Frage kommt, von Interesse sein. Für Abschätzungen des Potentials dieser Methode wurden in der STA 25 Reduktions- und Reoxidationszyklen mit zwei unterschiedlichen Heiz-/Abkühlraten (10 K/min, 30 K/min) untersucht. Das dafür verwendete Temperaturprogramm wird auszugsweise in der Tabelle 21, Abbildung 100 und Abbildung 101 dargestellt.

Tabelle 21: Tabellarische Darstellung des Temperaturprogramms zur Untersuchung der in Abbildung 100 und Abbildung 101 dargestellten STA-Messungen.

	Temperatur °C	Dauer min	Ofenraum – O ₂ ml/min	Ofenraum – N ₂ ml/min	Wägeraum – N ₂ ml/min
→	500	10	20	50	30
↑	1000		20	50	30
→	1000	15	20	50	30
↓	500			70	30
→	500	10		70	30
→	500	10	20	50	30
↑	860		20	50	30
→	860	15	20	50	30
↓	500		20	50	30
→	500	10	20	50	30

Das Aufheizsegment des Reduktionszyklus erfolgte bis 1000 °C unter Luft. Eine anschließende 15 min Isotherme garantiert eine vollständige erste Reduktion, dies ist insbesondere während schneller Heizraten (30 K/min) notwendig. Die anschließende Abkühlung auf 500 °C simuliert den Prozess der langfristigen (Stunden- bis Tageweise) Speicherung von Energie, diese würde in der realen Anwendung gegebenenfalls bis auf Raumtemperatur erfolgen. Da hierbei die Reoxidation beim Abkühlen vermieden und der zusätzliche Massenverlust betrachtet werden soll, erfolgt das Abkühlen unter Stickstoff in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Bei 500 °C wird wieder auf Luft umgeschaltet, der Probenraum 10 min gespült und anschließend auf 860 °C erhitzt. Während des Aufheizens auf 860 °C beginnt die Reoxidation, welche während der 15 min Isotherme abgeschlossen sein sollte.

Im Rahmen der Messungen bei 10 und 30 K/min konnte während der Reoxidation im Umschaltzeitpunkt zwischen dem Heizsegment auf 860 °C und der folgenden isothermen Haltezeit ein zusätzlicher Massenverlust beobachtet werden (Abbildung 100, Abbildung 101). Dieser ist auf Überschwingen der Temperatur über 860 °C hinaus zurückzuführen. Durch die Überhitzung beginnt die Reduktionsreaktion (1) („S+T“ → „R+T“) erneut und erst beim Erreichen von 860 °C wird die Reoxidation fortgeführt. Aufgrund der verschiedenen gewählten Heizraten, ist dieser Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt. Schnelle Heizraten fördern das Überfahren der Zieltemperatur eher (Abbildung 100) als langsamere Heizraten (Abbildung 101). Entsprechend zeigen die Messungen mit 30 K/min stärkere Massenverluste während der eigentlich betrachteten Reoxidation, als die Untersuchungen bei 10 K/min.

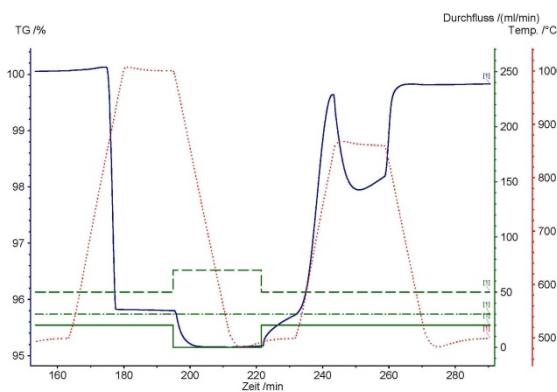


Abbildung 100: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,33$, 30 K/min (rot – Temperaturprogramm, blau – TG-Signal; grün gestrichelt – Gasfluss (Stickstoff), grün – Gasfluss (Sauerstoff)).

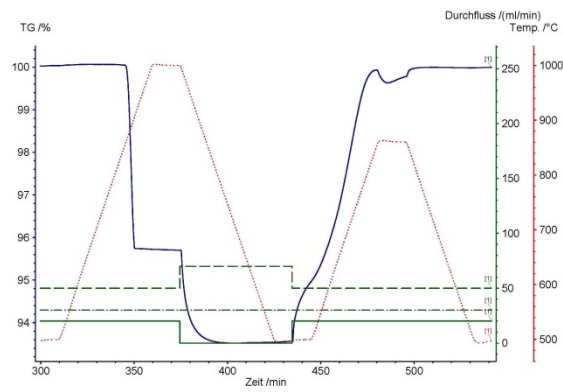


Abbildung 101: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,33$, 10 K/min (rot – Temperaturprogramm, blau – TG-Signal; grün gestrichelt – Gasfluss (Stickstoff), grün – Gasfluss (Sauerstoff)).

Im TG-Signal der Reduktion sind jeweils zwei Massenverluste deutlich erkennbar. Der erste beschreibt die Umwandlung von Cobalt(II,III)- zu Cobalt(II)-oxid, bei ~867 °C, während des Aufheizsegments unter Luft. Der Massenverlust liegt bei 10 K/min über 25 Zyklen stabil bei -4,4 %. Für die Untersuchung mit Heizraten von 30 K/min, ist für diese Reduktionsreaktion bereits während des vierten Zyklus eine Abnahme des Massenverlustes um ~0,5 % erkennbar (Abbildung 102). Nach 25 Zyklen hat der ursprüngliche Massenverlust von -4,4 % auf -2,5 % (-2,1 %) abgenommen. Dies ist auf die unvollständige, langsamer werdende Reoxidation zurückzuführen. Die Oxidation stoppt während des Abkühlens bei Temperaturen um ~600 °C und wird erst im Aufheizzyklus fortgesetzt.

Die Reoxidation wird dabei solange fortgesetzt, bis die Reduktion einsetzt. Für eine vollständige Reoxidation müsste für die Heiz-/Abkühlrate von 30 K/min eine deutlich längere Isotherme in das Abkühlsegment integriert werden.

Bei der zweiten im TG-Signal detektierbaren Reduktion handelt es sich um die Umwandlung von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid, die bei ~ 650 °C während des Abkühlens unter Stickstoff beobachtet werden kann. Für Redoxzyklen mit einer Aufheiz-/Abkühlrate von 30 K/min kann ein über 25 Zyklen konstanter Massenverlust von -0,8 % nachgewiesen werden. Bei einer Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min nimmt der Massenverlust hingegen über 25 Zyklen geringfügig von -2,1 % (1. Reduktion) auf -2,6 % (25. Reduktion) zu (Abbildung 102). Die Veränderungen der Reaktionszeit und der Umsätze werden in den Umsatz-Zeit Diagrammen deutlich (Abbildung 104, Abbildung 105).

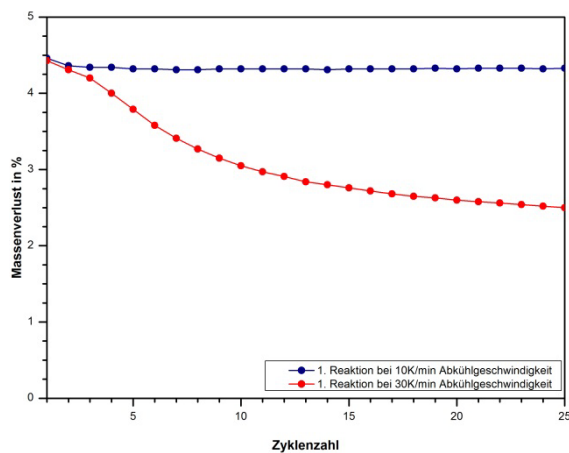


Abbildung 102: Massenverlust gegen Zyklenzahl für die erste im TG-Signal detektierbare Reduktion ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$). (Heiz-/Abkühlrate: rot – 30 K/min, blau – 10 K/min)

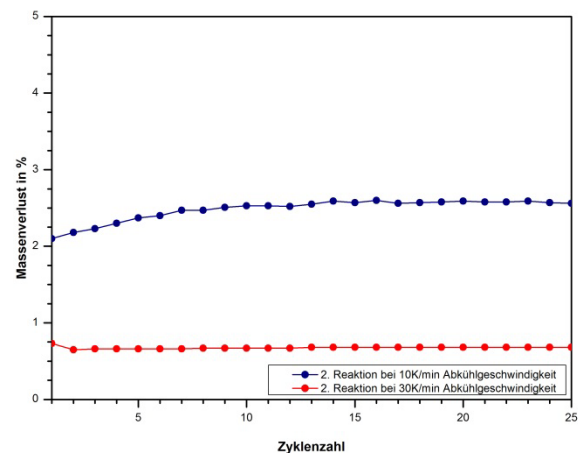


Abbildung 103: Massenverlust gegen Zyklenzahl für die zweite im TG-Signal detektierbare Reduktion ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$). (Heiz-/Abkühlrate: rot – 30 K/min, blau – 10 K/min)

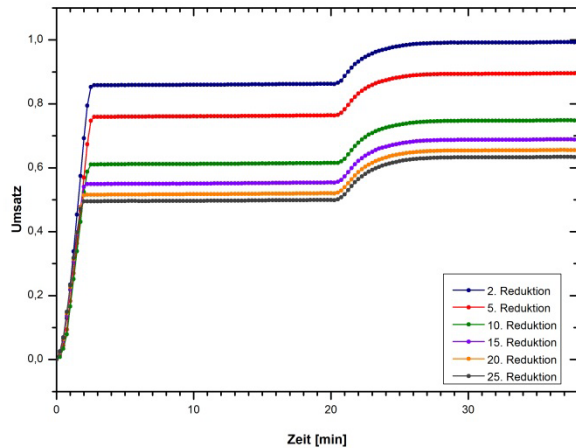


Abbildung 104: Umsatz gegen die Zeit für die Reduktion von $x=0,33$ ($x=Cu/(Co+Cu)$) unter Luft und Stickstoff mit einer Heiz-/Abkühlrate von 30 K/min für den 2., 5., 10., 15., 20. und 25. Zyklus. Die Umsatzkurven wurden auf den Massenverlust des ersten Zyklus normiert.

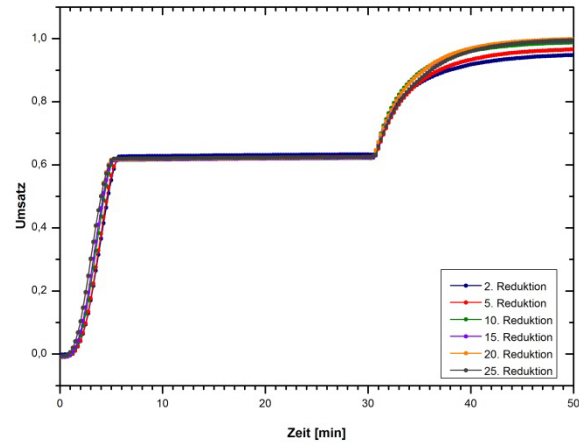


Abbildung 105: Umsatz gegen die Zeit für die Reduktion von $x=0,33$ ($x=Cu/(Co+Cu)$) unter Luft und Stickstoff mit einer Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min für den 2., 5., 10., 15., 20. und 25. Zyklus. Die Umsatzkurven wurden auf den Massenverlust des ersten Zyklus normiert.

Mikrostrukturell ergeben sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Abkühlrate und der Zyklenzahl: Bei 30 K/min Heiz-/Abkühlrate werden plattenartige, zueinander orientierte Kristalle der „N“-Phase (Cu_2CoO_3) in der dunklen „R“-Phase ($(Cu_xCo_{1-x})O$) beobachtet. Über 25 Redoxzyklen vergrößern die plattenförmigen Kristalle deutlich. Nach einem Redoxzyklus mit Heiz-/Abkühlraten von 10 K/min ist der Anteil der „N“-Phase hingegen deutlich geringer und nach 25 Zyklen ist diese Phase komplett verschwunden. EDX-Analysen zeigen, dass jetzt ausschließlich Cu_2O („C“) und CoO vorliegen.

Der zweite Massenverlust ist mit der Bildung von Cu_2O verbunden und erfolgt über den Zerfall der „N“-Phase. Bei schnellen Abkühlraten läuft diese Reaktion nicht vollständig ab, entsprechend ist der mit Reduktion von CuO verbundene Massenverlust bei Abkühlraten von 30K/min deutlich niedriger als bei Abkühlraten von 10K/min. Eine weitere interessante Beobachtung ist die graduelle Zunahme der CuO/Cu_2O -Reaktion für 10 K/min, verbunden mit dem Anstieg des Massenverlustes über eine steigende Zyklenzahl (Abbildung 103), die offensichtlich mit dem allmählichen Verschwinden der „N“-Phase korreliert ist (Abbildung 106). Hierzu wurde folgende Modellvorstellung entwickelt (Abbildung 107).

Es kann angenommen werden, dass nach mehreren Reduktionszyklen inklusive dem Abkühlen unter Stickstoff bei 10 K/min die Cu-Kationen aus der „N“-Phase und $(Cu_xCo_{1-x})O$ vollständig in der Cu_2O -Phase und die Co-Kationen ausschließlich in CoO vorliegen. Dieser Prozess erfolgt kontinuierlich, sodass wie in Abbildung 107 dargestellt, immer weniger Cu-Kationen in der Spinell-Phase (von $Cu_xCo_{3-x}O_4$ zu $Cu_{x-y}Co_{3-x+y}O_4$) des Ausgangsmaterials vorliegen. Damit steigt mit zunehmender Zyklenzahl der Anteil an CuO im oxidierten Ausgangszustand. Der abnehmende Anteil an Cu-Kationen im Spinell führt während der Reduktion zu einem Abnehmen der „N“-Phase (grüne Nadeln) und einer Zunahme an Cu_2O , verbunden mit größeren Massenverlusten. Nachdem alle Cu-Kationen in der CuO bzw. Cu_2O -Phase gebunden sind, würden gemäß der Modellvorstellung

reines Co_3O_4 und CuO direkt in CoO und Cu_2O reduzieren und damit den Zwischenschritt, verbunden mit der Bildung der „N“-Phase (Cu_2CoO_3) übergehen. Durch das Auslassen der zusätzlichen Reaktion (2) verbunden mit der Bildung der „N“-Phase steht mehr Zeit für die in nur zwei Schritten (Reaktion (1) + Reaktion (3)) ablaufende Reduktions- bzw. Reoxidationsreaktion zur Verfügung. Dadurch wiederum können unvollständige Reoxidationsreaktionen über eine steigende Zyklenzahl, wie für die Probe bei 30 K/min, vermieden werden. Zusätzlich hat CuO während des Abkühlens unter Stickstoff mehr Zeit zu Cu_2O zu reagieren, was den geringfügigen Anstieg des Massenverlustes über die Zyklenzahl, dargestellt in Abbildung 103, erklären würde. Dieser nähert sich über 25 Zyklen dem maximalen für die Reaktion (3) ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) gemessenen Massenverlust von 3,0 % bei einer Abkühlrate von 1 K/min unter Stickstoff an.

Es zeigt sich des Weiteren, dass sich die Abkühlung der reduzierten Phase unter Stickstoff für 10 K/min positiv auf die Langzeitzyklrierbeständigkeit der $\text{Co}^{2+,3+}/\text{Co}^{2+}$ -Umwandlung auswirkt. Ohne das Abkühlen unter Stickstoff ändert sich der Massenverlust bei Heizraten von 10 K/min von -4,5 % (1. Reduktion) auf -4,1 % (-0,4 %) bei dem 30. Reduktionsschritt und auf -3,9 % (-0,6 %) nach dem 35. Zyklus. Eine solche Änderung wird verbunden mit dem Abkühlen unter Stickstoff nicht beobachtet (2. Reduktionszyklus -4,5 %; 30. Reduktionszyklus -4,4 % (-0,1 %)).

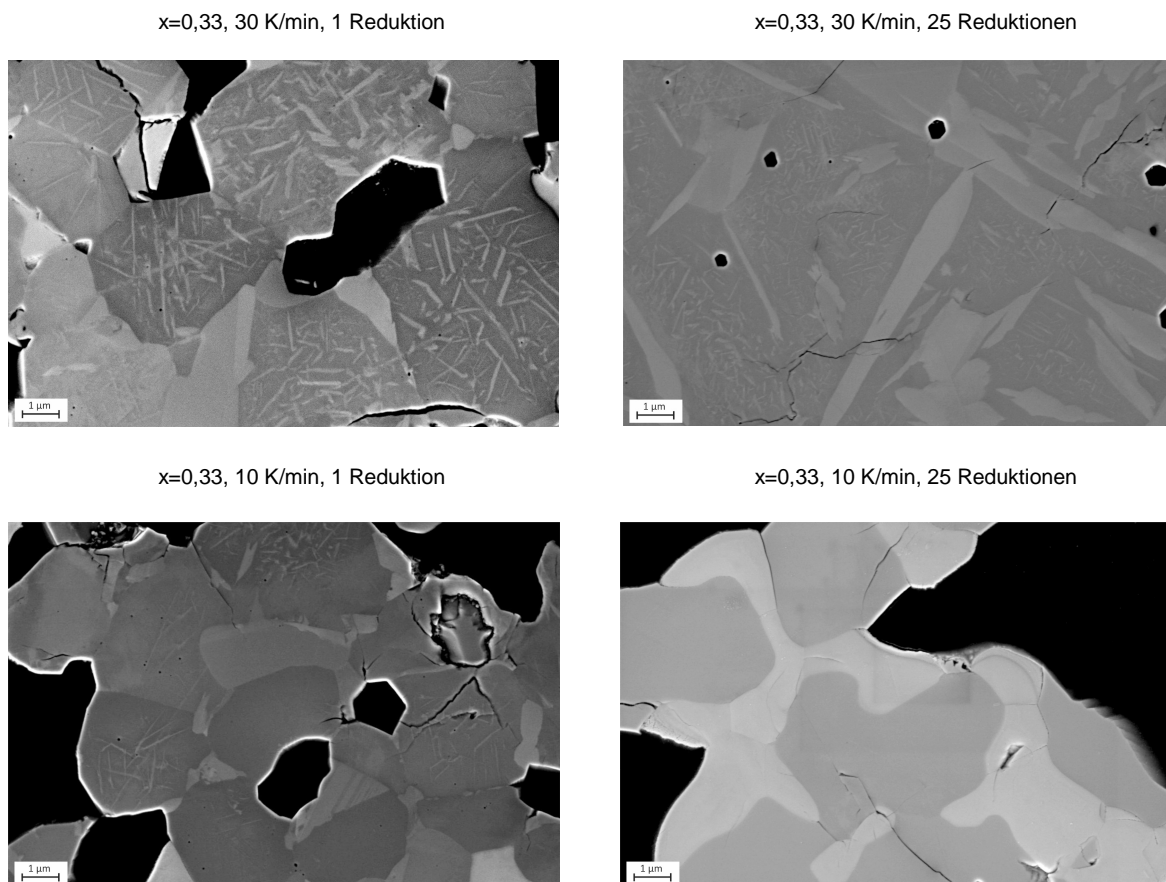


Abbildung 106: REM-Aufnahmen für die Zusammensetzung $x=0,33$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach dem einmaligen bzw. fünfundzwanzigmöglichen Abkühlen unter Stickstoff für Heiz-/Abkühlgeschwindigkeiten von 10 bzw. 30 K/min.

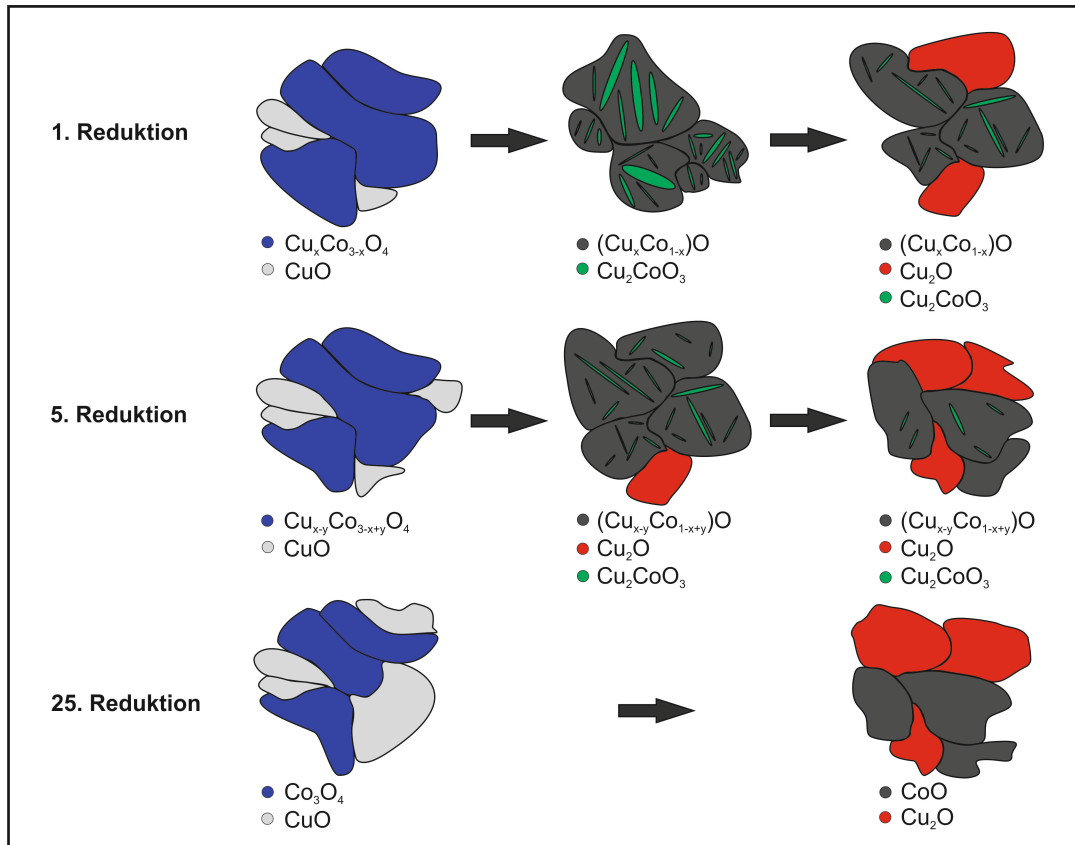


Abbildung 107: Schemazeichnung der mikrostrukturellen und phasenchemischen Veränderung der Zusammensetzung $x=0,33$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) über 25 Zyklen (STA) während einer Aufheiz-/Abkühlrate von 10 K/min.

5.2.3.4 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid

Die getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid eignen sich als thermochemisches Speichermedium. Die kupferreichen Zusammensetzungen von $0,65 < x < 1,0$ erscheinen jedoch aufgrund der verhältnismäßig geringen Enthalpien, die mit dem Umsatz von Cobaltoxid verbunden sind, als relativ ungeeignet. Die zusätzliche thermische Energie durch die $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ Reaktion, lässt sich wegen der Gefahr von Schmelzbildung kaum nutzen (Abbildung 108). Eine reaktionsabhängige Darstellung der Reaktionstemperatur, der Reaktionsenthalpie und des Massenverlustes erfolgt in Abbildung 171 und Abbildung 172.

Cobaltreichere Zusammensetzungen hingegen weisen diverse Vorteile gegenüber dem Reinoxid ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$) auf. Dabei ist speziell auf die Abnahme der Reaktionstemperatur (um $\sim 50^\circ\text{C}$) für die Umwandlung von Cobalt(II,III)- zu Cobalt(II)-oxid hinzuweisen. Da die Enthalpie mit zunehmendem Kupfergehalt jedoch abnimmt, scheinen cobaltreiche Zusammensetzungen ($x=0,1$, $x=0,2$, $x=0,33$) eher von Interesse zu sein. Hier ist es möglich, die Materialkosten durch die Zugabe von Kupfer geringfügig abzusenken und gleichzeitig vergleichsweise zyklenstabilere Materialien, gegenüber dem reinen Cobaltoxid, zur Verfügung zu stellen (Vergleich 40 Zyklen reines Cobaltoxid gegenüber $x=0,1$ (Abbildung 109)). Für Zusammensetzungen $x \geq 0,2$ gilt des Weiteren, dass das Abkühlen der reduzierten Materialien unter Stickstoff mit einem zusätzlichen Massenverlust und damit zusätzlichen

thermischen Energien verbunden ist. Im Kapitel 5.2.3.3 wurde dies für die Zusammensetzung $x=0,33$ untersucht. Es zeigt sich, dass speziell langsamere Heiz-/Abkühlraten (10 K/min) für einen solchen Prozess förderlich sind (Abbildung 79 und Abbildung 102). Diese zeigen eine über 30 Zyklen vollständig reversible Zyklierbarkeit für die $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ Umwandlung (Abbildung 110).

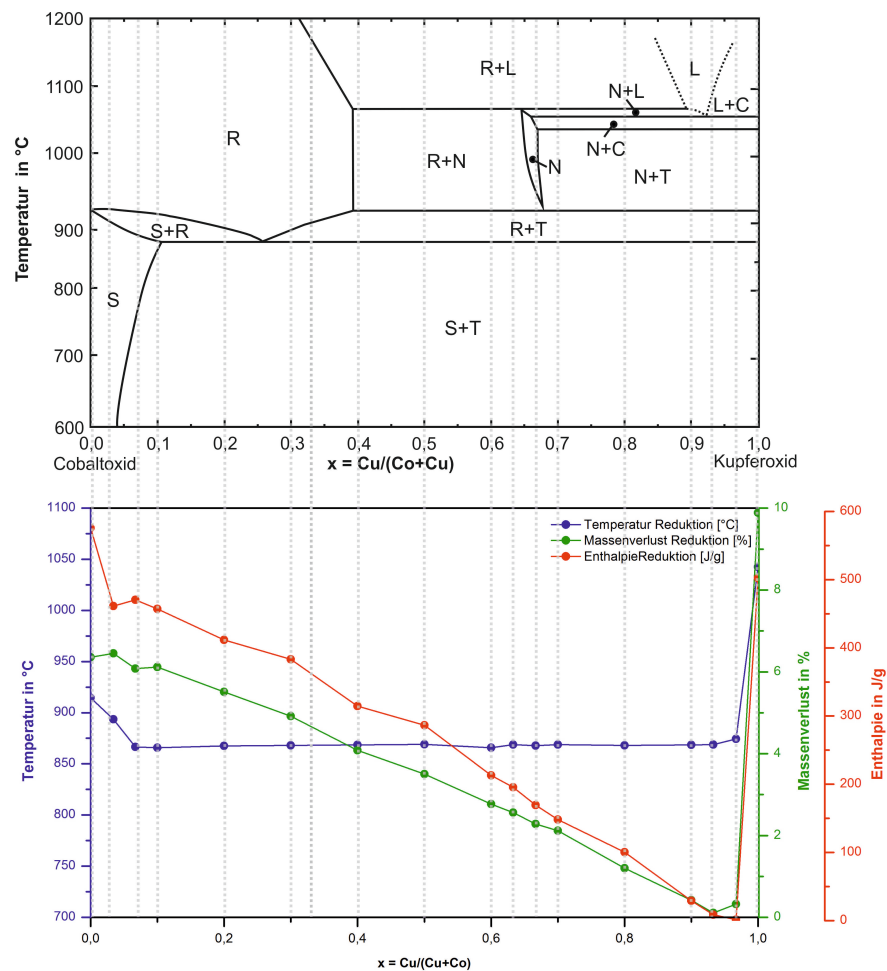


Abbildung 108: Temperatur, Massenverlust und Enthalpie der Reduktion aufgetragen gegen die Zusammensetzung ($x=\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Cu})$) für alle im System Kupferoxid/Cobaltoxid getesteten Zusammensetzungen [40]. Es wird ausschließlich die Reduktionsreaktion von $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ dargestellt (mit Ausnahme der Reaktion von reinem Kupferoxid)

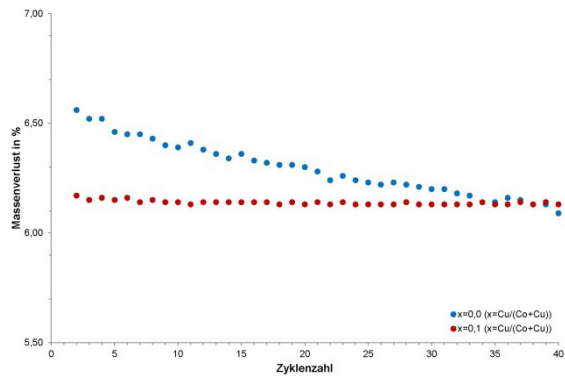


Abbildung 109: Massenverlust gegen die Zyklenzahl für $x=0,1$ (rot) und $x=0,0$ (blau) ($x=\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Cu})$) für die Abkühlung der Probe unter Luft mit 10 K/min.

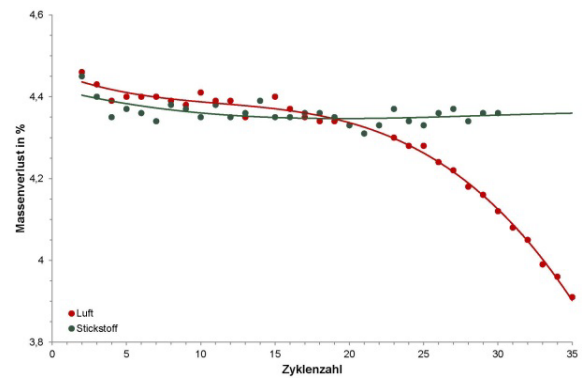


Abbildung 110: Massenverlust gegen die Zyklenzahl für $x=0,33$ ($x=\text{Cu}/(\text{Co}+\text{Cu})$) für die Abkühlung der Probe unter Luft mit 10 K/min (rot) und die Abkühlung der Probe unter Stickstoff mit 10 K/min (grün).

5.2.4 Kupferoxid/Chromoxid

Das Phasendiagramm von Jacob et al. [42] (Abbildung 111) lässt für den Zusammensetzungsbereich $0 \text{ mol}\% < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 50 \text{ mol}\%$ Schlüsse auf eine erste Reaktion, verbunden mit einer Sauerstoffabgabe unterhalb von 900 °C zu. Diese Reaktion könnte von Interesse für Anwendung des Materials zur thermochemischen Energiespeicherung sein. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit, für den Zusammensetzungsbereich von $0 \text{ mol}\% < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 35 \text{ mol}\%$ eine zweite Reaktion bei etwa 1020 °C zu nutzen. Diese wäre ebenfalls mit der Abgabe von Sauerstoff verbunden.

Die untersuchten Zusammensetzungen dieses Systems werden durch die Kationenverhältnisse $x = \text{Cr}/(\text{Cu} + \text{Cr})$ beschrieben.

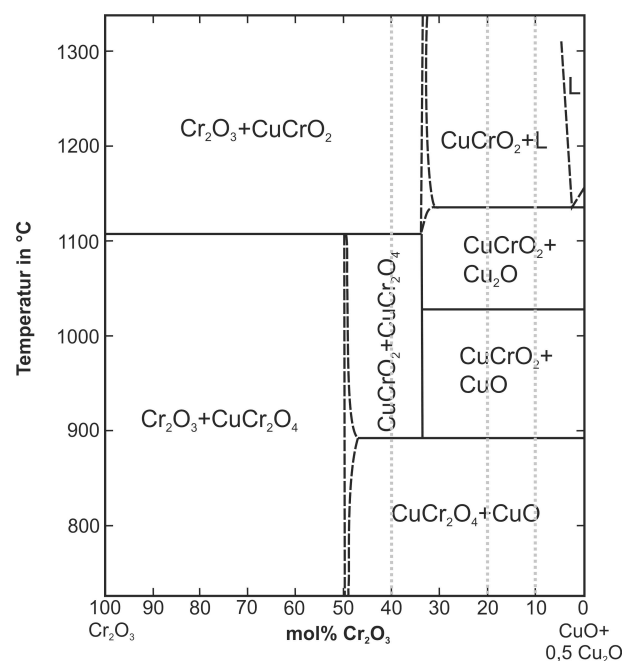


Abbildung 111: Das Phasendiagramm des Systems Kupferoxid/Chromoxid bei $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ für den Temperaturbereich von 700 bis 1350 °C wurde durch Jacob et al. [42] beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen.

5.2.4.1 $0,0 < x < 0,5$ „ $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ “

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

In diesem Bereich wurden drei unterschiedliche Zusammensetzungen untersucht: $x = 0,08$, $x = 0,16$ und $x = 0,34$. Laut Phasendiagramm [42] (Abbildung 111) sollte es sich bei dem Ausgangsmaterial für die drei Zusammensetzungen um ein Phasengemisch von $\text{CuO} + \text{CuCr}_2\text{O}_4$ handeln. Für $x = 0,08$ wurden durch Röntgenbeugung hingegen $\sim 8 \%$ CuCrO_2 , $\sim 5 \%$ CuCr_2O_4 und $\sim 87 \%$ CuO bestimmt. Mit steigendem Chromgehalt wird für $x = 0,16$ und $x = 0,34$ eine quantitative Veränderung des Ausgangsmaterials hin zu abnehmendem CuO und CuCrO_2 und zunehmenden CuCr_2O_4 Anteilen

beobachtet ($x=0,16$: ~3 % CuCrO_2 , ~24 % CuCr_2O_4 , ~73 % CuO ; $x=0,33$: ~3 % CuCrO_2 , ~39 % CuCr_2O_4 , ~58 % CuO) (Abbildung 112). Aufgrund der teilweisen Überlagerung der Reflexe können geringfügige Abweichungen innerhalb der quantitativen Analyse auftreten. Diese Ergebnisse weichen vom Phasendiagramm ab, da erst bei Temperaturen über ~895 °C CuCrO_2 zu erwarten ist. Eine mögliche Ursache stellt die Kalzinierung des Ausgangsmaterials bei 800 °C für 2 h dar, welche bereits zur Bildung der Hochtemperaturphase CuCrO_2 führen kann.

Anhand der REM-Aufnahmen ist es möglich, CuO und eine kupfer-chromhaltige Phase voneinander zu unterscheiden. Die laut EDX als CuO detektierte Phase enthält kein bzw. kaum Chrom und zeigt facettierte Körner zwischen 0,5 und 2,0 μm . Bei der zweiten Phase handelt es sich um ein Kupfer-Chrom-Oxid, welches verhältnismäßig kleine, kugelige, facettierte Partikel in einem Korngrößenspektrum von 0,1 bis 0,2 μm ausbildet (Abbildung 113, Abbildung 255).

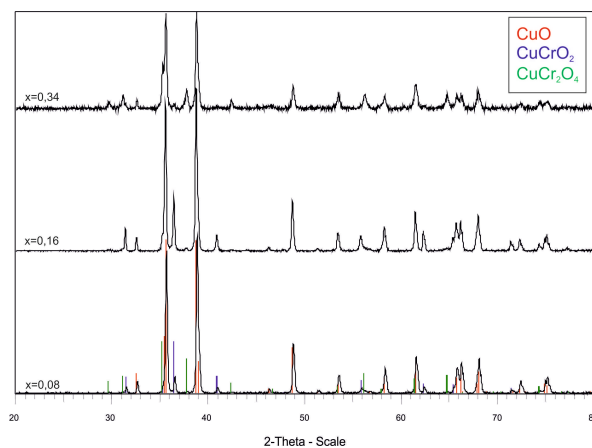


Abbildung 112: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,08$, $x=0,16$ und $x=0,34$, zeigt das Vorhandensein von CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548), CuCrO_2 (ICDD PDF-2; #01-074-0983) und CuCr_2O_4 (ICDD PDF-2; #00-034-0424) [22].

$x=0,08$

$x=0,34$

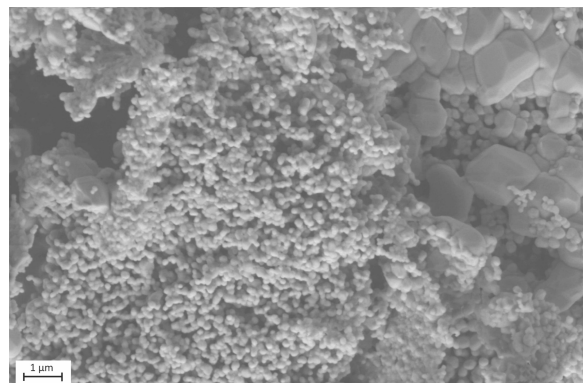
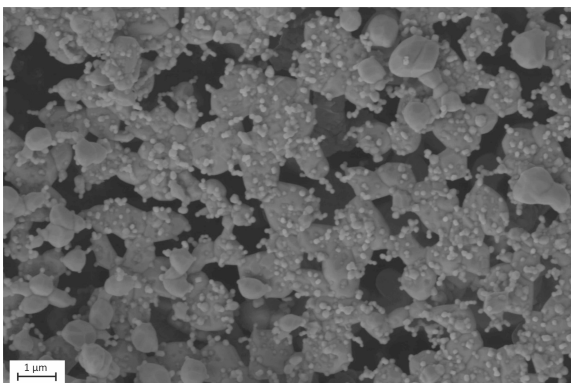


Abbildung 113: REM-Aufnahmen der pulverförmigen Ausgangsmaterialien des Systems Kupferoxid/Chromoxid mit den Zusammensetzungen $x=0,08$ und $x=0,34$.

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1050 °C

Wie auch aus dem Phasendiagramm von Jacob et al. [42] (Abbildung 111) ersichtlich, können in dem betrachteten Zusammensetzungsbereich zwei Reaktionen beobachtet werden.

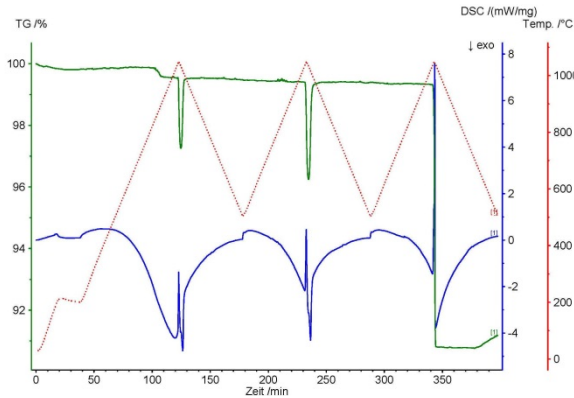


Abbildung 114: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Chromoxid $x=0,08$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

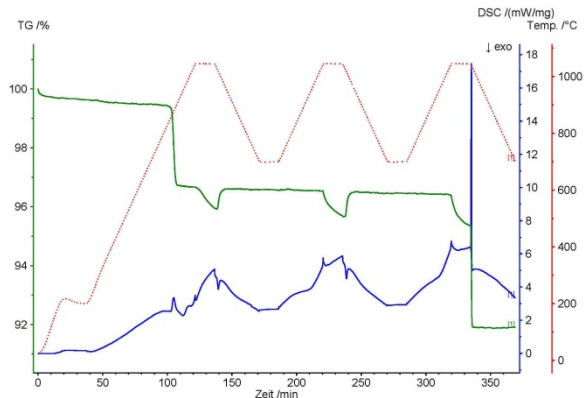
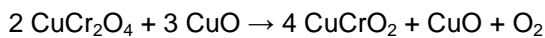


Abbildung 115: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Chromoxid $x=0,34$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

Zunächst reagiert laut Phasendiagramm bei etwa 890 °C



(Abbildung 111 [42]). Diese erste Reaktion ist unter den dynamischen Messbedingungen in der STA nicht reversibel, das heißt, dass nur eine einmalige Reduktion stattfindet und das Material beim Abkühlen nicht wieder reoxidiert (Abbildung 114, Abbildung 115, Abbildung 203). Dies kann gut anhand des Massensignals verdeutlicht werden, welches nach der ersten Reduktion nicht wieder 100 % erreicht. Versuche im Kammerofen zeigen, dass auch nach einem 100 h andauernden isothermen Haltesegment bei 800 °C für die drei betrachteten Zusammensetzungen keine Reoxidation von CuCrO_2 zu CuCr_2O_4 abläuft (Abbildung 116). Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei CuCrO_2 um eine Hochtemperaturphase handelt, welche bei Raumtemperatur langzeitmetastabil vorliegt. Diese erste und einmalige Reduktion zeigt einen Massenverlust von -0,3 % für $x=0,08$ in 8,4 min und von -2,8 % für $x=0,34$ in 5,8 min (Tabelle 41).

Bei der zweiten Reaktion handelt es sich um die Umwandlung von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid:



Laut Phasendiagramm [42] findet diese Reaktion bei etwa 1020 °C statt und kann nur für die Zusammensetzungen $x=0,08$ und $x=0,16$ beobachtet werden. Anhand des Massensignals wird jedoch deutlich, dass auch für $x=0,34$ eine Massenänderung in diesem Temperaturbereich abläuft (Abbildung 206, Tabelle 41). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die kupferreichen Materialien auf maximal 1050 °C erhitzt. Bis zu dieser Temperatur ist kein vollständiger Umsatz des Kupferoxides

erkennbar und somit ist die Auswertung des TG- und DSC-Signals auf eine nicht vollständig abgelaufene Reaktion bezogen (Abbildung 204 bis Abbildung 206). Da die Umwandlung von Kupferoxid, wie bereits in Kapitel 4.1.3. beschrieben, nahe dem Schmelzpunkt liegt, erscheint die Nutzung dieser zweiten Reaktion im Rahmen der Speicheranwendung fraglich.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Mikrostrukturell zeigen die Pulver deutlich facettierte Körner mit stufenartigen Strukturen. Die Korngrößenverteilung erscheint für die verschiedenen Zusammensetzungen verhältnismäßig ähnlich zwischen 1,0 und 6,0 μm (Abbildung 256 bis Abbildung 258).

Der Phasenbestand zeigt große Mengen Cu_2O . Diese resultieren aus dem Abkühlen unter Stickstoff, was zur Verschiebung der Reaktionstemperatur hin zu niedrigeren Umwandlungstemperaturen führt. Diese Reaktion kann anhand des zusätzlichen Massenverlustes im letzten Abkühlschritt des TG-Signals beobachtet werden (Abbildung 114, Abbildung 115, Abbildung 203). Zusätzlich liegen CuCrO_2 und geringe Mengen CuO vor (Abbildung 276).

Da während der STA-Messung keine Reoxidation von „ $\text{CuCrO}_2 + \text{CuO}$ “ zu „ $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ “ beobachtet werden konnte, wurde diese in einem Kammerofen nachgestellt. Dafür wurden die Pulver zunächst reduziert und im Anschluss in unterschiedlich langen isothermen Haltezeiten (2 h, 10 h, 20 h, 50 h und 100 h) versucht bei 800 °C zu reoxidieren. Es zeigt sich, dass außer einer Verschiebung der Peakverhältnisse von CuCrO_2 und CuO keine Umwandlungsreaktion detektiert werden kann. Auch nach 100 h bei 800 °C liegen weiterhin CuCrO_2 und CuO vor (Abbildung 116, Abbildung 277, Abbildung 278).

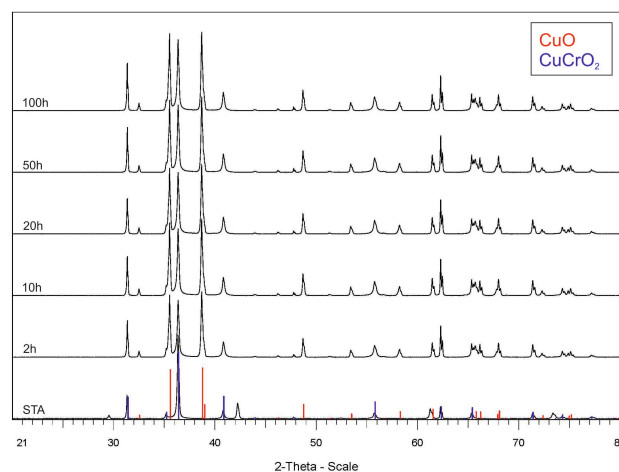


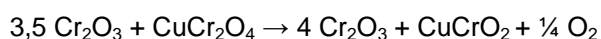
Abbildung 116: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,34$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 2, 10, 20, 50 und 100 h (bei 800 °C) [22].

Fazit

Der betrachtete Zusammensetzungsbereich $0,0 < x < 0,5$ des Systems Kupferoxid/Chromoxid eignet sich nicht als thermochemisches Speichermedium. Dies hängt unter anderem mit der nicht reversiblen Redoxreaktion bei ~ 890 °C zusammen (nach 100 h Isotherme). Die zweite Reaktion bei ~ 1020 °C, welche die Umwandlung von CuO zu Cu₂O beschreibt, würde sich aufgrund der Reversibilität eignen. Da jedoch diese Reaktion nahe am Schmelzpunkt von Kupferoxid abläuft und keine merklichen Vorteile gegenüber reinem Kupferoxid liefert, ist auch diese Reaktion nicht speicherrelevant.

5.2.4.2 $0,5 < x < 1,0$ „Cr₂O₃ + CuCr₂O₄“

In diesem Zusammensetzungsbereich wurden keine Materialien untersucht. Dies ist unter anderem auf die zu erwartenden Reaktionstemperaturen > 1100 °C zurückzuführen (Abbildung 111). Des Weiteren wird für diesen Zusammensetzungsbereich die Redoxreaktion von CuCr₂O₄ zu CuCrO₂ erwartet. Cr₂O₃ liegt während der Reaktion unverändert vor.



Da diese Reaktion auch für die Zusammensetzungen $x=0,08$, $x=0,16$ und $x=0,34$ keine Reoxidation nach einer 100 h andauernden Isotherme bei 800 °C zeigt, ist davon auszugehen, dass eine Reoxidation auch für $0,5 < x < 1,0$ nicht beobachtet werden kann.

5.2.4.3 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Chromoxid

Das System Kupferoxid/Chromoxid ist als thermochemisches Speichermedium nicht von Interesse, da im Zusammensetzungsbereich $0,0 < x < 0,5$ die erste Reaktion bei 890 °C (auch nach 100 h Isotherme bei 800 °C) nicht reversibel abläuft. Des Weiteren liefert die nachfolgende Umwandlung von CuO zu Cu₂O keine Vorteile gegenüber reinem Kupferoxid. Für den Zusammensetzungsbereich $0,5 < x < 1,0$ hingegen können nur Reaktionen bei Temperaturen > 1100 °C beobachtet werden, welche vermutlich nur eine einmalige Reduktion und keine Reoxidation zeigen.

5.2.5 Eisenoxid/Kupferoxid

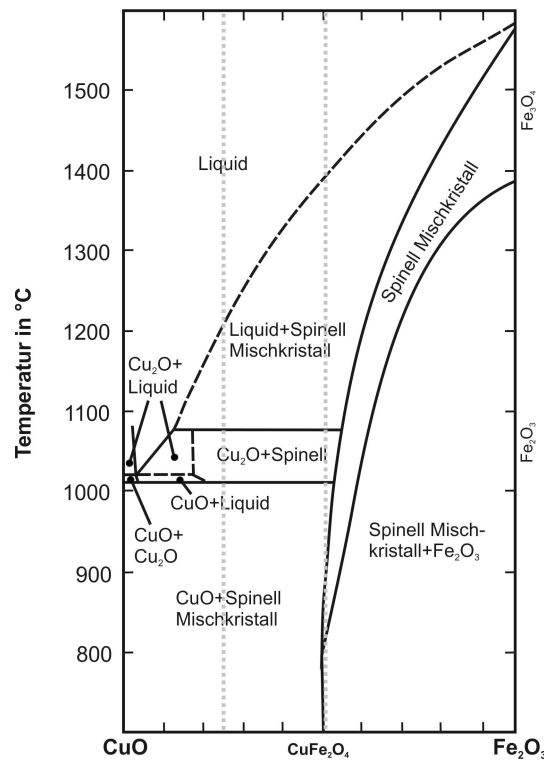


Abbildung 117: Das Phasendiagramm des Systems Kupferoxid/Eisenoxid bei $p_{O_2}=0,21$ atm für den Temperaturbereich von 700 bis 1600 °C wurde durch Buist et al. [43] beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen.

In dem Phasendiagramm Eisenoxid/Kupferoxid nach Buist et al. [43] (Abbildung 117) wurden die Zusammensetzungen für eine einheitlich Darstellung innerhalb der Arbeit ebenfalls als x-Werte formuliert und somit auf die Kationenverhältnisse $x=Cu/(Cu+Fe)$ normiert. Entsprechend gilt für $CuFe_2O_4$ ein x-Wert von $x=0,67$ und für die Zusammensetzung 25 % CuO + 75 % Fe_2O_3 ein x-Wert von $x=0,33$ für $Fe/(Cu+Fe)$.

Laut Phasendiagramm kann für Zusammensetzungen zwischen $0,0 < x < 0,67$ eine geringfügige Absenkung der Umwandlungstemperatur gegenüber CuO/Cu_2O von ~ 1035 °C auf ~ 1010 °C erwartet werden. Damit wird eine geringfügig größere Temperaturdifferenz zwischen der Umwandlungstemperatur von CuO/Cu_2O und dessen Schmelztemperatur geschaffen. Gleichzeitig bietet das binäre metalloxidische System ein relativ günstiges Material.

5.2.5.1 $0,0 < x \leq 0,67$ „CuO + Spinell Mischkristall“**Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)**

Als Ausgangsmaterialien liegen CuO und $CuFe_2O_4$ vor. Bei dem Kupferferrit handelt es sich um eine raumzentriert tetragonale Struktur mit der Raumgruppe $I4_1/amd$ (ICDD PDF-2; #00-034-0425) [22],

dessen Anteil mit zunehmendem x -Wert gemäß der Peakintensitäten steigt ($0 < x \leq 0,67$) (Abbildung 118). Die Mikrostruktur des Pulvers weist eine regelmäßig verteilte Korngröße $< 0,2 \mu\text{m}$ auf. Beide untersuchten Zusammensetzungen unterscheiden sich mikrostrukturell unmerklich (Abbildung 259, Abbildung 260).

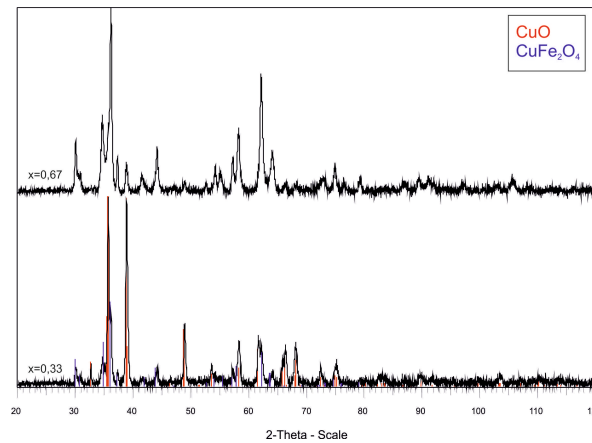


Abbildung 118: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,33$ und $x=0,67$, zeigt das Vorhandensein von CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) und CuFe_2O_4 (ICDD PDF-2; #00-034-0425) [22].

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1045 °C

Für die kupferreiche Zusammensetzung $x=0,33$ wurde 1045 °C als maximale Temperatur der STA-Untersuchungen gewählt, da die Bildung einer Schmelzphase bei ~ 1077 °C vermieden werden soll. Um eine vollständige Reduktion beobachten zu können, wurde dem Aufheizsegment eine isotherme Haltezeit von 15 min (bei 1045 °C) nachgeschaltet. Die Redoxreaktion erfolgt für die Zusammensetzung $x=0,33$ sowohl im Aufheizsegment als auch während der Haltezeit (Abbildung 207). Die dafür bestimmte Reduktionsenthalpie beträgt ~ 330 J/g. Aufgrund des Verlaufs der Reaktion während des Aufheizsegments und der Isotherme, ist jedoch von Abweichungen der gemessenen Enthalpie gegenüber der tatsächlichen thermischen Energie auszugehen, denn der Übergang zwischen beiden Segmenten führt zu einer geringfügigen Veränderung des Verlaufs des DSC-Signals. Die Reduktion beginnt bei 1037,2 °C und dauert 7,3 min, wobei etwa 6,5 min der Reaktion im isothermen Segment deutlich verlangsamt ablaufen. Für die Reoxidation werden etwa 11 min benötigt (Tabelle 22, Abbildung 208). Die Abweichung zwischen den Enthalpiewerten der Reduktion und der Oxidation lassen sich auf die methodische Ungenauigkeit zurückführen.

Die Zusammensetzung $x=0,67$ zeigt aufgrund des größeren Anteils an nicht reaktivem Eisen einen deutlich geringeren Massenverlust von $-2,0\%$, gegenüber der Zusammensetzung $x=0,33$ ($\Delta m_{\text{red}} = -6,1\%$). Diese Reaktion läuft bis 1045 °C vollständig in 4,4 min (Reduktion) ab (Tabelle 22) und bedarf keiner zusätzlichen Isotherme (Abbildung 209, Abbildung 210). Auch bei dieser Reaktion wird ausschließlich die Umwandlung von Kupfer(II)- in Kupfer(I)-oxid betrachtet.

Tabelle 22: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,33$ und $x=0,67$ des Systems Kupferoxid/Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
33,3% Fe + 66,7 % Cu	-6,1	1037,2	330	7,3	6,0	1038,5	-201	11,0
66,7% Fe + 33,3% Cu	-2,0	1039,6	59	4,4	1,8	994,1	-30	12,3

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Im thermisch zyklerten, unter Stickstoff abgekühlten Material, liegen CuO und tetragonales CuFeO₂ (Raumgruppe: R-3m) (ICDD PDF-2; #00-039-0246) [22] vor. Der Anteil an CuFeO₂ steigt von $x=0,33$ zu $x=0,67$ durch den steigenden Eisenanteil (Abbildung 119). Mikrostrukturell können für $x=0,33$ Korngrößen zwischen etwa 1,0 und 8,0 μm und für $x=0,67$ zwischen 1,0 μm und 10,0 μm angenommen werden (Abbildung 120). Beide Zusammensetzungen zeigen stufenartige Strukturen innerhalb der Körner.

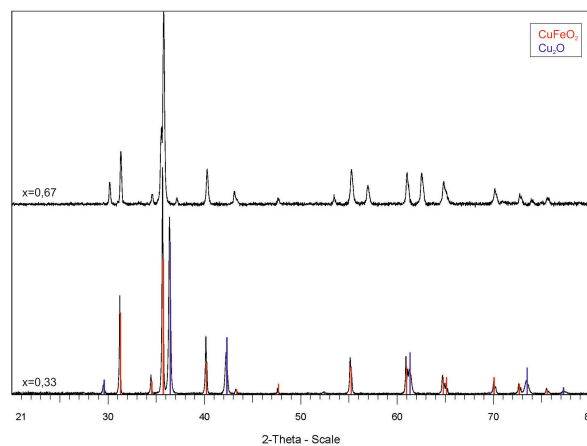


Abbildung 119: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzungen $x=0,33$ und $0,67$, CuFeO₂ (ICDD PDF-2; #00-039-0246) und Cu₂O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) [22].

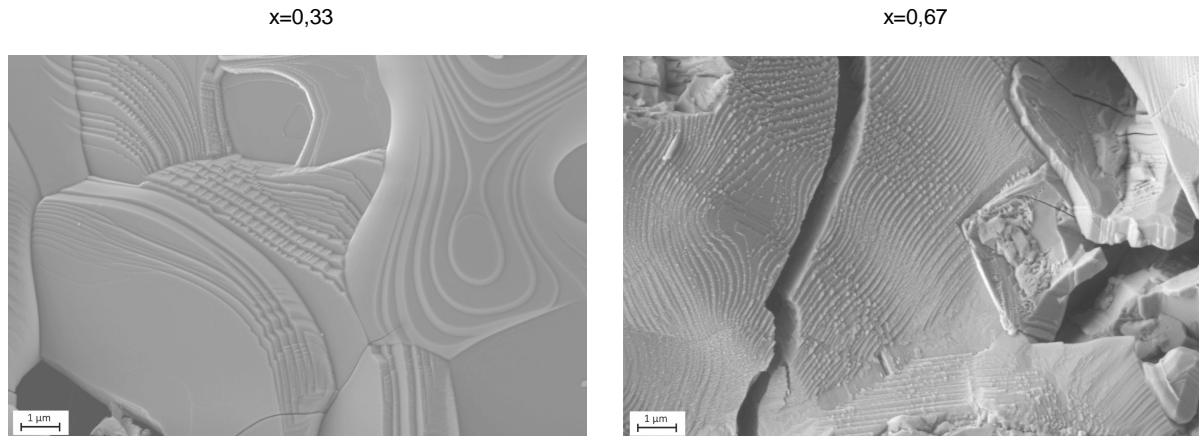


Abbildung 120: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,33$ und $x=0,67$ (Kupferoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Eine kupferreiche Zusammensetzung ($x=0,33$) erscheint im Vergleich zu $x=0,67$ eher interessant als thermochemisches Speichermaterial. Der Vorteil, der aus der Zugabe von Eisen zu Kupferoxid resultiert, ist die $\sim 50\%$ schnellere Reoxidation gegenüber reinem Kupferoxid. Gleichzeitig liegt die Umwandlungsenthalpie von 330 J/g (220 J/g) auch $\sim 50\text{-}67\%$ niedriger als die des reinen Kupferoxids. Da zudem die Reaktionen im selben Temperaturbereich ablaufen, wie die des Reinoxids ($\text{CuO/Cu}_2\text{O}$), schränkt auch in diesem Fall das Auftreten einer Schmelzphase bei $\sim 1077\text{ °C}$ die Anwendungsbereiche dieses binären Systems als Speichermaterial ein.

5.2.5.2 $0,67 < x < 1,0$ „Spinell Mischkristall + Fe_2O_3 “

Die Zusammensetzung $x=0,67$ wurde dem zuvor betrachteten Zusammensetzungsbereich ($0 < x < 0,67$) zugeordnet, da kein Fe_2O_3 im Ausgangsmaterial vorliegt (Abbildung 118). Laut Phasendiagramm (Abbildung 117) [43] wäre das Vorhandensein von Fe_2O_3 die Voraussetzung um dem Zusammensetzungsbereich $0,67 < x < 1,0$ zugeordnet zu werden.

In dem beschriebenen Phasengebiet ist davon auszugehen, dass ausschließlich die Umwandlung von Fe_2O_3 in einen Spinell thermische Energie freisetzen würde. Entsprechend wären für einen hohen Enthalpiewert eisenreiche Verbindungen von Interesse. Eine Verbindung von beispielsweise $80\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ CuO}$ ist jedoch mit Reaktionstemperaturen $>1300\text{ °C}$ verbunden, welche über den Temperaturen der meisten anvisierten Anwendungen liegen. Da im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf Temperaturen bis 1100 °C liegt, kommt dieser Zusammensetzungsbereich nicht in Frage.

5.2.5.3 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Eisenoxid/Kupferoxid

Das System Kupferoxid/Eisenoxid liefert im Zusammensetzungsbereich $0,0 < x \leq 0,67$ Materialien die eine reversible Reaktion zeigen und somit zur thermochemischen Energiespeicherung geeignet sind. Für den Zusammensetzungsbereich $0,0 < x \leq 0,67$ ist jedoch die Nähe der Redoxreaktion zum

Schmelzpunkt von Kupferoxid als problematisch anzusehen. Die eisenreichen Zusammensetzungen im Bereich $0,67 < x < 1,0$ wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Da diese mit Reaktionstemperaturen ≥ 1300 °C verbunden sind und somit für die Anwendungen in einem angestrebten offenen System nicht in Frage kommen. Sollten jedoch geschlossene Systeme betrachtet werden, wären diese Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Eignung erneut zu prüfen.

5.2.6 Kupferoxid/Manganoxid

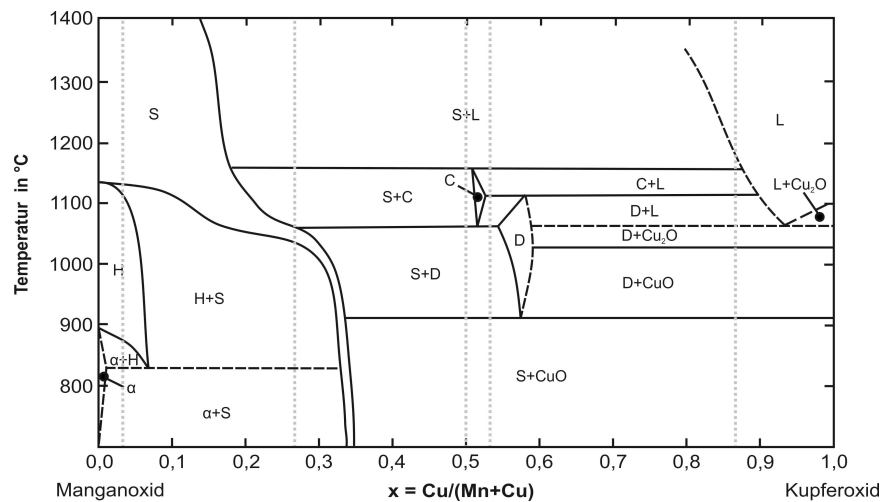


Abbildung 121: Das Phasendiagramm des Systems Kupferoxid/Manganoxid bei $p_{O_2}=0,21 \text{ atm}$ für den Temperaturbereich von 700 bis 1400 °C wurde durch Driessens et al. [44] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{Cu})$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen. (α - α - Mn_2O_3 ; S-Spinell, H-Hausmannit (Mn_3O_4), D-Delafossit ($\text{Cu}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$), C-Crednerit (CuMnO_2), CuO -Tenorit, Cu_2O -Cuprit, L-Liquid)

Das binäre System Kupferoxid/Manganoxid ist verhältnismäßig kostengünstig und die jeweiligen Phasen stehen nicht im Verdacht gesundheitsgefährdend zu sein. Des Weiteren wird im Phasendiagramm nach Driessens et al. [44] (Abbildung 121) für den Zusammensetzungsbereich $0,0 < x < 0,37$ eine beginnende Umwandlung $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ bei Temperaturen $< 900 \text{ °C}$ beschrieben. Zusätzlich können für den kupferreicheren Zusammensetzungsbereich $0,38 < x < 0,6$ eine Vielzahl von Reaktionen angenommen werden, deren Reaktionstemperaturen nicht im Bereich der Schmelzbildung von Kupferoxid liegen. Diese Punkte lassen das binäre System für die thermochemische Speicheranwendung interessant erscheinen.

5.2.6.1 $0,0 < x < 0,33$ „ α - Mn_2O_3 + Spinell“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Das Ausgangsmaterial setzt sich aus Mn_2O_3 und einer Spinell-Phase zusammen. In den Diffraktogrammen wird für den Spinell eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ angenommen (ICDD PDF-2; #01-070-0260) [22] (Abbildung 122). Wie aus dem Phasendiagramm nach Driessens et al. [44] zu entnehmen, nimmt die Menge an Spinell mit steigendem x -Wert zu (Abbildung 121), dies kann für die zwei untersuchten Zusammensetzungen, $x=0,03$ und $x=0,27$, bestätigt werden.

Aus den Mikrostrukturbildern der Zusammensetzung $x=0,03$ und $x=0,27$ fällt es schwer, Rückschlüsse auf die durchschnittliche Korngröße zu ziehen. Die Scherrer-Formel gibt einen Wert von durchschnittlich $\sim 0,07 \text{ }\mu\text{m}$ für $x=0,03$ und $\sim 0,12 \text{ }\mu\text{m}$ für $x=0,27$ an (Abbildung 261, Abbildung 262).

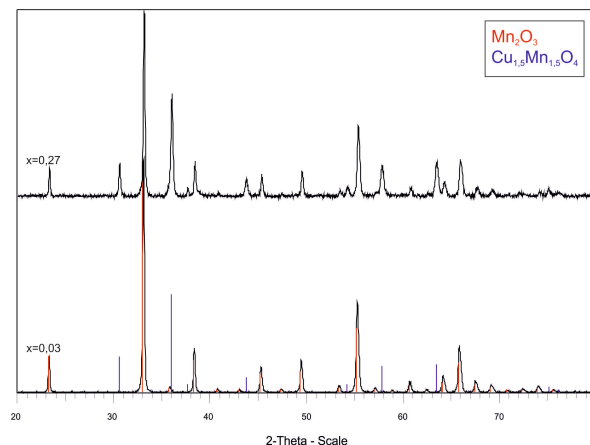


Abbildung 122: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien, mit den Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,27$, zeigt Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442) und $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ (ICDD PDF-2; #01-070-0260) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 500 und 1050 °C

Bei beiden Zusammensetzungen ist die Umwandlung von Mangan(III)- in Mangan(II,III)-oxid von Interesse. Eine Umwandlung von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid ist nur unter veränderten Sauerstoffpartialdruckbedingungen zu erwarten.

Die Verbindung $x=0,03$ zeigt eine beginnende Reduktion von Manganoxid bei 913 °C, verbunden mit einem Massenverlust von -3,2 % ($\Delta H_{\text{red}}=157$ J/g) (Tabelle 23). Damit läuft diese Reduktion ~30 °C unterhalb von reinem Manganoxid ab. Die Reoxidation erfolgt innerhalb von 58 min vollständig und ist damit 13 min schneller als die des Reinoxides (Manganoxid: $t_{\text{oxid}}=71,6$ min) (Tabelle 23). Da diese STA-Untersuchung keine isothermen Haltezeiten während der Reoxidation beinhalten, wird diese am Ende des Abkühlschrittes kurzzeitig unterbrochen und setzt sich im nachfolgenden Aufheisschritt bis zum Einsetzen der erneuten Reduktion fort (Abbildung 211, Abbildung 212). Aus Tabelle 23 kann entnommen werden, dass sich die Reoxidation aus einer Massenzunahme von 0,4 % während des Abkühlens und 2,6 % während des Aufheizens zusammensetzt.

Tabelle 23: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,27$ des Systems Kupferoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
3,3% Cu + 96,7% Mn	-3,2	913,3	157	6,1	0,4+2,6			58,0
26,7% Cu + 73,3% Mn	-1,0	965,5	12	3,5	0,3	931,5	-8,2	4,3

Für $x=0,27$ ($\Delta m_{\text{Red}}=-1,0$ %) ist eine deutliche Abnahme des Massenverlustes gegenüber $x=0,03$ ($\Delta m_{\text{Red}}=-3,2$ %) erkennbar. Die Reduktion setzt bei 965 °C ein und ist mit einer freiwerdenden

thermischen Energie von 12 J/g verbunden (Tabelle 23). Diese Enthalpiewerte sind aufgrund der großen Menge nicht reaktiver Spinell-Phase im Ausgangsmaterial entsprechend gering.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA können die zwei Phasen Mn_3O_4 und $CuMnO_2$ mittels XRD nachgewiesen werden (Abbildung 123). Die Bildung des Normalspinells Mn_3O_4 ist gemäß dem Phasendiagramm zu erwarten. Crednerit ($CuMnO_2$) hingegen sollte laut Phasendiagramm nicht vorliegen. Es kann entsprechend angenommen werden, dass es durch die veränderten Sauerstoffpartialdruckbedingungen während des Abkühlens unter Stickstoff zu einer Neubildung ($x=0,03$) bzw. verstärkten Bildung ($x=0,27$) von $CuMnO_2$ kommt. Dem zu Folge können für $x=0,03$ Kleinstmengen ($\sim 2\%$ $CuMnO_2$ + $\sim 98\%$ Mn_3O_4) und für $x=0,27$ ($\sim 35\%$ $CuMnO_2$ + $\sim 65\%$ Mn_3O_4) größere Mengen $CuMnO_2$ analysiert werden. Die Bildung der monoklinen Crednerit-Phase ($CuMnO_2$) (ICDD PDF-2; #01-083-0034) [22] setzt gemäß dem Phasendiagramm [44] im Zusammensetzungsbereich $0,26 < x < 0,52$ ab $\sim 1070\text{ °C}$ und für $0,54 < x < 0,89$ ab $\sim 1120\text{ °C}$ ein (Abbildung 121).

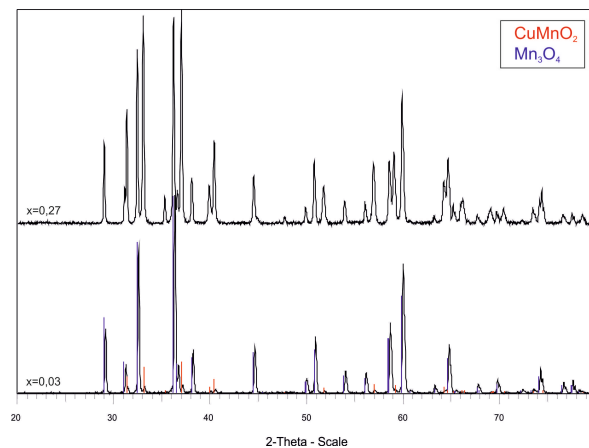


Abbildung 123: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzungen $x=0,03$ und $0,27$, $CuMnO_2$ (ICDD PDF-2; #01-083-0034) und Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Mikrostrukturell unterscheiden sich beide untersuchten Zusammensetzungen deutlich. Für $x=0,03$ entsteht ein poröser Sinterkörper aus 0,5 bis $3,0\text{ }\mu\text{m}$ großen Körnern, wohingegen das Pulver von $x=0,27$ eine deutlich höhere Versinterung mit Korngrößen zwischen etwa $0,5$ und $6,0\text{ }\mu\text{m}$ aufweist (Abbildung 124).

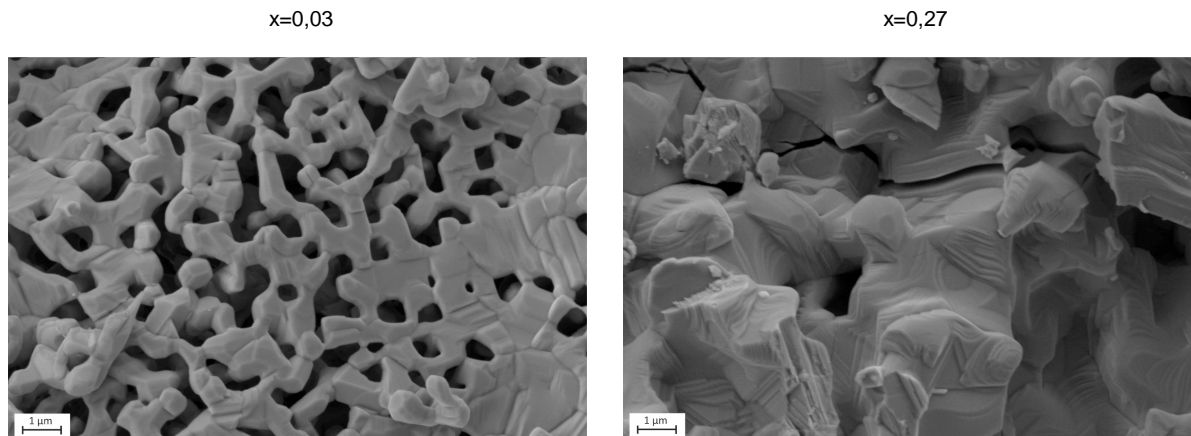


Abbildung 124: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,03$ und $x=0,27$ (Kupferoxid/Manganoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Die manganreiche Zusammensetzung $x=0,03$ könnte als thermochemisches Speicher material von Interesse sein, da diese eine schnellere Reoxidation als reines Manganoxid aufweist und dabei nur geringe Enthalpieeinbußen auftreten. Des Weiteren beginnt die Reduktion bereits bei 913 °C . Für mögliche Anwendungen sprechen die niedrigen Materialkosten und die niedrigen Reaktionstemperaturen, wobei relativ geringe Energieausbeuten und eine mäßig schnelle Reaktionskinetik in Kauf genommen werden müssten.

5.2.6.2 $0,33 < x < 0,36$ „Spinell“

In diesem Zusammensetzungsbereich wurden keine Materialien untersucht. Dies ist unter anderem auf die zu erwartenden geringen Enthalpiewerte zurückzuführen, sowie auf den nur sehr engen Zusammensetzungsbereich zwischen $0,33$ und $0,36$, in welchem einphasig Kupfer-Mangan-Spinell vorliegt. Redoxreaktionen sind bei Temperaturen ab $\sim 920\text{ °C}$ zu erwarten und spiegeln die Reaktion von Spinell („S“) in Spinell und Delafossit („S+D“) wieder.

5.2.6.3 $0,36 < x < 1,0$ „Spinell + CuO“

Dieser Zusammensetzungsbereich wurde für die folgende Auswertung in drei Teilbereiche untergliedert. Diese orientieren sich an den unterschiedlichen Phasengebieten oberhalb von $\sim 910\text{ °C}$. Als Ausgangsmaterial liegt jeweils ein Spinell und CuO vor (Abbildung 121).

5.2.6.3.1 $0,36 < x < 0,55$ „Spinell + Delafossit“ (ab 920 °C)

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Für die Zusammensetzung $x=0,5$ liegen ein Kupfer-Mangan-Spinell und CuO im Ausgangsmaterial vor (Abbildung 126). Mikrostrukturell zeigen sich $0,1$ bis $0,3\text{ µm}$ große Körner (Abbildung 125).

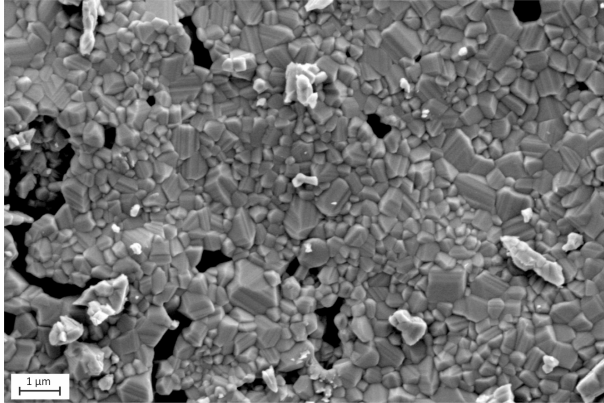


Abbildung 125: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials des Systems Kupferoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,5$.

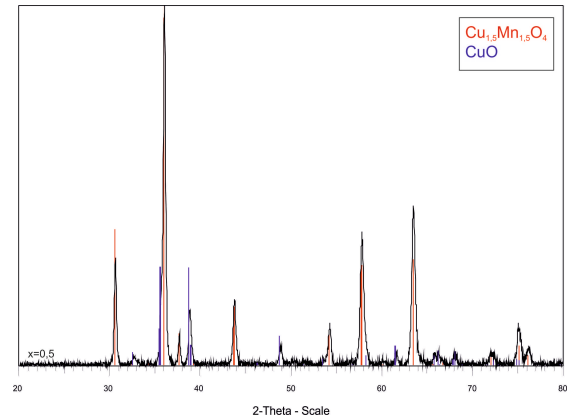


Abbildung 126: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials, mit der Zusammensetzung $x=0,5$, zeigt CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) und $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (ICDD PDF-2; #01-070-0260) [22].

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1050 °C

Für diesen Zusammensetzungsbereich zeigen sich laut Phasendiagramm nach Driessens et al. [44] (Abbildung 121) zwei aufeinanderfolgende Reaktionen. Zunächst wandeln CuO und ein Spinell („CuO+S“) bei ~ 910 °C in einen Spinell und $\text{Cu}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$ (Delafossit) („S+D“) um. Es folgt bei ~ 1020 °C die Umwandlung in einen Spinell und Crednerit CuMnO_2 [44].

Die STA-Untersuchungen zeigen im TG- und im DSC-Signal nur eine Reduktion bei 963 °C. Dabei werden -4,1 % Sauerstoff in 4,8 min abgegeben. Die dabei freigesetzte thermische Energie beträgt ~ 167 J/g. Die Oxidation startet bei 930 °C und erfolgt in 5,5 min (Tabelle 24). Sowohl Reduktion als auch Oxidation erscheinen nach dem Erreichen der maximalen Temperatur bei 1100 °C nicht vollständig (Abbildung 216). Durch das abschließende Abkühlen des Pulvers unter Stickstoff kann ein zusätzlicher Massenverlust beobachtet werden (Abbildung 215). Es kann, wie bereits für das System Kupferoxid/Cobaltoxid erläutert, von einer zusätzlichen Reduktion des noch vorhandenen Kupfer(II)-oxids in Kupfer(I)-oxid resultierend aus den veränderten Sauerstoffpartialdruckbedingungen ausgegangen werden.

Tabelle 24: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,5$ des Systems Kupferoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
50% Cu + 50% Mn	-4,1	963,0	167	4,8	4,3	930,3	-121	5,5

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach dem thermischen Zyklisieren in der STA liegt CuMnO_2 , Cu_2O und CuO vor (Abbildung 128). Im Rasterelektronenmikroskop konnte ein stark versinterter Pulver beobachtet werden (Abbildung 127),

dessen Korngröße optisch nur schwer analysiert werden kann. Eine durchschnittliche Korngröße von $\sim 0,5 \mu\text{m}$ wurde über die Scherrer-Formel bestimmt.

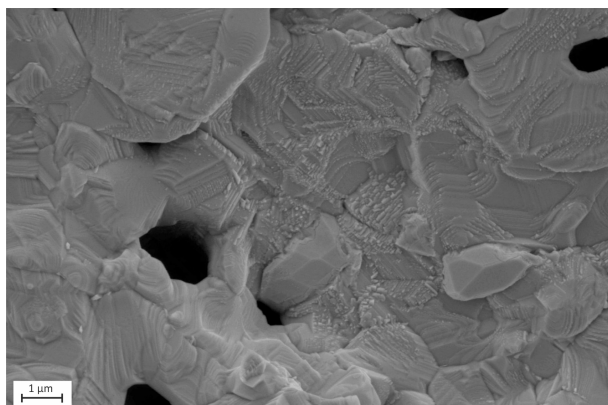


Abbildung 127: REM-Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,5$ (Kupferoxid/Manganoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

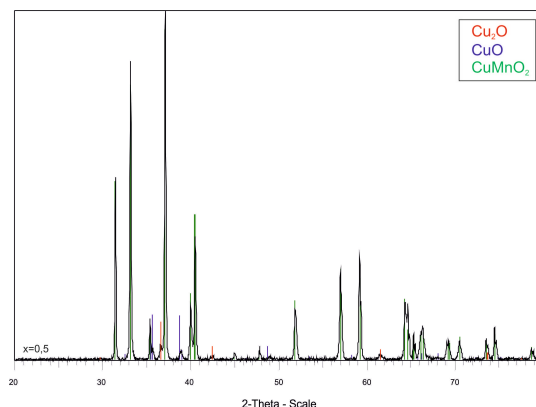


Abbildung 128: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzung $x=0,5$, CuMnO_2 (ICDD PDF-2; #01-083-0034), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Fazit

Die untersuchte Zusammensetzung $x=0,5$ ist aufgrund der reversiblen Reaktion ein zur thermochemischen Speicherung geeignetes Material. Das binäre System zeigt in diesem Bereich des Phasendiagramms eine deutlich beschleunigte Reaktionskinetik gegenüber reinem Manganoxid. Des Weiteren ist der Abstand zwischen den beobachteten Reaktionstemperaturen und der Schmelztemperatur von Kupferoxid ausreichend groß, um ein Aufschmelzen des Materials zu vermeiden. Trotz moderater Enthalpiewerte könnte sich dieses gesundheitlich unbedenkliche, günstige Material gut zur Speicherung von thermischer Energie eignen.

5.2.6.3.2 $0,55 < x < 0,61$ „Delafossit“ (ab $920\text{-}1060 \text{ }^\circ\text{C}$)

In diesem Zusammensetzungsbereich wurde kein Material untersucht. Es kann angenommen werden, dass die zuvor beschriebene Zusammensetzung $x=0,5$, die für diesen Bereich anzunehmenden Reaktionen in ähnlicher Form widerspiegelt.

5.2.6.3.3 $0,61 < x < 1,0$ „Delafossit + CuO “ (ab $920 \text{ }^\circ\text{C}$)

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials ($800 \text{ }^\circ\text{C}$)

Als Ausgangsmaterial liegt ein zweiphasiges Material aus CuO und einer Spinell-Struktur vor (Abbildung 279). Zum Beschreiben der Spinell-Struktur wurde innerhalb der Diffraktogramme die Verbindung $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (ICDD PDF-2; #01-070-0260) angenommen. Mikrostrukturell weist das Pulver Korngrößen von durchschnittlich $\sim 0,1 \mu\text{m}$ auf (Abbildung 263).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1050 °C

Laut Phasendiagramm (Abbildung 121) können im Zusammensetzungsbereich $0,64 < x < 1,0$ zwei Reaktionen erwartet werden. Zunächst erfolgt die Umwandlung von CuO und Spinell zur Delafossit-Phase „D“ plus CuO. Die Delafossit-Phase „D“ wird nach Driessens et al. [44] als $\text{Cu}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}$ beschrieben. Im Anschluss reagieren „D+CuO“ zu „D+Cu₂O“ (~1030 °C). Ab ~1060 °C schmilzt laut Phasendiagramm Cu₂O und liegt neben der Delafossit-Phase vor.

Tabelle 25: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die erste Redoxreaktion („CuO+S“ zu „D+CuO“) der Zusammensetzung $x=0,87$ des Systems Kupferoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
86,7% Cu + 13,3% Mn	-1,2	967,5	48	4,0	0,7	809,1	-97	26,2

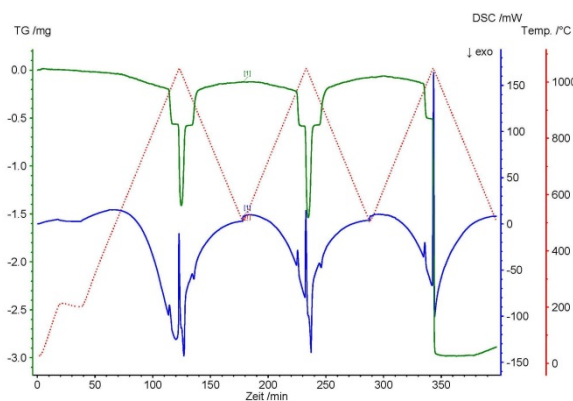


Abbildung 129: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Manganoxid $x=0,87$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

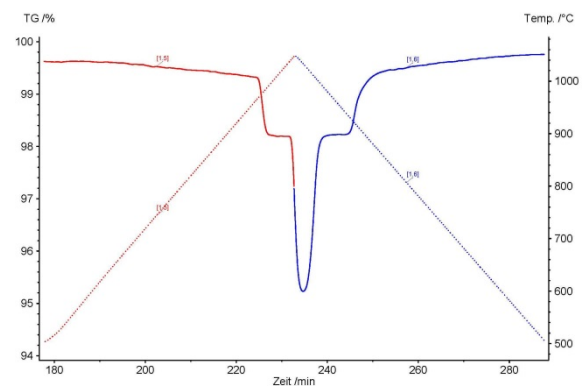


Abbildung 130: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,87$ (Kupferoxid/Manganoxid).

Beide beschriebenen Redoxreaktionen werden innerhalb der STA-Messungen sichtbar (Abbildung 129). Während der ersten Reduktionsreaktion wird ein Massenverlust von -1,2 % detektiert. Dieser setzt bei 967,5 °C ein und dauert 4,0 min. Die gemessene Reaktionsenthalpie für die erste Reaktion („S+CuO“ zu „D+CuO“) liegt bei 48 J/g für die Reduktion. Bei der zweiten Reaktion wandelt CuO zu Cu₂O um. Die gleichzeitig vorliegende Delafossit-Phase unterliegt keinem Phasenwechsel. Diese zweite Redoxreaktion läuft, wie in Abbildung 129 und Abbildung 130 dargestellt, nicht vollständig ab. Für eine vollständige Reaktion wäre eine Isotherme bei 1050 °C notwendig.

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Der Phasenbestand zeigt eine erhebliche Menge Cu₂O resultierend aus dem zusätzlichen Massenverlust während des Abkühlens unter Stickstoff. Zusätzlich liegen CuMnO₂ und CuO vor (Abbildung 280). Die Korngrößen des Pulvers liegen zwischen 0,6 und 2,0 µm (Abbildung 264).

Fazit

Die Zusammensetzung $x=0,87$ des Zusammensetzungsbereiches $0,64 < x < 1,0$ zeigt eine reversible Reaktion, welche sich prinzipiell zur thermochemischen Energiespeicherung eignen würde. Jedoch liegt, wie auch für andere binäre kupferoxidhaltige Systeme, das Hindernis im Schmelzpunkt von Kupferoxid bei ~ 1077 °C. Zusätzlich ist die nutzbare Energie der zusätzlich ablaufenden Redoxreaktion mit ~ 48 J/g als deutlich zu gering einzuschätzen.

5.2.6.4 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Kupferoxid/Manganoxid

Das binäre System Kupferoxid/Manganoxid liefert in allen betrachteten Zusammensetzungsbereichen Materialien, die reversible Reaktionen zeigen. In Hinblick auf ein verhältnismäßig preiswertes und gesundheitlich unbedenkliches System, erscheint das gesamte System interessant für die thermochemische Energiespeicherung. Die Zusammensetzung $x=0,5$ ist von besonderem Interesse. Diese zeigt eine deutliche Verbesserung der Reaktionskinetik und verhältnismäßig geringe Enthalpieeinbußen gegenüber dem reinen Manganoxid. Des Weiteren kann die beginnende Schmelzbildung laut Phasendiagramm (Abbildung 121 [44]) auf etwa 1150 °C erhöht werden.

5.2.7 Aluminiumoxid/Manganoxid

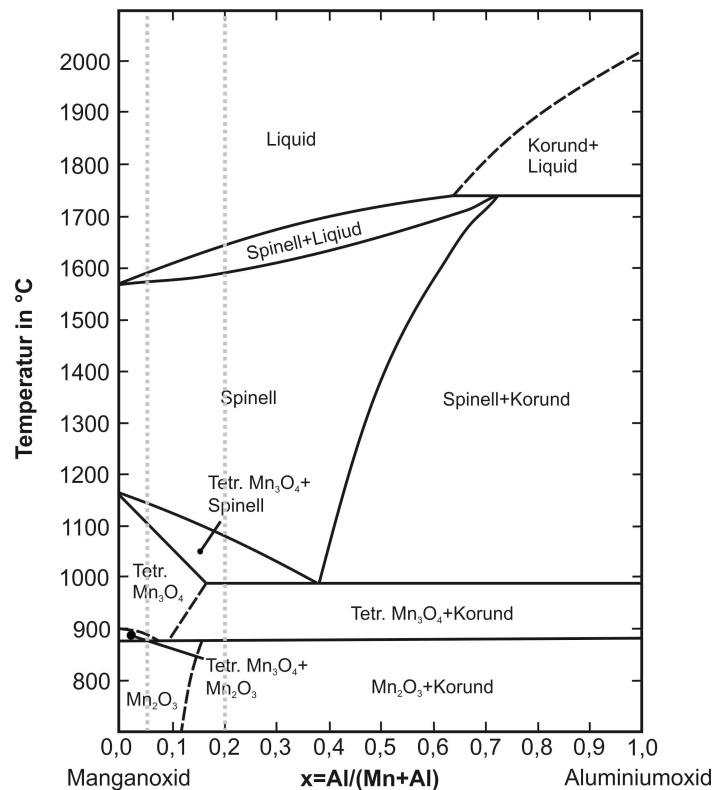


Abbildung 131: Das Phasendiagramm des Systems Manganoxid/Aluminiumoxid bei $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ für den Temperaturbereich von 700 bis 2100 °C wurde durch Ranganathan [45] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $\text{Al}/(\text{Mn} + \text{Al})$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen.

Auch das Phasendiagramm des binären Systems Manganoxid/Aluminiumoxid nach Ranganathan [45] (Abbildung 131) erscheint hinsichtlich der Speicheranwendung vielversprechend. Es kann angenommen werden, dass die Umwandlung von Mn_2O_3 in Mn_3O_4 durch den Einbau von Al-Kationen auf Temperaturen um $881 \pm 5 \text{ °C}$ abgesenkt wird. Dies wäre gegenüber reinem Manganoxid eine Absenkung der Umwandlungstemperatur um $\sim 15 \text{ °C}$ nach Barin et al. [19], $\sim 35 \text{ °C}$ nach Fetisov et al. [30] und $\sim 35 \text{ °C}$ nach Meyer und Rötgers [29]. Des Weiteren zeigt es [45], dass die Umwandlung von tetragonalem $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ in kubisches $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ für $x > 0,17$ statt bei $1134\text{-}1199 \text{ °C}$ [32, 33] bereits bei $990 \pm 5 \text{ °C}$ einsetzt. Die damit verbundene thermische Energie könnte zusätzlich zur Speicherung genutzt werden.

5.2.7.1 $0,0 < x < 0,1$ „ Mn_2O_3 “**Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)**

Die untersuchte Zusammensetzung $x=0,05$ setzt sich zu großen Teilen aus Mn_2O_3 (Hämatit), sowie kleinen Mengen Mn_3O_4 (Magnetit) und Al_2O_3 (Korund) zusammen (Abbildung 133). Einzelne Körner sind im REM nur schwer zu erkennen (Abbildung 132). Daher wird die Scherrer-Formel angewendet, welche eine durchschnittliche Korngröße von $\sim 0,06 \mu m$ liefert.

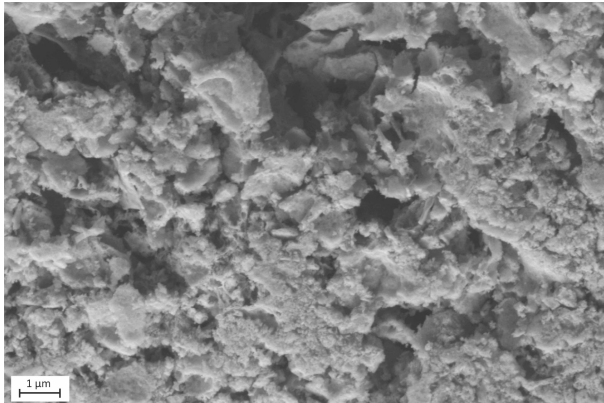


Abbildung 132: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,05$.

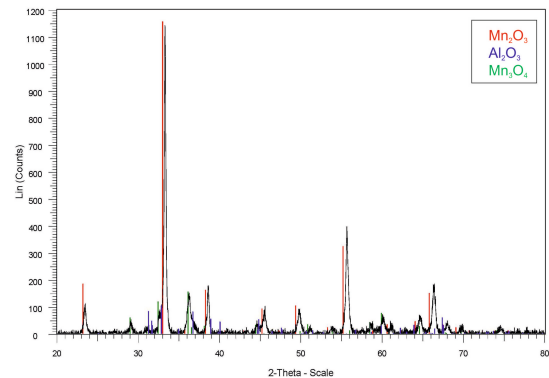


Abbildung 133: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials, mit der Zusammensetzung $x=0,05$, zeigt Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442), Al_2O_3 (ICDD PDF-2; #01-086-1410) und Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 650 und 1150 °C

Die untersuchte Zusammensetzung $x=0,05$ reduziert unter den dynamischen Messbedingungen in der STA einmalig während des ersten Aufheizsegments (Abbildung 134). Dabei wird bei $943,5 \text{ °C}$ ein Enthalpiewert von 69 J/g beobachtet (Tabelle 26). Der Massenverlust für die einmalige Reduktion beträgt $2,5 \%$. Während des Abkühlens des Materials kommt es nicht zu einer Reoxidation. Mit Hilfe von Ofenexperimenten konnte festgestellt werden, dass eine beinahe vollständige Reoxidation bei 800 °C etwa 50 h benötigt.

Tabelle 26: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,05$ des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
5% Al + 95% Mn	-2,5	943,5	68	5,5				

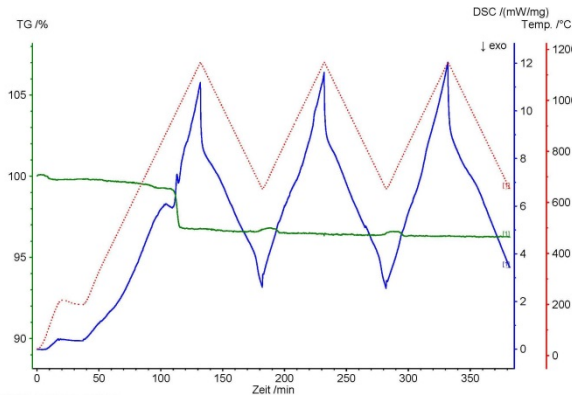


Abbildung 134: STA-Untersuchung von Aluminiumoxid/Manganoxid $x=0,05$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

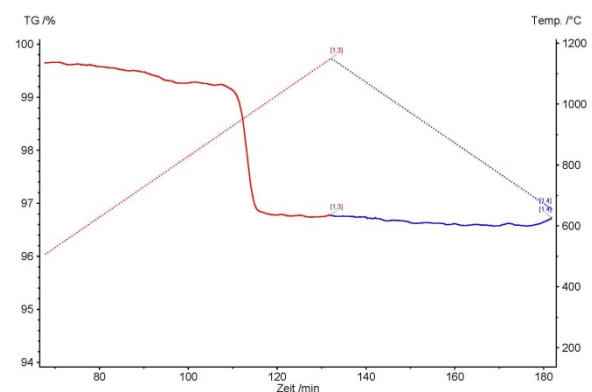


Abbildung 135: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,05$ (Aluminiumoxid/Manganoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach der Untersuchung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff, liegt eine dem tetragonalen $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ähnliche Substanz vor. Die Gitterkonstante a verschiebt sich dabei nur geringfügig von $5,765 \text{ \AA}$ auf $5,787 \text{ \AA}$ (Fehler: $\pm 0,0015 \text{ \AA}$). Für c hingegen ist eine deutlich stärkere Anpassung des Gitterparameters von $9,442 \text{ \AA}$ auf $8,992 \text{ \AA}$ (Fehler: $\pm 0,0015 \text{ \AA}$) notwendig (Abbildung 281). Da im DSC- und im TG-Signal keine Hinweise auf eine zusätzliche Reaktion des Manganoxids vorliegen und sich nach 2 h Oxidation unter Luft wieder $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ mit den typischen Gitterkonstanten $a=5,765 \text{ \AA}$, $c=9,442 \text{ \AA}$ (Fehler: $\pm 0,0015 \text{ \AA}$) bildet, kann geschlossen werden, dass während des Abkühlens unter Stickstoff eine Mn_3O_4 -Phase mit einer verzerrten Kristallstruktur entsteht.

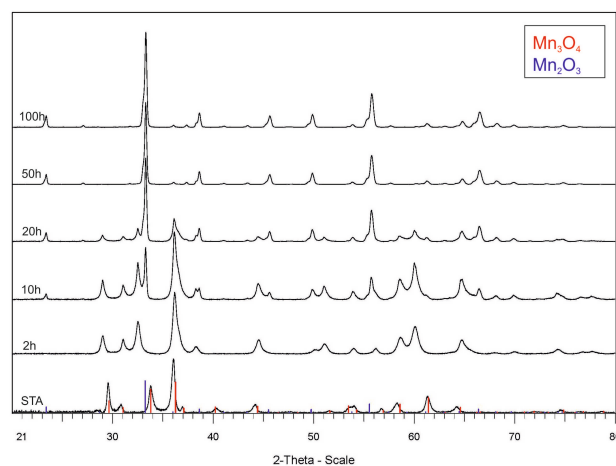


Abbildung 136: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,05$ (Aluminiumoxid/Manganoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 2, 10, 20, 50 und 100 h [22].

Da während der thermischen Zyklierung in der STA keine Reoxidation beobachtet werden konnte, wurde diese in einem Kammerofen mit unterschiedlich langen Haltezeiten nachgestellt. Dafür wurde das Material zunächst auf 1100 °C erhitzt (Reduktion) und im Anschluss auf 800 °C abgekühlt. Dem

nachgeschaltet wurden Haltezeiten von 2 h, 10 h, 20 h, 50 h und 100 h Länge. Es zeigt sich, dass nach 50 h ein nahezu vollständiger Umsatz von Mn_3O_4 zu Mn_2O_3 stattgefunden hat (Abbildung 135).

Die Korngröße des Materials liegt bei etwa 0,3 bis 2,0 μm (Abbildung 265).

Fazit

Aufgrund der langen Reoxidationsdauer (~ 50 h) kommt diese manganreiche Zusammensetzung des Systems Manganoxid/Aluminiumoxid für die thermochemische Energiespeicherung nicht in Frage.

5.2.7.2 $0,1 < x < 1,0$ „ Mn_2O_3 + Korund“

Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)

Die zweite in diesem System untersuchte Zusammensetzung entspricht dem Kationenverhältnis $\text{Mn}/\text{Al}=80/20$. Das Ausgangsmaterial besteht aus Mn_2O_3 (Hämatit) und Al_2O_3 (Korund) (Abbildung 138). Mikrostrukturell können keine Körner erkannt werden (Abbildung 137), daher wird die Scherrer-Formel angewendet, welche ein durchschnittliche Korngröße von ~0,06 μm ergibt.

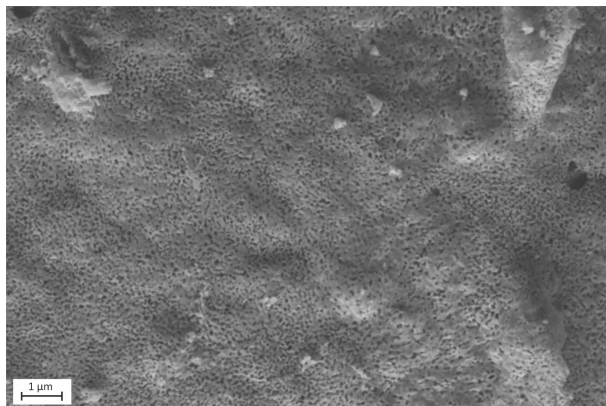


Abbildung 137: REM-Aufnahme des pulverförmigen Ausgangsmaterials des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,2$.

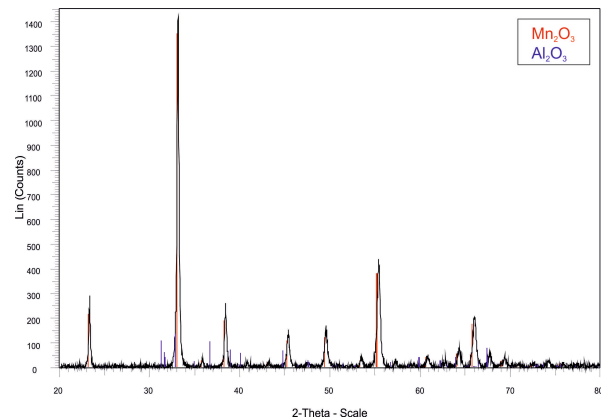


Abbildung 138: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials, mit der Zusammensetzung $x=0,2$, zeigt Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442) und Al_2O_3 (ICDD PDF-2; #01-086-1410) [22].

Thermochemische Zyklierung zwischen 650 und 1150 °C

Die Zusammensetzung $x=0,2$ wurde in der STA zwischen 650 und 1150 °C zyklert (Abbildung 139). Wie auch bei der im vorangegangenen Kapitel betrachteten Zusammensetzung $x=0,05$, tritt auch in diesem Fall nur eine einmalige Reduktion unter den dynamischen Messbedingungen auf. Es erfolgt keine Reoxidation während der Abkühlphase. Die einmalige Reduktion erfolgt bei ~974 °C, wobei ein Massenverlust von -3,4 % beobachtet werden kann. Dieser ist verbunden mit einer Enthalpie von ~291 J/g (Tabelle 27).

Tabelle 27: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,2$ des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
20% Al + 80% Mn	-3,4	973,8	291	5,3				

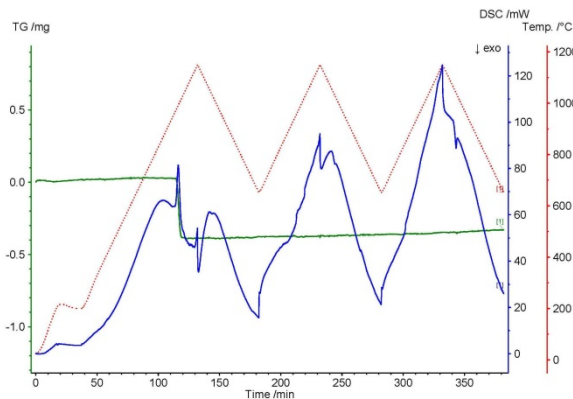


Abbildung 139: STA-Untersuchung von Aluminiumoxid/Manganoxid $x=0,2$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

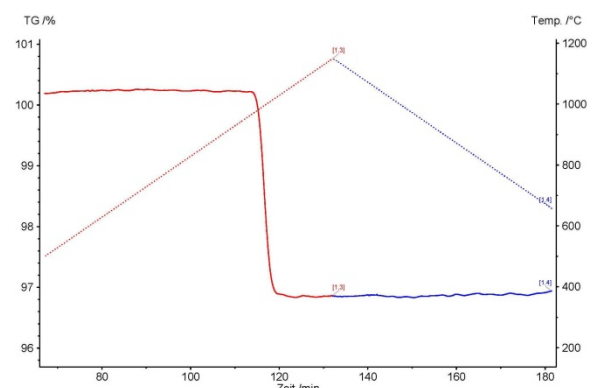


Abbildung 140: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,2$ (Aluminiumoxid/Manganoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Nach dem Abkühlen unter Stickstoff liegt reines Mn_3O_4 vor. Die Gitterkonstante a unterliegt keiner Veränderung gegenüber α - Mn_3O_4 (5,765 Å) und die c -Gitterkonstante muss geringfügig von 9,442 Å auf 9,400 Å (Fehler: $\pm 0,0015$ Å) angepasst werden.

Auch für die Zusammensetzung $x=0,2$ wurde die Reoxidation im Kammerofen nachgestellt. Bereits nach 2 h ist eine teilweise Reoxidation des Pulvers erkennbar. Nach 10 h erscheint das Material als fast vollständig reoxidiert (Rietveld-Verfeinerung: Mn_2O_3 : ~95 % + Mn_3O_4 : ~5 %) (Abbildung 141).

Die Mikrostruktur des Materials des metastabilen Hochtemperaturzustandes erscheint deutlich grobkörniger als, für die Zusammensetzung $x=0,05$. Die Korngröße liegt etwa zwischen 0,5 und ~3,0 μm (Abbildung 266).

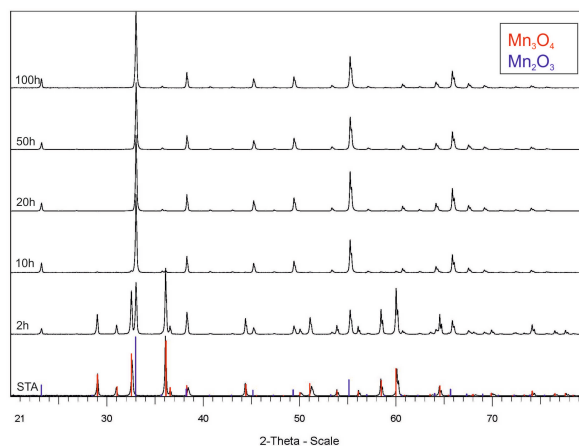


Abbildung 141: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,2$ (Aluminiumoxid/Manganoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 2, 10, 20, 50 und 100 h [22].

Fazit

Aufgrund der langsamen Reoxidationskinetik (~ 10 h) erscheint die Eignung als thermochemisches Speichermaterial fraglich. Da jedoch immerhin eine reversible Redoxreaktion nachgewiesen werden konnte und das Material als gesundheitlich unbedenklich und kostengünstig gilt, wären weiterführende Untersuchungen sinnvoll.

5.2.7.3 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Aluminiumoxid/Manganoxid

Beide untersuchten Zusammensetzungen zeigen verhältnismäßig lange Oxidationszeiten. Dies ist für die thermochemische Energiespeicherung von Nachteil. Da jedoch beide Zusammensetzungen reversible Reaktionen zeigen, eignen sie sich prinzipiell als Speichermaterial. Beim Vergleich von $x=0,05$ und $x=0,2$, erscheint die aluminiumreichere Zusammensetzung ($x=0,2$) besser geeignet. Das System sollte weiter untersucht werden, wobei sich die Reaktionskinetik ähnlich wie in den binären Systemen Kupferoxid/Manganoxid oder auch Manganoxid/Eisenoxid (schneller als gegenüber reinem Manganoxid) möglicherweise durch die Zugabe eines weiteren Kations positiv beeinflusst werden kann.

5.2.8 Manganoxid/Eisenoxid

Das Phasendiagramm nach Crum et al. [46] (Abbildung 142) erscheint hinsichtlich der Absenkung der Gleichgewichtstemperaturen gegenüber reinem Eisenoxid interessant. Auch eine Beschleunigung der Reaktionskinetik für die Reoxidation eines manganreichen Mangan-Eisen-Mischoxides wäre, ähnlich wie im Kupferoxid/Manganoxid System, denkbar. Daher wird dieses binäre System hinsichtlich seiner Eignung als thermochemisches Speichermaterial untersucht.

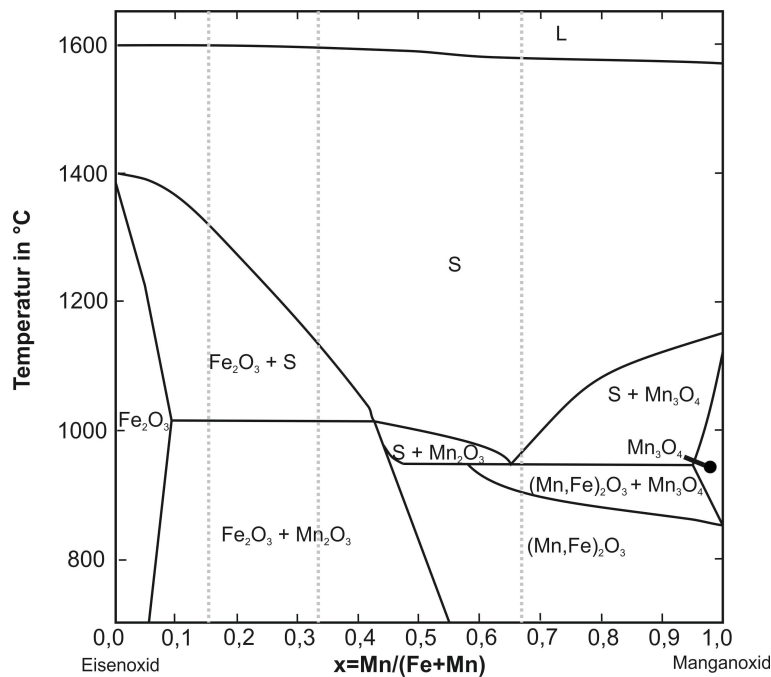


Abbildung 142: Das Phasendiagramm des Systems Manganoxid/Eisenoxid bei $p_{O_2}=0,21$ atm für den Temperaturbereich von 700 bis 1650 °C wurde durch Crum et al. [46] beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Zusammensetzungswerte x werden mit Hilfe des Kationenverhältnisses $Mn/(Fe+Mn)$ beschrieben. Die grau gepunkteten Linien markieren die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen. (Fe_2O_3 -Hämatit, Mn_2O_3 -Bixbyit, S-Spinel, Mn_3O_4 -Magnetit, L-Liquid)

5.2.8.1 $0,0 < x < 0,05$ „ Fe_2O_3 “

In diesem Zusammensetzungsbereich wurden keine Materialien untersucht, da gemäß dem Phasendiagramm [46] (Abbildung 142) davon ausgegangen werden kann, dass keine der Zusammensetzungen bei Temperaturen < 1200 °C reagieren würde. Dieser Zusammensetzungsbereich erscheint allenfalls interessant für Anwendungen die auf Reaktionstemperaturen zwischen 1200 und 1400 °C ausgelegt sind.

5.2.8.2 $0,05 < x < 0,54$ „ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ “**Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials (800 °C)**

Als Ausgangsmaterialien der Zusammensetzungen $x=0,17$ und $x=0,33$ liegen Fe_2O_3 (Hämatit) und Mn_2O_3 (Bixbyit) vor (Abbildung 282). Die Menge an Mn_2O_3 steigt mit zunehmenden x -Werten ($0,05 < x < 0,54$) und der Anteil an Fe_2O_3 nimmt in entsprechendem Maß ab. Eine Bestimmung der Mengenverhältnisse mittels Rietveldanalyse wäre jedoch fragwürdig, da sich die Reflexe beider vorliegender Phasen beinahe vollständig überlagern. Die Korngrößen der Ausgangsmaterialien liegen etwa zwischen $0,05$ und $0,6 \mu\text{m}$ (Abbildung 267, Abbildung 268).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und 1100 bzw. 1300 °C

Die eisenreichere Zusammensetzung $x=0,17$ zeigt während der Zyklisierung in der STA (bis 1300 °C) zwei Massenverluste. Der erste Massenverlust tritt ausschließlich während des ersten Aufheizsegmentes bei $1067,2 \text{ °C}$ auf und beträgt $-1,0 \%$. Es werden 62 J/g thermische Energie frei. Es folgt ein zweiter reversibler Massenverlust von $-1,8 \%$ in $24,9 \text{ min}$ (Reduktion), welcher in Tabelle 28 dargestellt wird. Anhand des TG-Signals kann eine Onset-Temperatur von $\sim 1045 \text{ °C}$ angenommen werden. Die Reoxidationszeit des zweiten Massenverlustes beträgt $\sim 30 \text{ min}$ und setzt laut TG-Signal bei $\sim 1295 \text{ °C}$ ein. Aufgrund der langsamen Reaktionskinetik ist es nicht möglich, anhand des DSC-Signals einen Enthalpiewert für die Reduktion und die Reoxidation zu bestimmen (Abbildung 217, Abbildung 218).

Tabelle 28: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,17$ und $x=0,33$ des Systems Manganoxid/Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
16,7% Mn + 83,3% Fe	-1,8			24,9	1,9			30,0
33,3% Mn + 67,67% Fe	-2,8	1052,7	188	5,4	2,8	942,1	-85	5,8

Für $x=0,33$ liegt eine vollständig reversible Reaktion vor. Die Reduktion beginnt bei $1052,7 \text{ °C}$ und läuft in $5,4 \text{ min}$ ab. Bei der Reaktion kommt es zu einer Massenänderung von $2,8 \%$. Die bei der Reduktion freiwerdende thermische Energie beläuft sich auf 188 J/g . Die Reoxidation beginnt bei $942,1 \text{ °C}$ und läuft ähnlich schnell ab wie die Reduktion (Tabelle 28). Bei Betrachtung der Onset-Temperaturen wird deutlich, dass für eine Reoxidation das Material der Zusammensetzung $x=0,33$ deutlich unterkühlt werden muss (Abbildung 219, Abbildung 220).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Die thermisch zyklisierten Materialien unterscheiden sich deutlich in ihrer Mikrostruktur. Für die Zusammensetzung $x=0,17$ liegt ein stark versintertes Pulver mit Korngrößen von $3,0$ bis $>10,0 \mu\text{m}$

vor. Das Pulver der Zusammensetzung $x=0,33$ hingegen wirkt weniger kompakt und weist Körner bis $5,0\ \mu\text{m}$ Größe auf (Abbildung 143). Die deutlichen Unterschiede in der Korngröße werden in erster Linie auf die gewählten maximalen Temperaturen während der STA-Experimente zurückgeführt. Diese lagen für $x=0,17$ bei $1300\ \text{°C}$ und für $x=0,33$ bei $1100\ \text{°C}$.

Es liegen nach dem Abkühlen unter Stickstoff Fe_2O_3 und MnFe_2O_4 vor (Abbildung 283).

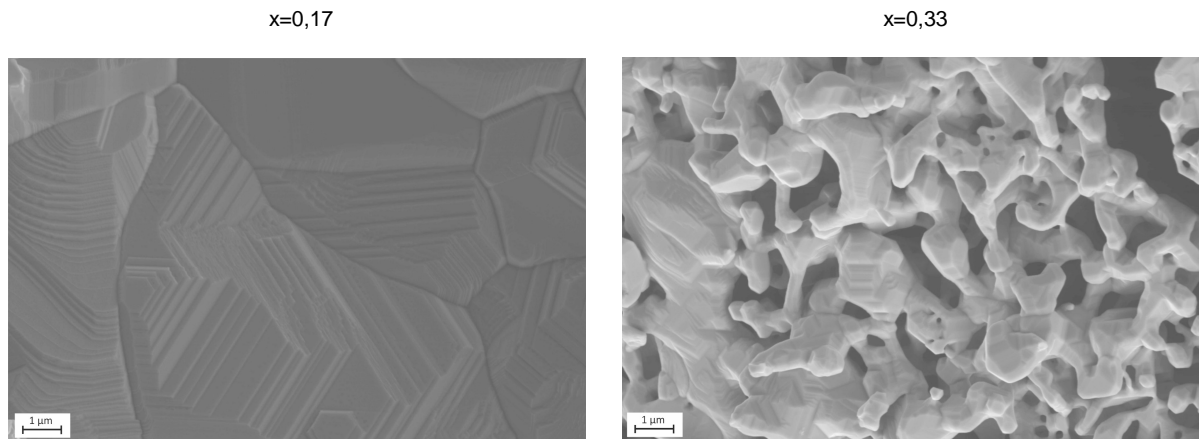


Abbildung 143: REM-Aufnahme der Zusammensetzungen $x=0,17$ und $x=0,33$ (Manganoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Fazit

Als thermochemisches Speichermaterial erscheint die manganreichere Zusammensetzung $x=0,33$ innerhalb dieses Zusammensetzungsbereich interessanter. Es ist möglich, mit einem kostengünstigen, nicht gesundheitsschädlichen Material, Enthalpien im Bereich $200\ \text{J/g}$ bei $1052,7\ \text{°C}$ zu erreichen. Es wäre laut Phasendiagramm möglich, zusätzlich die Enthalpie der zweiten im Phasendiagramm [46] dargestellten Redoxreaktion zwischen etwa 1050 und $1150\ \text{°C}$ zu nutzen, sofern dies durch den vorgegebenen Temperaturbereich einer möglichen Anwendung zulässig wäre.

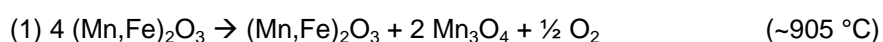
5.2.8.3 $0,54 < x < 1,0$ „ Mn_2O_3 “

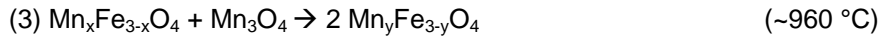
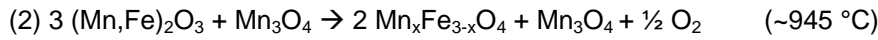
Mikrostruktur und Phasenbestand des Ausgangsmaterials ($800\ \text{°C}$)

Als Ausgangsphase der Zusammensetzung $x=0,67$ können Mn_2O_3 (Bixbyit) und Fe_2O_3 (Hämatit) identifiziert werden (Abbildung 284). Innerhalb des Phasendiagramms [46] wird der Phasenbestand in diesem Bereich als $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ beschrieben (Abbildung 142). Mikrostrukturell weist das Pulver Körner bis $0,2\ \mu\text{m}$ Größe auf (Abbildung 269).

Thermochemische Zyklisierung zwischen 500 und $1100\ \text{°C}$

Laut Phasendiagramm [46] durchläuft die untersuchte Zusammensetzung mehrere Reaktionen, welche temperaturabhängig dicht hintereinander folgen (Abbildung 142).





Diese Reaktionen werden in einem einzigen DSC-Peak bei $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Reduktion beschrieben (Abbildung 144). Bei dieser werden $-3,4 \%$ Sauerstoff in $7,0 \text{ min}$ abgegeben und 232 J/g thermische Energie freigesetzt. Die Reoxidation erfolgt in $8,7 \text{ min}$ bei $895,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabelle 28).

Tabelle 29: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzung $x=0,67$ des Systems Manganoxid/Eisenoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm in %	T in $^\circ\text{C}$	ΔH in J/g	t in min	Δm in %	T in $^\circ\text{C}$	ΔH in J/g	t in min
66,7% Mn + 33,3% Fe	-3,4	999,2	233	7,0	3,3	895,2	-162	8,7

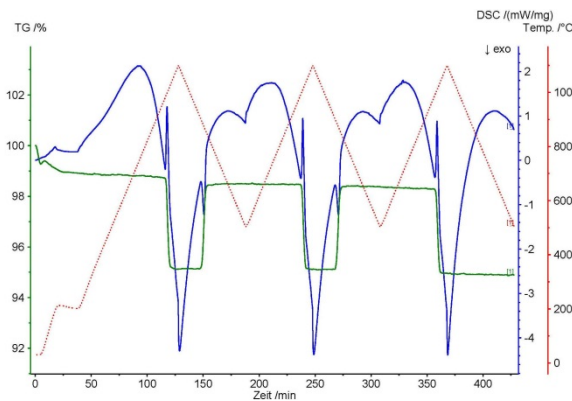


Abbildung 144: STA-Untersuchung von Manganoxid/Eisenoxid $x=0,67$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

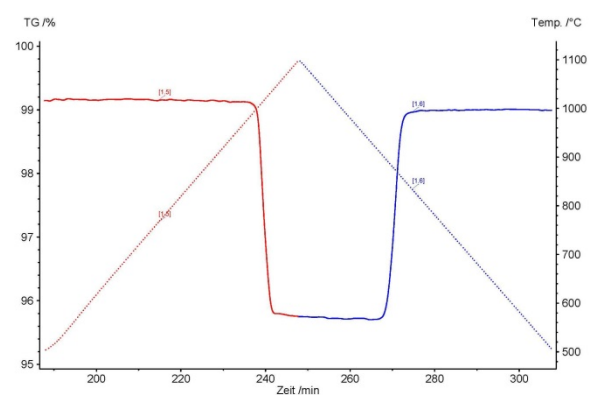


Abbildung 145: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in $^\circ\text{C}$) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,67$ (Manganoxid/Eisenoxid).

Mikrostruktur und Phasenbestand der reduzierten Probe

Der unter Raumtemperatur metastabile Spinell kann als tetragonal verzerrtes Mn_3O_4 beschrieben werden, dessen Gitterkonstanten sich gegenüber einem typischen $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ($a=5,765 \text{ \AA}$, $c=9442 \text{ \AA}$) zu $a=5,8583 \text{ \AA}$ und $c=8,8962 \text{ \AA}$ (Fehler: $\pm 0,0015 \text{ \AA}$) (Abbildung 147) verschieben. Die deutliche Verschiebung der Gitterkonstanten kann vermutlich auf den Einbau von etwa 33% Fe zurückgeführt werden.

Mikrostrukturell reicht die Korngröße von $0,8$ bis $>5,0 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 146).

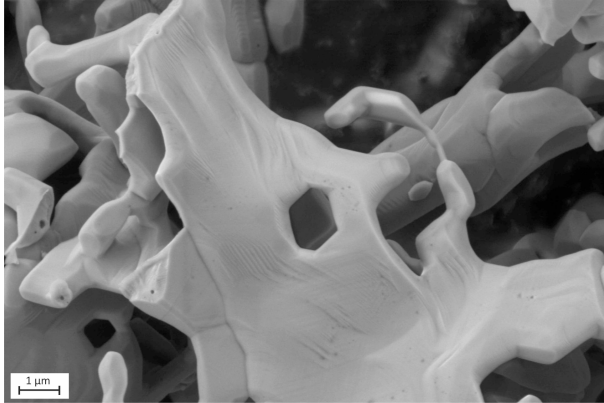


Abbildung 146: REM-Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,67$ (Manganoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

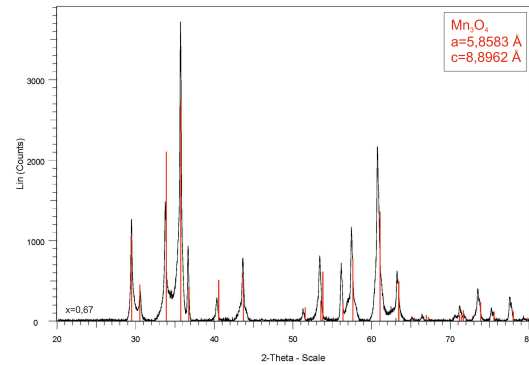


Abbildung 147: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzung $x=0,67$, Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) mit angepassten Gitterkonstanten [22].

Fazit

Die Zusammensetzung $x=0,67$ zeigt eine reversible Reaktion und ist daher als thermochemisches Speichermaterial geeignet. Es zeigen sich gegenüber reinem Manganoxid ähnliche Enthalpien mit einer deutlich beschleunigten Reaktionskinetik für die Reoxidation. Trotz leicht erhöhter Umwandlungstemperaturen, im Vergleich zu Mn_2O_3 , erscheint diese Zusammensetzung, auch wegen ihrer geringen Kosten und der gesundheitlichen Unbedenklichkeit, sehr interessant für die Speicheranwendung.

5.2.8.4 Fazit zu den getesteten Zusammensetzungen des Systems Manganoxid/Eisenoxid

Insgesamt konnten in diesem binären System zwei der drei getesteten Zusammensetzungen als brauchbar für die Speicheranwendung gewertet werden. Dabei handelt es sich um die Zusammensetzungen $x=0,33$ und $x=0,67$. Beide zeigen eine verbesserte Reaktionskinetik gegenüber den beiden Reinoxiden Eisenoxid und Manganoxid, allerdings sind die Reaktionsenthalpien nur moderat.

Für die eisenreiche Zusammensetzung ($x=0,33$) erscheinen Enthalpien um 188 J/g verhältnismäßig gering, im Vergleich zu $\sim 561 \text{ J/g}$ (Literaturwert [18]) für reines Eisenoxid. Dennoch könnte dieses Material in Hinblick auf die verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperaturen ($x=0,33$: $T_{\text{red}}=1052,7 \text{ °C}$; Eisenoxid: $T_{\text{red}}=1392,2 \text{ °C}$) und die geringen Materialkosten von Interesse sein. Für $x=0,67$ hingegen sind keine merklichen Enthalpieeinbußen gegenüber reinem Manganoxid festzustellen. In Anbetracht der geringen Materialkosten, der gesundheitlichen Unbedenklichkeit des Materials und der relativ niedrigen Reaktionstemperaturen, sind Materialien dieses binären Systems als relevant für Speicheranwendungen einzuschätzen.

Für genauere Aussagen zu weiteren speicherrelevanten Zusammensetzungen und zur Langzeitzyklenstabilität sollten weitere Untersuchungen in diesem System durchgeführt werden.

5.3 Vergleich der Systeme Cobaltoxid/Eisenoxid, Cobaltoxid/Kupferoxid, Kupferoxid/Manganoxid, Manganoxid/Eisenoxid mit den jeweiligen Reinoxiden

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurden die folgenden binären Systeme untersucht: Cobaltoxid/Eisenoxid, Cobaltoxid/Manganoxid, Kupferoxid/Cobaltoxid, Kupferoxid/Chromoxid, Eisenoxid/Kupferoxid, Kupferoxid/Manganoxid, Aluminiumoxid/Manganoxid und Manganoxid/Eisenoxid. Innerhalb der einzelnen Systeme wurden verschiedene Zusammensetzungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als thermochemisches Speichermaterial analysiert (Tabelle 30). Die meisten dieser untersuchten Materialien zeigten im Rahmen der durchgeführten Versuche in der STA reversible Gas/Feststoff-Reaktionen. Dies spricht prinzipiell für die Eignung des Materials zur thermochemischen Energiespeicherung. Abgesehen von der Reversibilität einer Reaktion, sind jedoch auch Faktoren wie Energieumsatz, schnelle Reaktionskinetik und Langzeitzyklenbeständigkeit von Interesse. Besonders stark abhängig von der gewünschten Anwendung ist die Reaktionstemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit sollte diese möglichst im Bereich von maximal 1000 bis 1100 °C liegen. Unter Beachtung dieser Faktoren sind nur wenige der oben genannten Systeme für die Speicheranwendung geeignet. Bei diesen Systemen handelt es sich um Cobaltoxid/Eisenoxid, Cobaltoxid/Kupferoxid, Kupferoxid/Manganoxid und Manganoxid/Eisenoxid. Im Folgenden werden die interessantesten der untersuchten Zusammensetzungen diskutiert und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile mit den Reinoxiden verglichen.

Im System Cobaltoxid/Eisenoxid erscheint ein cobaltreiches Material (Zusammensetzung $x=0,87$) als besonders geeignetes thermochemisches Speichermaterial. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eisenreiche Verbindungen dieses Systems entweder bei relativ hohen Temperaturen ($x=0,05$: $T_{\text{red}}=1298,7$ °C) reagieren oder bei niedrigen Temperaturen ($x=0,2$: $T_{\text{red}}=1016,9$ °C) nur eine geringe thermische Energie freisetzen ($x=0,2$: $\Delta H_{\text{red}}=72$ J/g).

Cobaltreiche Zusammensetzungen hingegen bieten innerhalb dieses binären Systems den Vorteil niedriger Reaktionstemperaturen ($x=0,87$: $T_{\text{red}}=927,7$ °C) und hoher Enthalpien ($x=0,87$: $\Delta H_{\text{red}}=433$ J/g). Gegenüber reinem Cobaltoxid wurden sowohl verbesserte, als auch verschlechterte Eigenschaften beobachtet. Als negativ ist die gegenüber dem Reinoxid niedrigere Enthalpie zu werten, die auf das Einbringen einer nicht reaktiven Masse/Komponente zurückzuführen ist. Positiv zu werten sind hingegen die beschleunigte Oxidation des Materials ($t_{\text{oxid}}=7,9$ min) gegenüber reinem Cobaltoxid ($t_{\text{oxid}}=11,8$ min) und die ebenfalls gegenüber Cobaltoxid geringfügig verbesserte Zyklenstabilität, bezogen auf die Reaktionskinetik. Dies kann vermutlich auf die nicht reaktive Phase zurückgeführt werden, welche das Pulver mikrostrukturell zu stabilisieren scheint.

Tabelle 30: Zusammenfassung der thermodynamischen Daten aller in der STA untersuchten Materialien.

Material	Reduktion				Reoxidation			
	Temperatur	Massenverlust	Enthalpie	Reaktionszeit	Temperatur	Massenverlust	Enthalpie	Reaktionszeit
	°C	%	J/g	min	°C	%	J/g	min
Cobaltoxid	914,6	6,4	576	5,8	879,7	6,2	562	12,2
Kupferoxid	1042,5	9,9	652	4,3	1021,1	8,3	170	24,6
Eisenoxid	1392,2	2,8	599	4,7	1374,0	2,8	559	4,8
Manganoxid	942,3	3,3	231	6,1		3,4		71,6
Co/(Fe+Co)								
x=0,05	1298,7	2,2	296	16,5	1300,8	2,2	288	18,4
x=0,2	1016,9	0,8	72	26,4	1082,3	0,6		47,1
x=0,3								
x=0,333								
x=0,4	1068,9	0,6		15,0	1038,8	0,6		19,4
x=0,47	979,3	1,0	83	11,8	966,2	0,9		16,1
x=0,53	954,1	1,9	140	12,6	971,8	1,8	24	20,1
x=0,6	936,3	2,5	190	14,2	928,1	2,5	47	18,8
x=0,67	934,0	3,3	165	12,1	927,9	3,3	139	13,9
x=0,87	927,7	5,4	433	9,0	916,5	5,4	415	7,9
Co/(Co+Mn)								
x=0,1								
x=0,9	935,3	5,6	293		906,9	5,2	267	
Cu/(Co+Cu)								
x=0,03	893,6	6,5	461	7,8	871,0	6,4	448	7,4
x=0,07	866,5	6,1	470	7,3	862,9	6,4	476	8,2
x=0,1	865,8	6,1	457	6,9	859,5	6,1	436	7,5
x=0,2	867,6	5,5	412	5,3	842,9	5,5	417	6,2
x=0,3	868,0	4,9	383	4,6	822,1	4,9	413	5,2
x=0,4	868,5	4,1	315	4,6	826,0	4,1	345	6,4
x=0,5	869,2	3,5	286	4,0	824,4	3,4	302	6,4
x=0,6	865,7	2,8	213	5,5	819,9	2,8	225	6,4
x=0,63	868,8	2,6	195	5,0	816,9	2,5	210	9,4
x=0,67	867,9	2,3	195	5,7	812,9	2,3	171	9,8
x=0,7	868,9	2,1	148	4,7	831,3	2,1	159	8,4
x=0,8	868,1	1,2	100	5,0	811,5	1,1	59	9,6
x=0,9	868,5	0,4	29	6,1	779,6	0,4	14	12,1
x=0,93	868,7	0,1	9	7,0				
x=0,97	874,5	0,3	2	0,0				
Cr/(Cu+Cr)								
x=0,08		3,2		3,5		3,2		6,0
x=0,16		3,4		3,7		3,4		3,4
x=0,34		0,9		16,3		0,8		5,9
Cu/(Cu+Fe)								
x=0,33	1037,2	6,1	330	7,3	1038,5	6,0	201	11,0
x=0,67	1039,6	2,0	59	4,4	994,1	1,8	30	12,3
Cu/(Cu+Mn)								
x=0,033	913,3	3,2	157	6,1		0,4		58,0
x=0,267	965,5	1,0	12	3,5	931,5	0,3	8	4,3
x=0,5	963,0	4,1	167	4,8	930,3	4,3	121	5,5
x=0,53	958,5	4,1	175	5,6	936,2	4,1	107	6,8
x=0,87	967,5	1,2	48	4,0	932,6	1,2	23	8,0
Mn/(Mn+Al)								
x=0,05	943,5	2,5	68	5,5				
x=0,2	973,8	3,4	291	5,3				
Mn/(Fe+Mn)								
x=0,17		1,8		24,9		1,9		30,0
x=0,33	1052,7	2,8	188	5,4	942,1	2,8	85	5,8
x=0,67	999,2	3,4	233	7,0	895,2	3,3	162	8,7

Im System Kupferoxid/Cobaltoxid sind die cobaltreichen Zusammensetzungen zwischen $0,1 \leq x \leq 0,33$ in Hinblick auf die thermochemische Energiespeicherung besonders interessant. Diese Zusammensetzungen zeigen gegenüber reinem Cobaltoxid den Vorteil der um -47 °C abnehmenden Reaktionstemperatur für die Umwandlung von Cobalt(II,III)- zu Cobalt(II)-oxid. Für die Zusammensetzung $x=0,1$ wird dabei eine thermische Energie von $\sim 457\text{ J/g}$ und für $x=0,33$ von 335 J/g frei. Die Abnahme der Enthalpie gegenüber reinem Cobaltoxid ist auf die Zugabe von Kupfer zurückzuführen, welches beim Abkühlen unter Luft als nicht reaktive Komponente im Material vorliegt. Beide Zusammensetzungen zeigen deutlich beschleunigte Reoxidationen ($x=0,1$: $t_{\text{oxid}}=7,5\text{ min}$; $x=0,33$: $t_{\text{oxid}}=3,9\text{ min}$) gegenüber den Reinoxiden ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$: $t_{\text{oxid}}=22,0\text{ min}$; $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$: $t_{\text{oxid}}=11,8\text{ min}$). Für $x=0,33$ kann zusätzlich eine deutlich beschleunigte Reduktion beobachtet werden ($t_{\text{red}}=3,0\text{ min}$).

Die Zusammensetzungen $x=0,1$, $x=0,2$ und $x=0,33$ wurden hinsichtlich ihrer Langzeitzyklenstabilität, getestet. Besonders auffällig ist dabei die Abnahme des Massenverlustes für $x=0,33$. Nach bereits wenigen Zyklen zeigt sich bereits eine deutliche Verringerung der Massenänderung, welche sich über 100 Zyklen nicht stabilisiert. Dies ist mit einer unvollständigen Reoxidation zu begründen, welche in Folge auch den dargestellten Massenverlust während der Reduktion negativ beeinflusst. Diesem könnte entgegen gewirkt werden, indem für die langsamer werdende Oxidation eine Haltezeit bei etwa 800 °C eingefügt wird. Für $x=0,1$ wird keine derartige Verlangsamung der Reaktionskinetik beobachtet. Diese bleibt für die Zusammensetzung $x=0,1$ über 100 Zyklen konstant (konstanter Massenverlust). Somit ist die Zusammensetzung $x=0,1$ hinsichtlich ihrer Zyklenbeständigkeit unter Luft gegenüber $x=0,33$ im Vorteil.

Die Zusammensetzung $x=0,33$ erscheint jedoch durch den in Kapitel 5.2.3.3 beschriebenen zusätzlichen Massenverlust, hervorgerufen durch das Abkühlen des reduzierten Zustandes unter Stickstoff, interessant. Durch die Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes wird zunächst $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}$ teilweise in Cu_2CoO_3 umgewandelt. Im Anschluss folgt eine zusätzliche Redoxreaktion, bei der $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O} + \text{Cu}_2\text{CoO}_3$ zu $\text{Cu}_2\text{O} + (\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$ reagiert. Beide Reaktionen sind mit einem zusätzlichen thermischen Energieumsatz verbunden, welcher zur thermochemischen Speicherung genutzt werden könnte. Es kann gezeigt werden, dass mit langsameren Abkühlraten des reduzierten Zustandes unter Stickstoff der Massenverlust zunimmt.

In einem STA-Experiment wurde die potentielle Verbesserung der Zyklenstabilität durch diesen Effekt für zwei verschiedene Heizraten (10 K/min und 30 K/min) untersucht. Es zeigt sich, dass eine schnelle Heiz-/Abkühlrate (30 K/min) über 25 Zyklen zu einer unvollständigen Umwandlung von „S+T“ (Spinell + Tenorit (CuO)) zu $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})\text{O}$ führt und somit eine Abnahme des Massenverlustes beobachtet werden kann. Für eine Abkühlrate von 10 K/min unter Stickstoff zeigt sich hingegen eine stabile Reduktion von Cobaltoxid, die keine Verringerung des Massenverlustes aufweist. Dies ist vermutlich auf die veränderte zweiphasige Mikrostruktur zurückzuführen. Somit kann auch die Zusammensetzung $x=0,33$ zur thermochemischen Energiespeicherung genutzt werden. Allerdings ist es aufgrund der Abkühlung der reduzierten Phase unter Stickstoff dann nicht möglich, in einem vollständig offenen System zu arbeiten.

Für das System Kupferoxid/Cobaltoxid erwiesen sich die cobaltreichen Zusammensetzungen für die thermochemische Energiespeicherung als am vielversprechendsten. Sie sind ein, dem Reinoxid Co_3O_4 , hinsichtlich Reaktionskinetik und Zyklenstabilität überlegenes Material. Cobaltärmere Zusammensetzungen zeigten hingegen vergleichsweise geringe Reaktionsenthalpien, für die Umwandlung von Cobaltoxid. Zum Erreichen höherer Enthalpien muss die Umwandlung von CuO zu Cu_2O ($0,68 < x < 1,0$) genutzt werden. Da diese jedoch nah der Schmelztemperatur von Kupferoxid abläuft, erscheint dies nicht praktikabel zur thermochemischen Energiespeicherung.

Auch Kupferoxid/Manganoxid wird unter den getesteten binären Systemen als besonders geeignet angesehen. Speziell die Zusammensetzung 50 % Cu + 50 % Mn ($x=0,5$) liefert Vorteile gegenüber reinem Mangan- und reinem Kupferoxid. Diese zeigen sich insbesondere hinsichtlich der höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Für die Reduktion kann gegenüber reinem Manganoxid eine Verminderung der Reaktionszeit von 1,3 min festgestellt werden ($x=0,5$: $t_{\text{red}}=4,8$ min; Manganoxid: $t_{\text{red}}=6,1$ min). Die Oxidation zeigt eine schnellere Reaktionszeit gegenüber Kupferoxid von 16,5 min und gegenüber Manganoxid von 66,1 min ($x=0,5$: $t_{\text{oxid}}=5,5$ min; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$: $t_{\text{oxid}}=22,0$ min; $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$: $t_{\text{oxid}}=71,6$ min). Laut Phasendiagramm erfolgt außerdem ein Anstieg der Solidustemperatur gegenüber reinem Kupferoxid (von ~ 1060 °C auf ~ 1150 °C). Somit erscheint die Nutzung der $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ Umwandlung möglich, ohne das Risiko einer Schmelzbildung. Dies ist essentiell für die Langlebigkeit des Reaktorbehälters. Allerdings kann für dieses Mischoxid nur eine moderate Reaktionsenthalpie ($x=0,5$: $\Delta H_{\text{red}}=167$ J/g) gegenüber den Reinoxiden festgestellt werden (Manganoxid: $\Delta H_{\text{red}}=237$ J/g; Kupferoxid: $\Delta H_{\text{red}}=792$ J/g) (Tabelle 30).

Das System Manganoxid/Eisenoxid zeigt ebenfalls Verbesserungen der speicherrelevanten Parameter gegenüber den jeweiligen Reinoxiden. Diese treten sowohl für eine eisenreiche Zusammensetzung, als auch für ein manganreiches Material, auf. Die Zusammensetzung $x=0,33$ beschreibt ein manganhaltiges Eisenoxid, welches gegenüber dem reinen Eisenoxid eine deutlich verringerte Reaktionstemperatur ($x=0,33$: $T_{\text{red}}=1052,7$ °C; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: $T_{\text{red}}=1392,2$ °C), ohne Einbußen der Reaktionskinetik aufweist (Tabelle 30). Von Nachteil ist hingegen die deutlich niedrigere Reaktionsenthalpie gegenüber reinem Eisenoxid ($x=0,33$: $\Delta H_{\text{red}}=188$ J/g; Eisenoxid: $\Delta H_{\text{red}}=599$ J/g).

Auch die manganreiche Verbindung $x=0,67$ erscheint interessant für die Speicheranwendung. Für diese Zusammensetzung kann kein Enthalpieverlust gegenüber reinem Manganoxid festgestellt werden (Tabelle 30). Des Weiteren ist eine deutlich beschleunigte Reaktionskinetik der Reoxidation gegenüber reinem Manganoxid zu beobachten ($x=0,67$: $t_{\text{oxid}}=8,7$ min; $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$: $t_{\text{oxid}}=71,6$ min). Von Nachteil ist für diese Zusammensetzung der Anstieg der Reaktionstemperatur gegenüber dem reinen Manganoxid um ~ 54 °C ($x=0,33$: $T_{\text{red}}=999,2$ °C; $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$: $T_{\text{red}}=945,2$ °C).

Sowohl für dieses binäre Materialsystem, als auch für das zuvor diskutierte Kupferoxid/Manganoxid, sind zukünftig weitere Untersuchungen hinsichtlich verschiedener zusätzlicher Zusammensetzungen und der Zyklenstabilität der Materialien notwendig.

Die vier diskutierten Systeme zeigen diverse Vorteile gegenüber den zugehörigen Reinoxiden. Diese bestehen insbesondere im Bereich der verbesserten Reaktionskinetik, der längeren Zyklenstabilität und der teilweisen Absenkung der Reaktionstemperatur. In beinahe allen Fällen zeigt sich jedoch eine Abnahme der Reaktionsenthalpie. Dies ist auf das Einbringen einer nicht reaktiven Komponente zurückzuführen.

Für den späteren Einsatz eines geeigneten Materials zur thermochemischen Energiespeicherung sind die technologischen Randbedingungen, wie Einsatztemperatur und das Verhältnis zwischen Materialkosten und Energieausbeute entscheidend. Besonders kostengünstige, gesundheitlich unbedenkliche Materialien wie Manganoxid/Eisenoxid oder Manganoxid/Kupferoxid, zeigen meist entweder hohe Reaktionstemperaturen, oder Enthalpien von maximal ~ 250 J/g. Cobaltoxidhaltige Mischoxide liefern hingegen zumeist Reaktionen mit vergleichsweise hohen Enthalpien, schnellen Reaktionszeiten und, wie am Beispiel von Kupferoxid/Cobaltoxid deutlich wird, niedrigen Reaktionstemperaturen (< 900 °C). Cobaltoxid steht allerdings in dem Verdacht, kanzerogen zu sein und ist das, im Rahmen dieser Arbeit teuerste untersuchte Reinoxid. Speziell für die Anwendung im Bereich konzentrierender Solarthermie (CSP) ist ein kostengünstiges, gut verfügbares, gesundheitlich unbedenkliches Material erforderlich. Hierfür erscheinen die Zusammensetzungen $x=0,33$ oder $x=0,67$ des Systems Manganoxid/Eisenoxid am besten geeignet.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die Redoxreaktionen der vier Reinoxide Cobaltoxid, Kupferoxid, Eisenoxid und Manganoxid hinsichtlich ihrer Eignung als thermochemische Speichermaterialien untersucht. Des Weiteren wurden acht binäre metalloxidische Systeme in Hinblick auf speicherrelevante, reversible Redoxreaktionen betrachtet.

Für reines Cobaltoxid ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$) zeigen sich hohe Reaktionsenthalpien ($\Delta H_{\text{red}}=570 \text{ J/g}$) bei Temperaturen $<1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{red}}=914,9 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tabelle 31). Jedoch birgt dieses Material die Nachteile, möglicherweise kanzerogen und verhältnismäßig teuer zu sein. Kupferoxid hingegen zeigt für die $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Umwandlung ebenfalls hohe Enthalpien von $\sim 652 \text{ J/g}$ (Tabelle 31). Die Eignung als Speichermaterial ist jedoch auch in diesem Fall fraglich, da die Umwandlung von CuO zu Cu_2O bei etwa $1042,2 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt und der Schmelzpunkt von Kupferoxid bereits bei $\sim 1077 \text{ }^\circ\text{C}$ folgt. Daher kann die Bildung einer korrosiven Schmelze im technischen Einsatz nicht ausgeschlossen werden. Das dritte untersuchte Reinoxid ist Eisenoxid. Es zeigt für die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ebenfalls hohe Enthalpiewerte ($\Delta H_{\text{red}}=599 \text{ J/g}$), da die Reduktion jedoch erst bei $1392,2 \text{ }^\circ\text{C}$ startet, erscheint dieses Material als thermochemisches Speichermaterial für die meisten anvisierten Anwendungen eher ungeeignet (Tabelle 31). Manganoxid ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$) ist vergleichsweise preiswert, gesundheitlich unbedenklich und reagiert bei Temperaturen $<1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{red}}=945,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Die umgesetzten Enthalpien gelten jedoch nur als moderat ($\Delta H_{\text{red}}=225 \text{ J/g}$) und die Oxidationsgeschwindigkeit des Materials ist mit etwa 72 min sehr langsam (Tabelle 31).

Tabelle 31: Messergebnisse der STA für die untersuchten Reinoxide.

Redoxreaktion	T_{Red} $^\circ\text{C}$	ΔH_{Red} J/g	Δm_{Red} $\%$	t_{Red} min	t_{oxid} min
$2 \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{CoO} + \text{O}_2$	914,9	570	-6,35	5,3	11,8
$4 \text{CuO} \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	1042,2	792	-9,90	3,6	22,0
$6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1392,2	599	-2,75	4,8	4,7
$6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	945,2	237	-3,32	6,1	71,6

Die STA-Messergebnisse der beschriebenen Reinoxide zeigen, dass die vier betrachteten Materialien zur thermochemischen Speicherung nur eingeschränkt geeignet sind. Entsprechend ist eine größere Materialauswahl mit verbesserten bzw. für die späteren Anwendungen angepassten Eigenschaften wünschenswert. Dazu wurden in dieser Arbeit acht binäre oxidische Systeme untersucht.

Für die Untersuchung der binären metalloxidischen Systeme sind insbesondere die Veränderungen der Eigenschaften:

- Reaktionszeit,
- Reaktionsenthalpie bzw. Massenänderung,

- Reaktionstemperatur und
- Zyklenstabilität

im Vergleich zu den Reinoxiden von Interesse.

Es kann festgestellt werden, dass die Zugabe eines zweiten Kations zumeist eine Abnahme der Reaktionsenthalpie zur Folge hat. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in den meisten Fällen eine Komponente des binären Systems nicht zur Redoxreaktion beiträgt und als „Totmasse“ wirkt. Für binäre Systeme mit zwei reaktiven Kationen verschiedener Oxidationszustände ist es hingegen möglich, durch die Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks eine Reaktion beider Komponenten zur thermochemischen Speicherung zu nutzen. Hierdurch kommt es zu Verschiebungen der Gleichgewichtstemperaturen, wie exemplarisch für Kupferoxid/Cobaltoxid in Kapitel 5.2.3.3 gezeigt wurde.

Des Weiteren kommt es bei den betrachteten binären Systemen zu Veränderungen der Reaktionstemperaturen gegenüber den zugeordneten Reinoxiden. In der Regel laufen die Reaktionen in einem Temperaturbereich ab, der durch die Gleichgewichtstemperaturen beider Reinoxide begrenzt wird. Beispielsweise liegen die Umwandlungstemperaturen im System Cobaltoxid/Eisenoxid für alle getesteten Zusammensetzungen, für die Reduktion, zwischen der Temperaturuntergrenze, die durch Cobaltoxid ($T_{\text{red}}=915\text{ °C}$) bestimmt wird und der Temperaturobergrenze, vorgegeben durch Eisenoxid ($T_{\text{red}}=1392\text{ °C}$). Eine Ausnahme stellt das System Kupferoxid/Cobaltoxid dar. Innerhalb dieses Systems liegen die niedrigste Temperatur der Redoxreaktion bei $\sim 865\text{ °C}$ und somit $\sim 50\text{ °C}$ unterhalb der Umwandlungstemperatur von Cobaltoxid und $\sim 177\text{ °C}$ unterhalb derer von Kupferoxid.

Trotz der beschriebenen eher nachteiligen Effekte auf Reaktionsenthalpie und Reaktionstemperatur bieten die binären Systeme auch Vorteile gegenüber den Reinoxiden. Der erste positive Effekt liegt in der zumeist beschleunigten Reaktionskinetik der binären Mischungen. Dies kann besonders deutlich für die langsam reoxidierenden Reinoxide Manganoxid ($t_{\text{oxid}}=71,6\text{ min}$) und Kupferoxid ($t_{\text{oxid}}=22,0\text{ min}$) gezeigt werden. Hier bewirkt die Zugabe eines zweiten Kations häufig eine Beschleunigung der Reaktionszeit. Die Leistungsfähigkeit des späteren Speicherreaktors kann dadurch deutlich verbessert werden.

Zusätzlich zur Beschleunigung der Reaktionszeit kann für einige der Mischoxide die Verbesserung der Langzeitzyklenstabilität beobachtet werden (Kapitel 5.2.3.2.1). Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die nicht-reaktive Komponente, die typischerweise zu einem zweiphasigen Gefüge führt, welches über eine Vielzahl an Zyklen relativ stabil bleibt.

Von den acht im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Systemen erscheinen Cobaltoxid/Eisenoxid, Kupferoxid/Cobaltoxid, Kupferoxid/Manganoxid und Manganoxid/Eisenoxid besonders vielversprechend. Es wird jedoch deutlich, dass sich die thermochemischen Eigenschaften (Tabelle 30) der vier Systeme teilweise stark voneinander unterscheiden. Die cobaltreichen Zusammensetzungen der Systeme Cobaltoxid/Eisenoxid und Kupferoxid/Cobaltoxid ermöglichen schnelle, zyklenstabile Reaktionen mit verhältnismäßig hohen Reaktionsenthalpien ($>400\text{ J/g}$) bei

Temperaturen $<1000\text{ °C}$ und werden daher als vielversprechende thermochemische Speichermaterialien bewertet. Da die cobaltreichen Materialien jedoch teuer und potentiell kanzerogen sind, erscheint ein großtechnischer Einsatz dieser Materialien zur thermochemischen Speicherung fraglich. Kupferoxid/Manganoxid ($x=0,5$) hingegen reagiert ebenfalls verhältnismäßig schnell. Besonders die Reoxidation kann im Vergleich zu reinem Kupferoxid deutlich beschleunigt werden ($x=0,5$ Kupferoxid/Manganoxid: $t_{\text{oxid}}=5,5\text{ min}$; Kupferoxid: $t_{\text{oxid}}=22,0\text{ min}$). Es wird während dieser Reaktion jedoch nur eine moderate Enthalpie ($\Delta H_{\text{red}}=167\text{ J/g}$) umgesetzt. Ähnlich verhält es sich für die eisenreiche Zusammensetzung $x=0,33$ des Systems Manganoxid/Eisenoxid ($\Delta H_{\text{red}}=188\text{ J/g}$). Ein manganreicheres Material desselben Systems ($x=0,67$ entspricht 67 % Mn + 33 % Fe) weist etwas höhere Enthalpien, ähnlich denen reinen Manganoxids ($\Delta H_{\text{red}}=233\text{ J/g}$) auf, und zeigt gleichzeitig eine schnelle Reaktionskinetik bei $\sim 1000\text{ °C}$ ($x=0,33$ Manganoxid/Eisenoxid: $t_{\text{oxid}}=5,8\text{ min}$; Manganoxid: $t_{\text{oxid}}=71,6\text{ min}$). Die Systeme Manganoxid/Eisenoxid und Kupferoxid/Manganoxid erscheinen trotz verhältnismäßig geringer Reaktionsenthalpien gegenüber cobalthaltigen Systemen hinsichtlich der Materialkosten und der gesundheitlichen Unbedenklichkeit im Vorteil.

Die abschließende Entscheidung welches Material, am besten zur thermochemischen Speicherung geeignet ist, ist eng mit den technologischen Fragestellungen verknüpft. Je nach Einsatzgebiet und Implementierung in thermische Verfahren, erhalten Faktoren wie Materialkosten, Reaktionsenthalpien, das Reaktorkonzept und die Reaktionstemperatur unterschiedliche Gewichtungen. Entsprechend ist es kaum möglich, aus dem Spektrum untersuchter Materialien eine eindeutige Empfehlung auszusprechen. Die Bewertung der Speichermaterialien kann nur unter Beachtung der verfahrenstechnischen Gegebenheiten erfolgen.

7 Ausblick

Zukünftige Arbeiten zum Thema „Metalloxide zur thermochemischen Hochtemperaturwärmespeicherung“ sehen ein weiteres Materialscreening und die Optimierung der Zusammensetzungen bereits betrachteter Systeme vor. Des Weiteren sollte die Herstellung von Formkörpern aus speicherrelevanten Metalloxiden mit Blick auf die technologische Umsetzung des Speicherkonzepts verfolgt werden.

Besonders aussichtsreich erscheint eine intensivere Untersuchung der Systeme Manganoxid/Eisenoxid und Kupferoxid/Manganoxid hinsichtlich weiterer Zusammensetzungen. Hierfür sollten im eisenreichen Zusammensetzungsbereich des Systems Manganoxid/Eisenoxid ($0,05 < x < 0,55$ „ $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ “ bei 800 °C (Abbildung 142)) vor allem Materialien um $0,33 < x < 0,5$ untersucht werden. Diese Zusammensetzungen liefern, gemäß den Voruntersuchungen zu $x=0,33$, Materialien mit einer ausreichend hohen Enthalpie. Mit zunehmendem x -Wert ist laut Phasendiagramm (Abbildung 142) zusätzlich mit einer Abnahme der Reaktionstemperatur zu rechnen. Der manganangereicherte Zusammensetzungsbereich des Manganoxid/Eisenoxid Systems ($0,55 < x < 1,0$) liefert für $0,55 < x < 0,67$ ebenfalls die Möglichkeit der Absenkung der Reaktionstemperatur unterhalb der bereits für $x=0,67$ gemessenen $999,4\text{ °C}$ (T_{red}). Des Weiteren kann mit einer geringfügigen Zunahme der Enthalpie, resultierend aus der Zunahme des Anteils der reaktiven Komponente, gerechnet werden (Abbildung 142).

Das zweite intensiver zu untersuchende System Kupferoxid/Manganoxid besitzt großes Potential im Zusammensetzungsbereich $0,38 < x < 0,6$ („Spinell+CuO“ bei 800 °C). Bereits die untersuchte Zusammensetzung $x=0,5$ zeigt eine schnelle Reaktionskinetik ($t_{\text{red}}=4,8\text{ min}$; $t_{\text{oxid}}=4,3\text{ min}$) bei Temperaturen $< 1000\text{ °C}$ ($T_{\text{red}}=963,0\text{ °C}$) und moderate Reaktionsenthalpien ($\Delta H_{\text{red}}=167\text{ J/g}$). Die Untersuchung weiterer Zusammensetzungen könnte zu einer Optimierung der Reaktionsenthalpie gegenüber der bereits analysierten Zusammensetzung $x=0,5$ führen.

Bereits die binären Systeme zeigten, dass durch eine Optimierung der Eigenschaften wie Zyklenstabilität, Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur gegenüber den Reinoxiden optimiert werden konnten. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch die Zugabe eines weiteren Kations, zu den getesteten binären Systemen, eine weitere Verbesserung der speicherrelevanten Eigenschaften denkbar wäre. Auf diese Möglichkeit weist auch die Arbeit von Agrafiotis et al. [12] hin. Exemplarisch kann dafür das System Aluminiumoxid/Manganoxid aufgeführt werden, welches für $x=0,2$ (20 % Al + 80 % Mn) bereits vielversprechende Enthalpien für die Reduktion ($\Delta H_{\text{red}}=291\text{ J/g}$) aufzeigte. Aufgrund der sehr langen Reoxidationsdauer ($\sim 10\text{ h}$) kommt das getestete Mischoxid in dieser Form für die Speichieranwendung nicht in Frage. Die Zugabe eines dritten Kations könnte allerdings zu einer Beschleunigung der Reaktionskinetik führen, so wie die Zugabe von Kupferoxid die Reaktionskinetik von Manganoxid deutlich verbesserte. Auch die Zyklenstabilität könnte durch eine dritte Komponente positiv beeinflusst werden, wie im System Kupferoxid/Cobaltoxid gezeigt.

In ersten Arbeiten zu Reaktorkonzepten für die thermochemische Wärmespeicherung konnte gezeigt werden, dass die Nutzung von Pulvern vermutlich nicht praktikabel sein wird, da die Gaspermeabilität eines Pulverbetts zu niedrig ist [47]. Der Einsatz großer Formkörper aus den entsprechenden Metalloxiden erscheint aufgrund der zyklischen Volumenänderung allerdings ebenfalls problematisch. Eine Schüttung poröser Granalien aus reaktiven Metalloxiden erscheint daher eine vielversprechende Option. Dabei sind die folgenden Aspekte zu beachten:

- Größe und Form des kompaktierten Materials,
- Porosität,
- Herstellungsverfahren,
- Formgebungs- und Sinteradditive und
- Sinterparameter (Zeit, Temperatur, etc.).

Eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, mit Hilfe des Aufbaugranulierens in einem Labormischer reaktive Granulate aus Metalloxiden herzustellen. Denkbar wäre es auch andere Herstellungsverfahren für Granulate, wie z.B. Sprühtrocknung, zu nutzen.

8 Literaturverzeichnis

1. Kerskes, H., Bertsch, F., Mette, B., Woerner, A. and Schaube, F., *Thermochemische Energiespeicher*. Chemie Ingenieur Technik, 2011. **83**(11): p. 2014-2026.
2. Abedin, A.H. and Rosen, M.A., *Assessment of a closed thermochemical energy storage using energy and exergy methods*. Applied Energy, 2012. **93**(0): p. 18-23.
3. Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B. and Cabeza, L.F., *State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(1): p. 31-55.
4. Fath, H.E.S., *Technical assessment of solar thermal energy storage technologies*. Renewable Energy, 1998. **14**(1-4): p. 35-40.
5. Kuravi, S., Trahan, J., Goswami, D.Y., Rahman, M.M. and Stefanakos, E.K., *Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants*. Progress in Energy and Combustion Science, 2013. **39**(4): p. 285-319.
6. Schaube, F., Woerner, A. and Tamme, R., *High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas-Solid Reactions*. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme, 2011. **133**(3).
7. Neises, M., Tescari, S., de Oliveira, L., Sattler, C. and Wong, B., *Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage*. Solar Energy, 2012. **86**: p. 3040-3048.
8. Ervin, G., *Solar heat storage using chemical reactions*. Journal of Solid State Chemistry, 1977. **22**(1): p. 51-61.
9. Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K. and Al-Hallaj, S., *A review on phase change energy storage: materials and applications*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**(9-10): p. 1597-1615.
10. Buckingham, R., Wong, B., Brown, L., Sattler, C., Schaube, F. and Woerner, A., *Metal oxide based thermochemical energy storage for concentrated solar power - thermodynamics and parasitic loades for packed bed reactors*.
11. Lovegrove, K., Luzzi, A., Soldiani, I. and Kreetz, H., *Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants*. Solar Energy, 2004. **76**(1-3): p. 331-337.
12. Agrafiotis, C., Roeb, M., Schmücker, M. and Sattler, C., *Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: Testing of cobalt oxide-based powders*. Solar Energy, 2014. **102**(0): p. 189-211.
13. Carrillo, A.J., Moya, J., Bayón, A., Jana, P., de la Peña O'Shea, V.A., Romero, M., Gonzalez-Aguilar, J., Serrano, D.P., Pizarro, P. and Coronado, J.M., *Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **123**(0): p. 47-57.
14. Pacheco, J.E., Showalter, S.K. and Kolb, W.J., *Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants*. Journal of Solar Energy Engineering, 2002. **124**(2): p. 153-159.
15. Gajbhiye, N.S. and Balaji, G., *Synthesis, reactivity, and cations inversion studies of nanocrystalline MnFe(2)O(4)particles*. Thermochemica Acta, 2002. **385**(1-2): p. 143-151.
16. Prasad, S., Vijayalakshmi, A. and Gajbhiye, N.S., *Synthesis of Ultrafine Cobalt Ferrite by Thermal Decomposition of Citrate Precursor*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998. **52**(2): p. 595-607.
17. Riesen, R., Vogel, K. and Schubnell, M., *DSC by the TGA/SDTA851e Considering Mass Changes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. **64**(1): p. 243-252.
18. Chase, M.W., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs, 1998. **Monograph 9**.
19. Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 1 ed1977, Berlin: Springer Verlag.
20. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 3 ed2001, Wiley-VCH.
21. Hutchings, K.N., Wilson, M., Larsen, P.A. and Cutler, R.A., *Kinetic and thermodynamic considerations for oxygen absorption/desorption using cobalt oxide*. Solid State Ionics, 2006. **177**(1-2): p. 45-51.
22. *Powder Diffraction File, International Centre of Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, Pennsylvania (USA)*.
23. Chen, M., Hallstedt, B. and Gauckler, L.J., *Thermodynamic assessment of the Co-O system*. Journal of Phase Equilibria, 2003. **24**(3): p. 212-227.

24. Mocala, K., Navrotsky, A. and Sherman, D.M., *High-temperature heat capacity of Co₃O₄ spinel: thermally induced spin unpairing transition*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1992. **19**(2): p. 88-95.
25. Liu, X. and Prewitt, C., *High-temperature X-ray diffraction study of Co₃O₄: Transition from normal to disordered spinel*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1990. **17**(2): p. 168-172.
26. Kale, G.M., Pandit, S.S. and Jacob, K.T., *Thermodynamics of Cobalt (II, III)-oxide (Co₃O₄) - Evidence of Phase-Transition*. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1988. **29**(2): p. 125-132.
27. O'Neill, H.S.C., *Thermodynamics of Co₃O₄: a possible electron spin unpairing transition in Co³⁺*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985. **12**(3): p. 149-154.
28. Alonso, E., Hutter, C., Romero, M., Steinfeld, A. and Gonzalez-Aguilar, J., *Kinetics of Mn₂O₃-Mn₃O₄ and Mn₃O₄-MnO Redox Reactions Performed under Concentrated Thermal Radiative Flux*. *Energy & Fuels*, 2013. **27**(8): p. 4884-4890.
29. Meyer, R.J. and Roetgers, K., *Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde MnO₂ und Mn₂O₃ in Luft und Sauerstoff*. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 2004. **57**(1): p. 104-112.
30. Fetisov, V., Korchemkina, N., Kozhina, G., Petrova, S., Zakharov, R., Pastukhov, E., Fetisov, A., Ermakov, A. and Mitrofanov, K., *Kinetics of redox processes in manganese oxides*. *Inorganic Materials*, 2006. **42**(4): p. 374-376.
31. Gillot, B., El Guendouzi, M. and Laarj, M., *Particle size effects on the oxidation-reduction behavior of Mn₃O₄ hausmannite*. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **70**(1): p. 54-60.
32. Grundy, A.N., Hallstedt, B. and Gauckler, L., *Assessment of the Mn-O system*. *Journal of Phase Equilibria*, 2003. **24**(1): p. 21-39.
33. Jacob, K.T., Kumar, A., Rajitha, G. and Waseda, Y., *Thermodynamic Data for Mn₃O₄, Mn₂O₃ and MnO₂*. *High Temperature Materials and Processes*, 2011. **30**: p. 459-472.
34. Chadda, D., Ford, J.D. and Fahim, M.A., *Chemical Energy-Storage by the Reaction Cycle Cu₂O/Cu₂O*. *International Journal of Energy Research*, 1989. **13**(1): p. 63-73.
35. Hallstedt, B., Risold, D. and Gauckler, L.J., *Thermodynamic Assessment of the Copper-Oxygen System*. *Basic and Applied Research*, 1994. **15**(5): p. 483-499.
36. Jung, I.H., Decterov, S.A., Pelton, A.D., Kim, H.M. and Kang, Y.B., *Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe-Co-O system*. *Acta Materialia*, 2004. **52**(2): p. 507-519.
37. Block, T., Knoblauch, N. and Schmücker, M., *The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical energy storage material*. *Thermochimica Acta*, 2014. **577**(0): p. 25-32.
38. Sorescu, M., Grabias, A., Tarabasanu-Mihaila, D. and Diamandescu, L., *From magnetite to cobalt ferrite*. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2001. **9**(3): p. 119-123.
39. Aukrust, E. and Muan, A., *Phase Relations in the System Cobalt Oxide-Manganese Oxide in Air*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963. **46**(10): p. 511-511.
40. Driessens, F.C.M., Rieck, G.D. and Coenen, H.N., *Phase equilibria in the system cobalt oxide/copper oxide in air*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1968. **30**(3): p. 747-753.
41. Müller-Buschbaum, H. and Tomaszewska, A., *Die erste Übergangsmetall-Oxocuprat(II) mit CaCu₂O₃-Struktur. Zur Kenntnis von CoCu₂O₃ und Ca_{1-x}CoxCu₂O₃ (x=0,55)*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1991. **196**: p. 121-127.
42. Jacob, K.T., Kale, G.M. and Iyengar, G.N.K., *Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system*. *Journal of Materials Science*, 1986. **21**(8): p. 2753-2758.
43. Buist, D.S., Gadalla, A.M.M. and White, J., *Delafossite and the system Cu-Fe-O*. *Department of Ceramics with Refractories Technology*, 1965. 731-741.
44. Driessens, F.C.M. and Rieck, G.D., *Phase Equilibria in the System Cu-Mn-O*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1967. **351**(1-2): p. 48-62.
45. Ranganathan, T., MacKean, B.E. and Muan, A., *The System Manganese Oxide-Alumina in Air*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1962. **45**(6): p. 279-281.
46. Crum, J.V., Riley, B.J. and Vienna, J.D., *Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide-Iron Oxide System*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. **92**(10): p. 2378-2384.
47. Wokon, M., Kohzer, A., Benzarti, A., Bauer, T., Linder, M., Wörner, A. and Thess, A., *Thermochemical Energy Storage based on the Reversible Reaction of Metal Oxides*, in *International Conference on Chemical Looping 2014*: Gothenburg, Sweden.

9 Anhang

9.1 Zur Datenauswertung und Darstellung verwendete Software

STA

- Auswertung: Proteus Analysis 6.1 (Netzsch)
- Kalibrierung: SensitivityCalibration (Netzsch); TemperatureCalibration (Netzsch)

XRD

- Diffrac^{plus}.EVA (Version 3.1) (Bruker); Diffrac.EVA (Version 2) (Bruker);
- Diffrac^{plus}.TOPAS (Version 4.2) (Bruker)

Thermochemische Software und Datenbank

- FactSage 6.3

9.2 STA – Kalibrierdaten

Tabelle 32: Empfindlichkeitskalibrierung 1 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen zugehörige zu Kalibrierkurve und -funktion (1) in Abbildung 2.

Material	T _{gegeben} °C	ΔH _{gegeben} J/g	Fläche _{experimentell} μV·s/mW	Empfindlichkeit _{experimentell} μV/mW	Wichtung	Empfindlichkeit _{berechnet} μV/mW
Rb(NO) ₃	164,2	-26,6	-22,74	0,855	1,0	0,838
CsCl	476,0	-17,2	-10,49	0,610	1,0	0,645
K ₂ CrO ₄	668,0	-37,0	-16,04	0,434	1,0	0,448
BaCO ₃	808,0	-94,9	-34,26	0,361	1,0	0,312

Tabelle 33: Empfindlichkeitskalibrierung 2 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen zugehörige zu Kalibrierkurve und -funktion (2) in Abbildung 2.

Material	T _{gegeben} °C	ΔH _{gegeben} J/g	Fläche _{experimentell} μV·s/mW	Empfindlichkeit _{experimentell} μV/mW	Wichtung	Empfindlichkeit _{berechnet} μV/mW
Rb(NO) ₃	164,2	-26,6	-21,76	0,818	1,0	0,798
CsCl	476,0	-17,2	-10,435	0,607	1,0	0,623
K ₂ CrO ₄	668,0	-37,0	-14,82	0,401	1,0	0,454
BaCO ₃	808,0	-94,9	-34,22	0,361	1,0	0,333
Au	1064,2	-63,7	-13,615	0,214	1,0	0,159

Tabelle 34: Empfindlichkeitskalibrierung 3 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen zugehörige zu Kalibrierkurve und -funktion (3) in Abbildung 2.

Material	T _{gegeben} °C	ΔH _{gegeben} J/g	Fläche _{experimentell} μV·s/mW	Empfindlichkeit _{experimentell} μV/mW	Wichtung	Empfindlichkeit _{berechnet} μV/mW
Rb(NO) ₃	164,2	-26,6	-21,21	0,797	1,0	0,798
Ag ₂ SO ₄	426,4	-51,9	-36,08	0,695	1,0	0,680
CsCl	476,0	-17,2	-10,79	0,627	1,0	0,639
K ₂ CrO ₄	668,0	-37,0	-16,31	0,441	1,0	0,458
BaCO ₃	808,0	-94,9	-32,58	0,343	1,0	0,327

Tabelle 35: Temperaturkalibrierung 01 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen.

Material	T _{gegeben} °C	T _{experimentell} °C	Wichtung	T _{korrigiert} °C
Rb(NO) ₃	164,2	164,0	1,0	164,4
KClO ₄	300,8	302,2	1,0	300,6
Ag ₂ SO ₄	426,4	433,2	1,0	429,8
CsCl	476,0	475,9	1,0	471,9
BaCO ₃	808,0	817,5	1,0	808,8
dummy	1500,0	1518,0	0,5	1499,8

Tabelle 36: Empfindlichkeitskalibrierung 01 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen (zugehörig zu Tabelle 35).

Material	T _{gegeben} °C	ΔH _{gegeben} J/g	Fläche _{experimentell} μV·s/mW	Empfindlichkeit _{experimentell} μV/mW	Wichtung	Empfindlichkeit _{berechnet} μV/mW
Rb(NO) ₃	164,2	-26,6	-23,43	0,881	1,0	0,856
KClO ₄	300,8	-104,9	-7894	0,753	1,0	0,804
Ag ₂ SO ₄	426,4	-51,9	-35,46	0,683	1,0	0,720
CsCl	476,0	-17,2	-13,05	0,759	1,0	0,679
BaCO ₃	808,0	-94,9	-33,58	0,354	1,0	0,376
BaCl ₂	926,6	-82,4	-23,29	0,283	1,0	0,278

Tabelle 37: Temperaturkalibrierung 02 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen.

Material	T _{gegeben} °C	T _{experimentell} °C	Wichtung	T _{korrigiert} °C
Rb(NO) ₃	164,2	164,0	1,0	164,1
KClO ₄	300,8	300,2	1,0	301,7
Ag ₂ SO ₄	426,4	423,0	1,0	425,3
CsCl	476,0	473,0	1,0	475,5
K ₂ CrO ₄	668,0	666,8	1,0	669,5
BaCO ₃	810,0	807,2	1,0	809,4

Tabelle 38: Empfindlichkeitskalibrierung 02 für STA 449 F3 Jupiter mit SiC-Ofen(zugehörig zu Tabelle 37).

Material	T _{gegeben} °C	ΔH _{gegeben} J/g	Fläche _{experimentell} μV·s/mW	Empfindlichkeit _{experimentell} μV/mW	Wichtung	Empfindlichkeit _{berechnet} μV/mW
Rb(NO) ₃	164,2	-26,6	-21,21	0,797	1,0	0,798
Ag ₂ SO ₄	426,4	-51,9	-36,08	0,695	1,0	0,680
CsCl	476,0	-17,2	-10,79	0,627	1,0	0,639
K ₂ CrO ₄	668,0	-37,0	-16,31	0,441	1,0	0,458
BaCl ₂	808,0	-94,9	-32,58	0,343	1,0	0,327

9.3 STA

Cobaltoxid/Eisenoxid

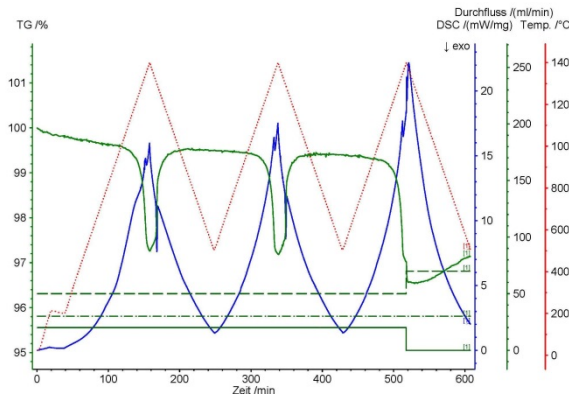


Abbildung 148: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,05$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

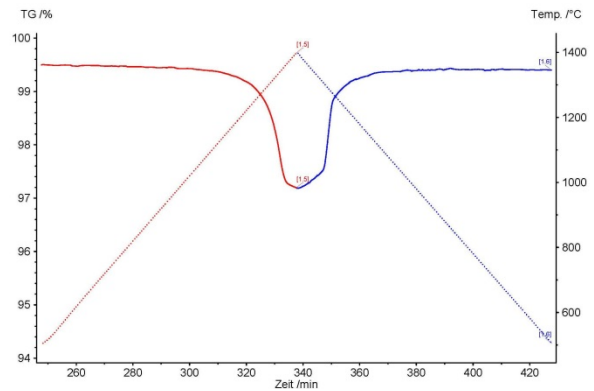


Abbildung 149: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,05$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

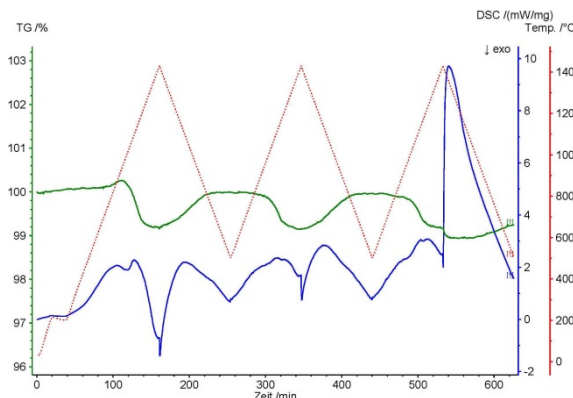


Abbildung 150: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,2$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

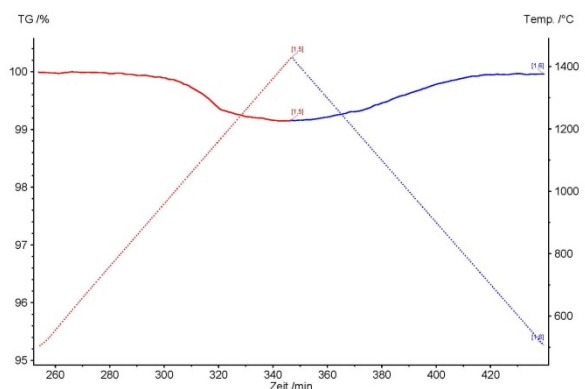


Abbildung 151: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,2$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

Tabelle 39: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die Redoxreaktion der Zusammensetzungen $x=0,3$, $x=0,33$ und $x=0,4$ des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid. Bestimmt mittels STA.

Zusammensetzung	Reduktion				Oxidation			
	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
30% Co + 70% Fe	0,0				0,0			
33,3% Co + 67,7% Fe	0,0				0,0			
40% Co + 60% Fe	-0,6			15,0	0,6			19,4

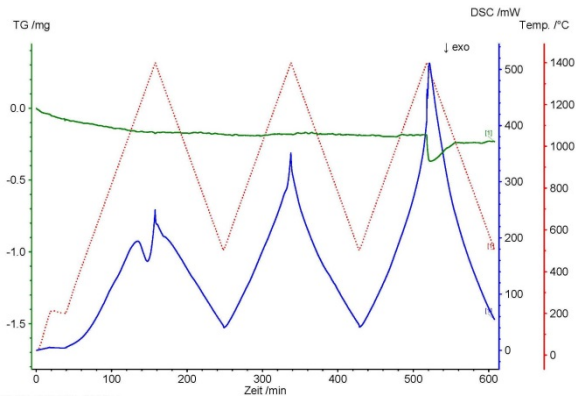


Abbildung 152: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,3$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

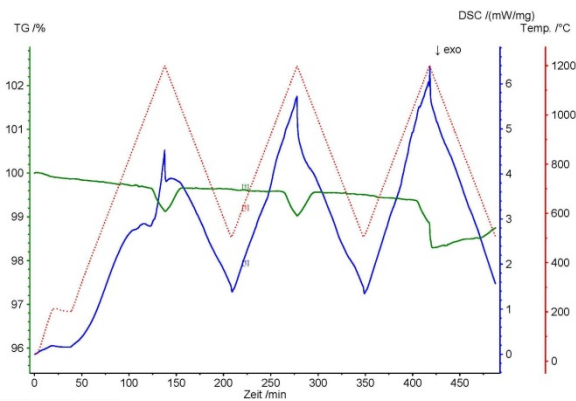


Abbildung 153: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,4$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

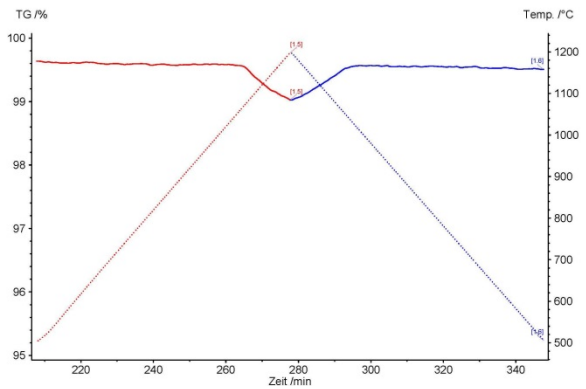


Abbildung 154: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,4$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

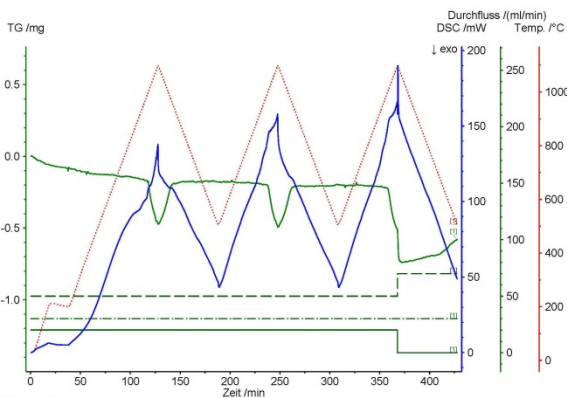


Abbildung 155: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,47$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

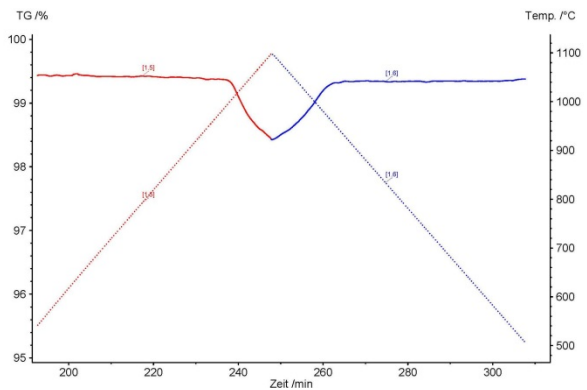


Abbildung 156: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,47$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

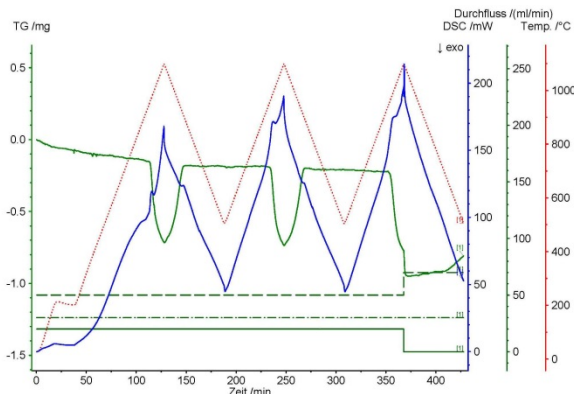


Abbildung 157: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,53$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

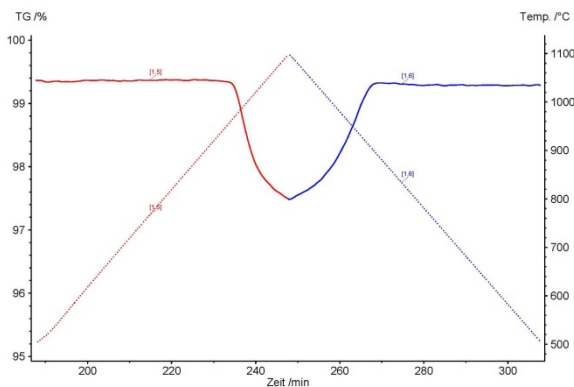


Abbildung 158: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,53$ (Cobaltoxid/Eisenoxid)

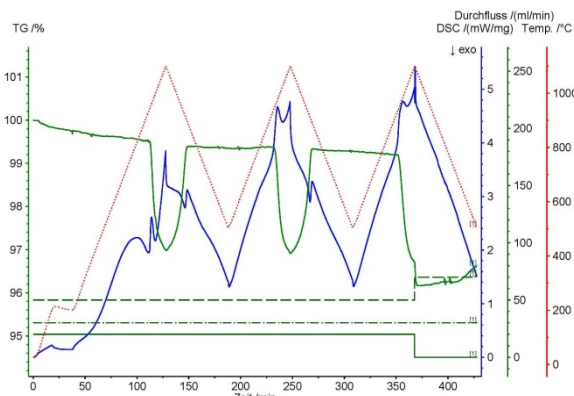


Abbildung 159: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,6$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

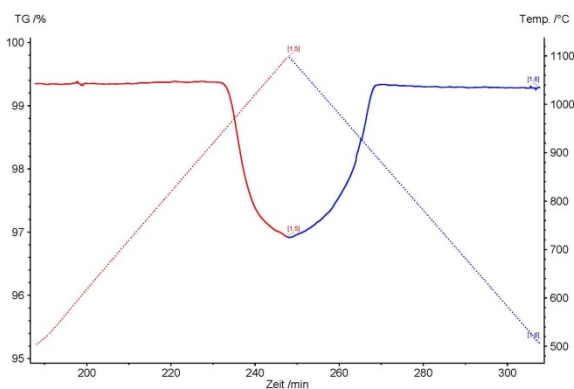


Abbildung 160: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,6$ (Cobaltoxid/Eisenoxid).

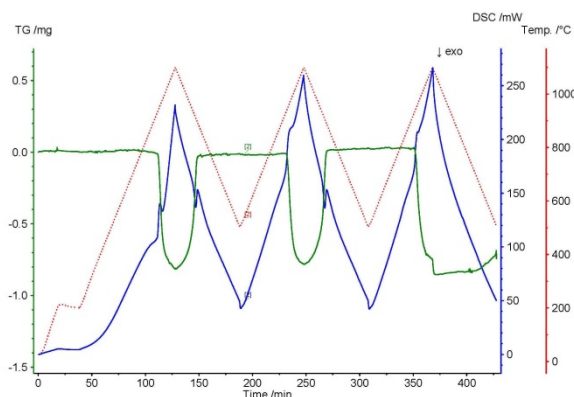


Abbildung 161: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,67$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signa).l

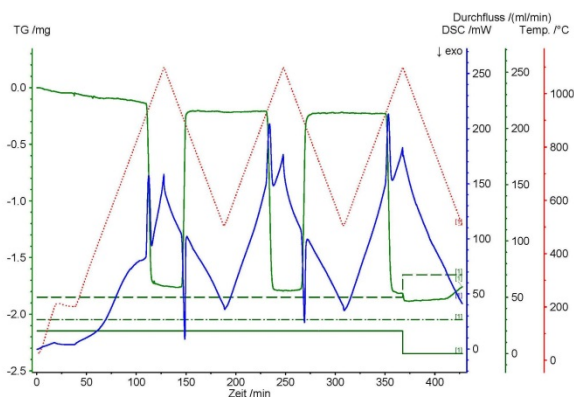


Abbildung 162: STA-Untersuchung von Cobaltoxid/Eisenoxid $x=0,87$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

Cobaltoxid/Manganoxid

Tabelle 40: Massenverlust, Onset-Temperatur, Enthalpie und Reaktionszeit für die einmalige Reduktion der Zusammensetzungen $x=0,1$ des Systems Cobaltoxid/Manganoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Reduktion			Oxidation			
T °C	ΔH J/g	t min	Δm %	T °C	ΔH J/g	t min
-1,9		20,0				

Kupferoxid/Cobaltoxid

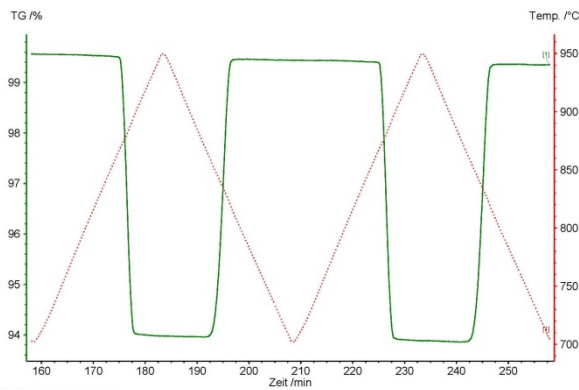


Abbildung 169: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,33$ über 100 Zyklen. Dargestellt sind der 2. und der 3. Zyklus (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal).

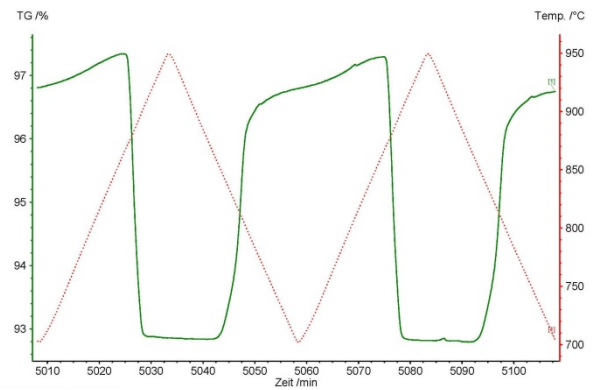


Abbildung 170: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,33$ über 100 Zyklen. Dargestellt sind der 98. und der 99. Zyklus (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal). Es zeigt sich gegenüber Abbildung 169 eine Abnahme der Massenänderung und eine unvollständige Reoxidation.

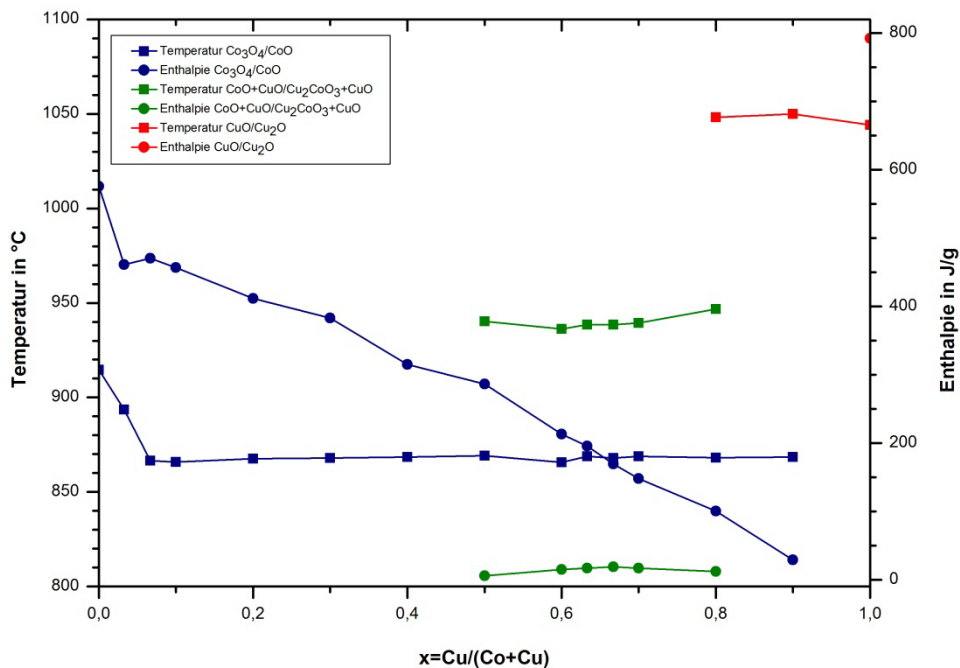


Abbildung 171: Temperatur und Enthalpie aufgetragen gegen die Zusammensetzung für das System Kupferoxid/Cobaltoxid (Reduktion). Dargestellt sind die reaktionsabhängigen messbaren freiwerdenden thermischen Energien (Punkt) und Temperaturen (Quadrat) der Umwandlung von $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ in blau, $\text{CoO} + \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{CoO}_3 + \text{CuO}$ in grün und $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ in rot.

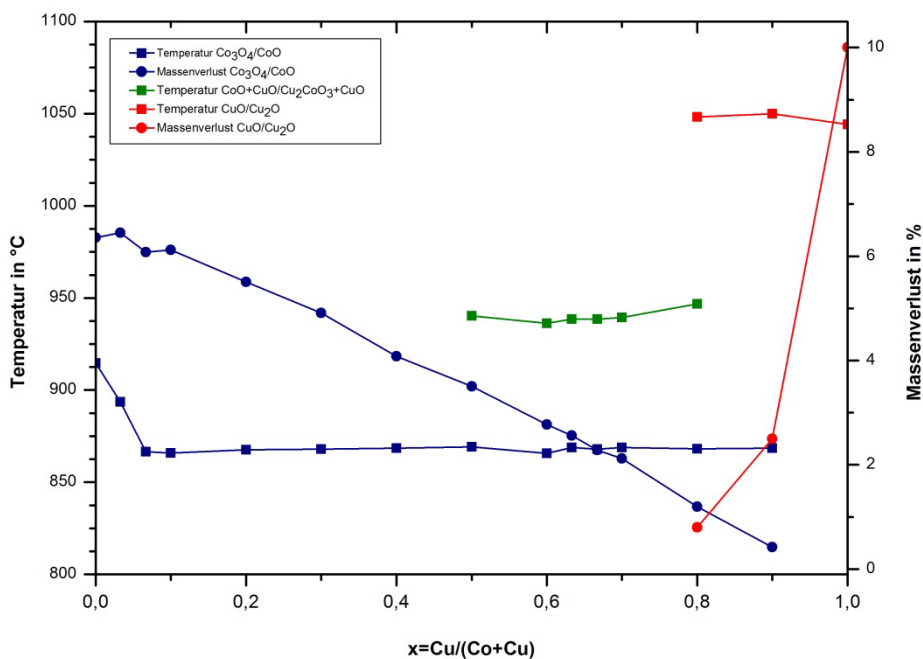


Abbildung 172: Temperatur und Massenverlust aufgetragen gegen die Zusammensetzung für das System Kupferoxid/Cobaltoxid (Reduktion). Dargestellt sind die reaktionsabhängigen messbaren Massenverluste (Punkt) und Temperaturen (Quadrat) der Umwandlung von $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ in blau, $\text{CoO} + \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{CoO}_3 + \text{CuO}$ in grün und $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ in rot.

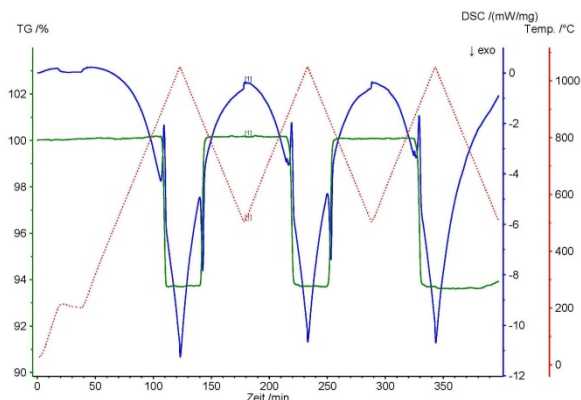


Abbildung 173: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,03$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

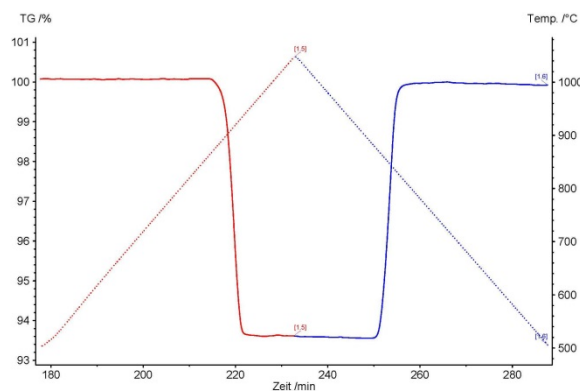


Abbildung 174: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,03$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

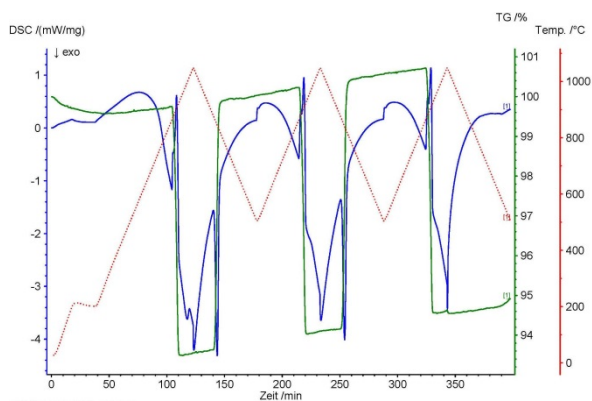


Abbildung 175: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,07$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

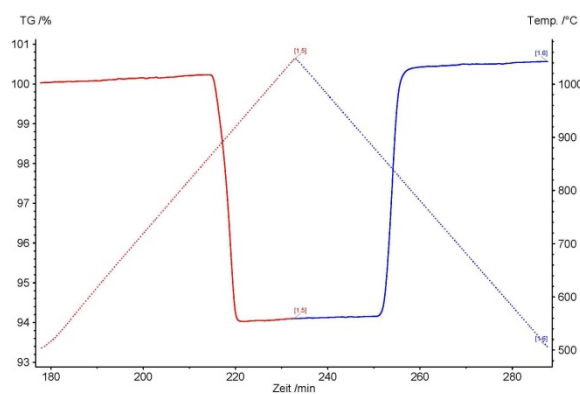


Abbildung 176: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,07$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

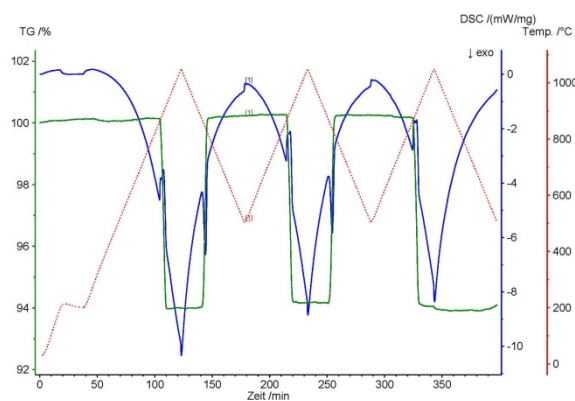


Abbildung 177: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,1$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

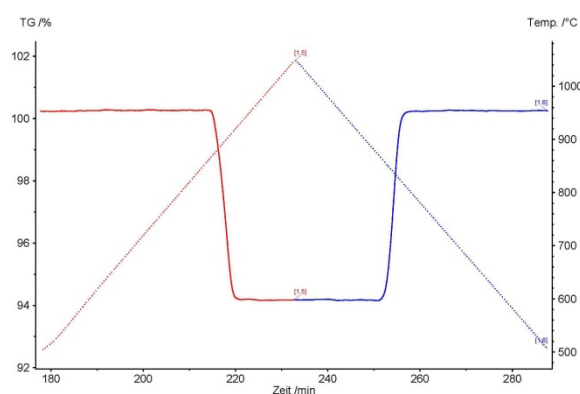


Abbildung 178: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,1$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

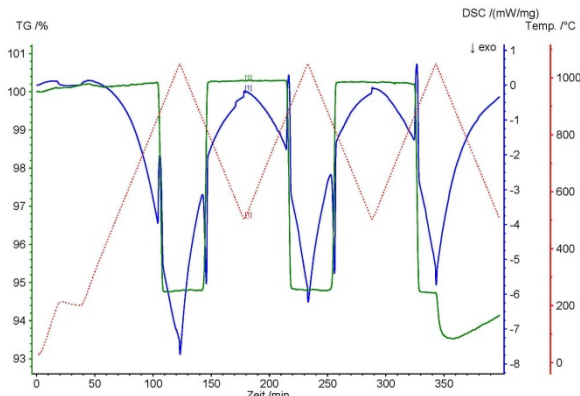


Abbildung 179: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,2$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

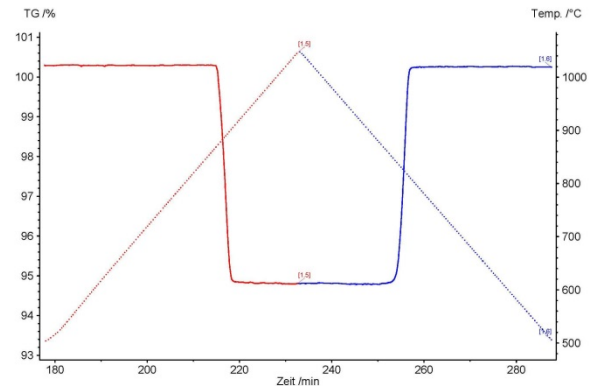


Abbildung 180: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,2$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

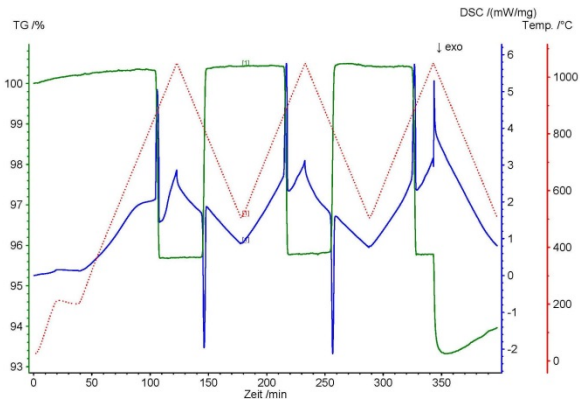


Abbildung 181: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,3$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

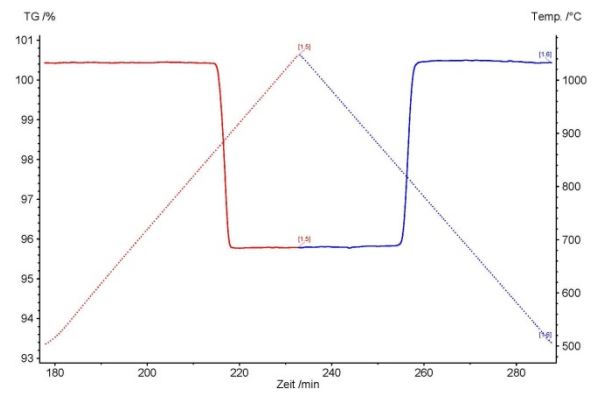


Abbildung 182: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,3$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

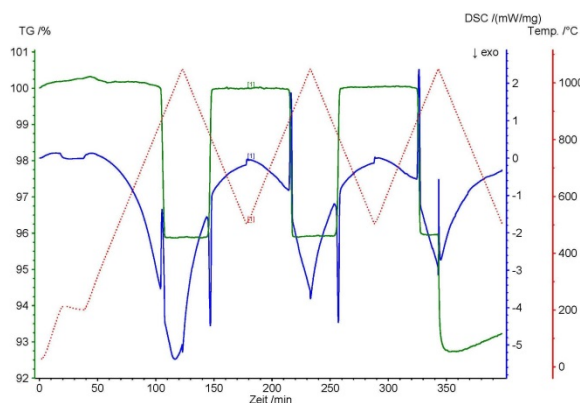


Abbildung 183: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,4$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

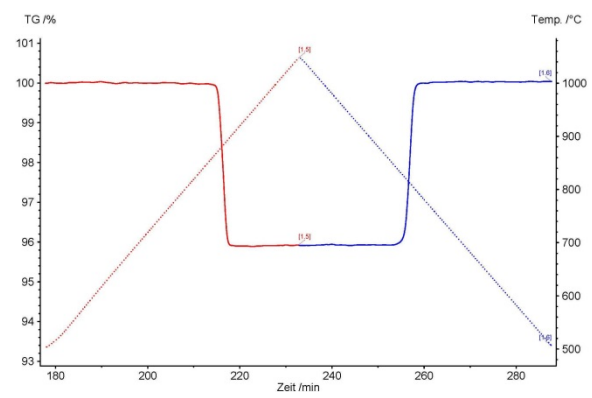


Abbildung 184: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,4$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

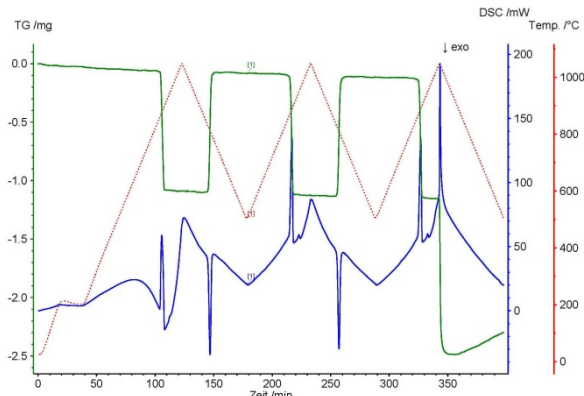


Abbildung 185: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,5$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

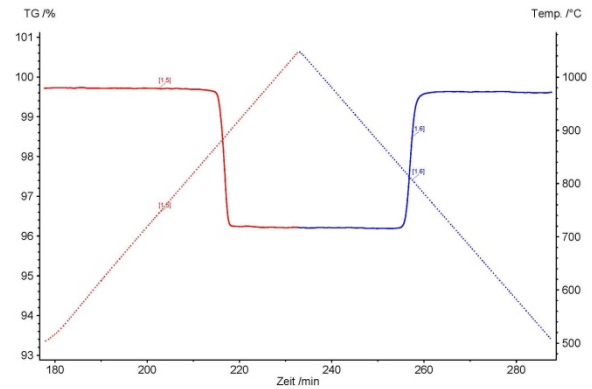


Abbildung 186: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,5$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

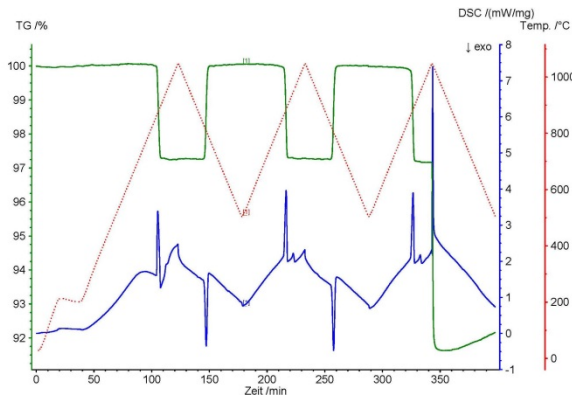


Abbildung 187: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,6$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

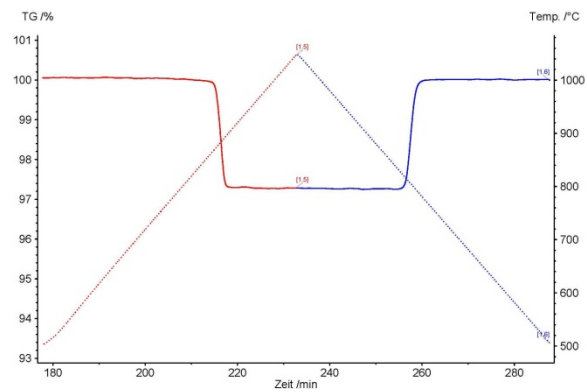


Abbildung 188: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,6$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

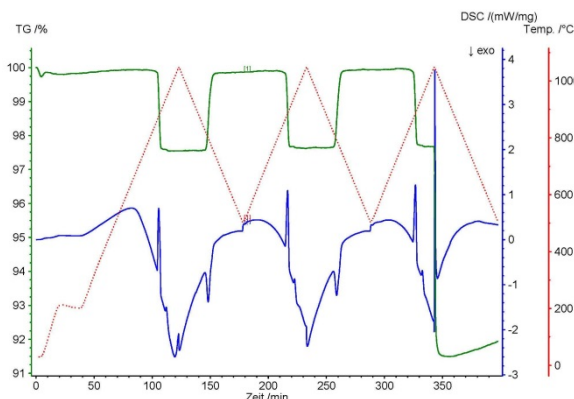


Abbildung 189: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,67$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

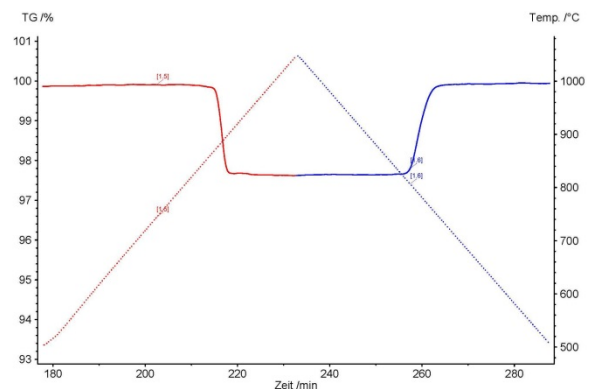


Abbildung 190: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,67$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

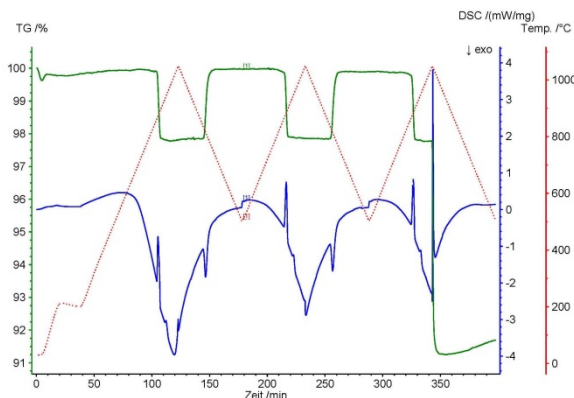


Abbildung 191: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,7$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

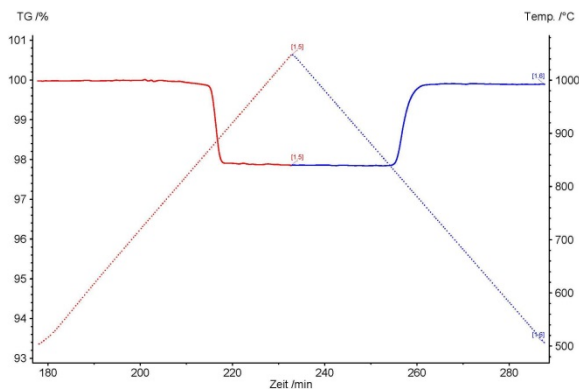


Abbildung 192: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,7$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

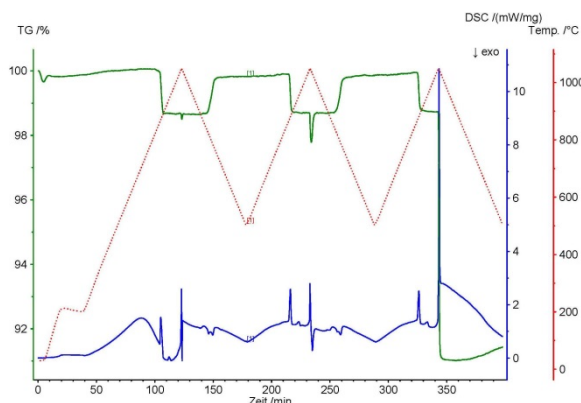


Abbildung 193: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,8$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

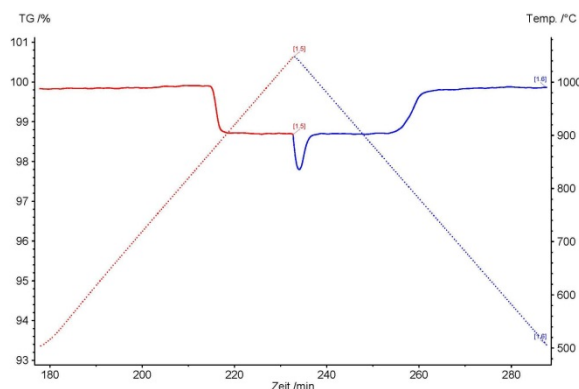


Abbildung 194: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,8$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

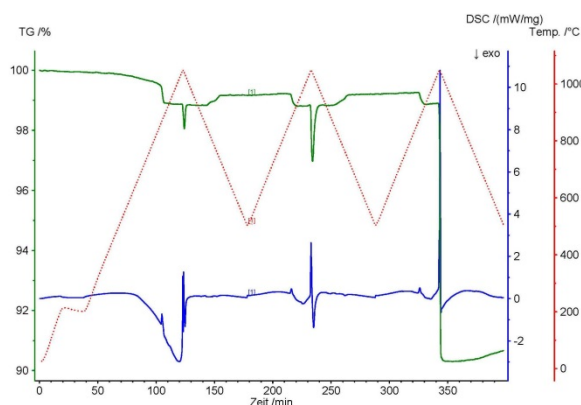


Abbildung 195: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,9$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

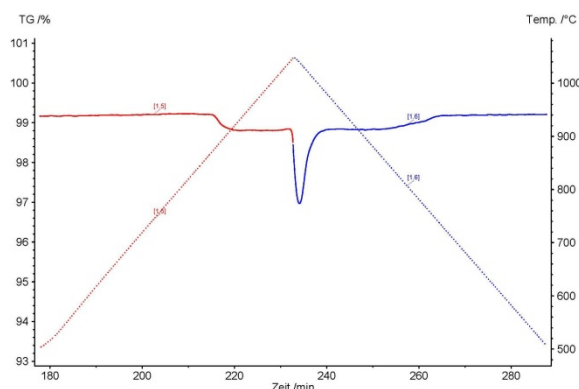


Abbildung 196: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,9$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

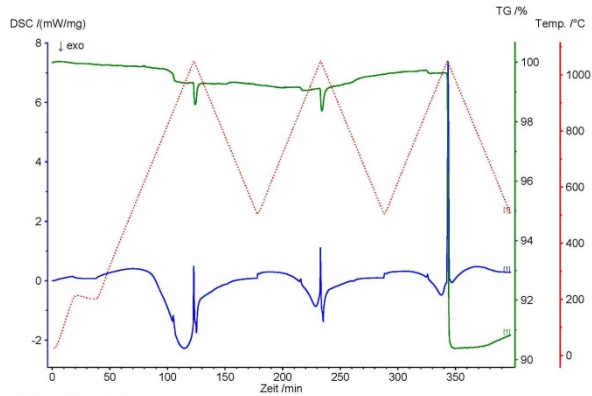


Abbildung 197: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,93$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

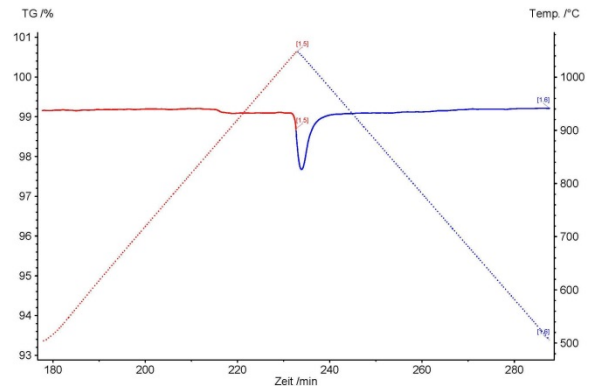


Abbildung 198: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,93$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

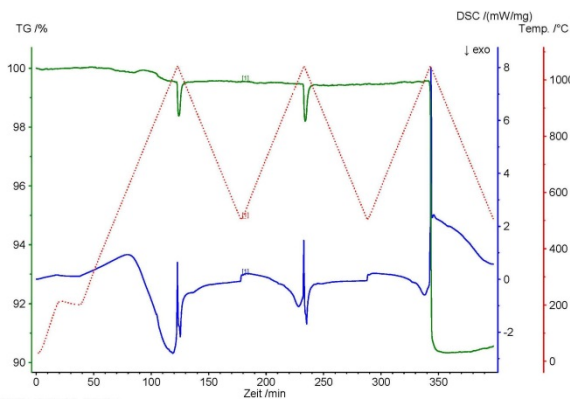


Abbildung 199: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,97$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

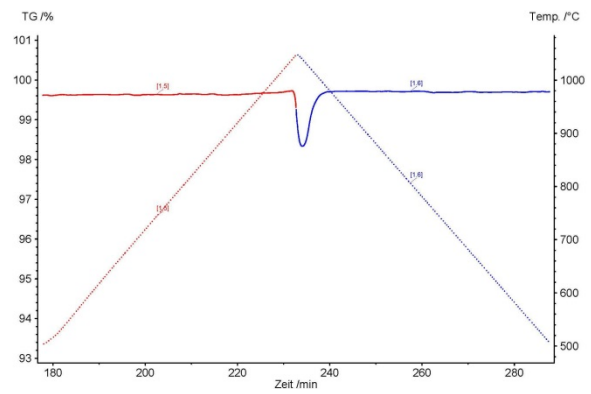


Abbildung 200: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,97$ (Kupferoxid/Cobaltoxid).

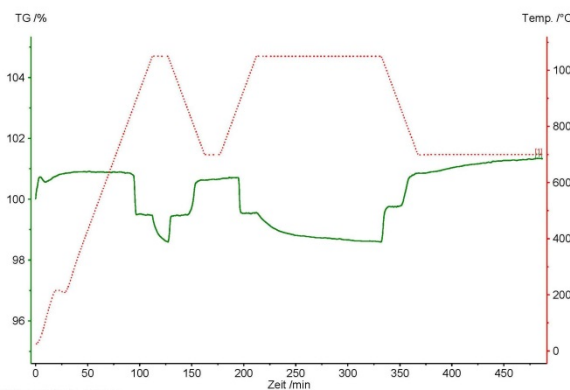


Abbildung 201: Modifizierte STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,8$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal).

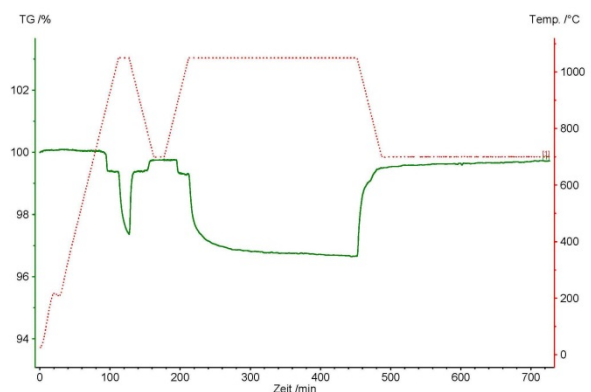


Abbildung 202: Modifizierte STA-Untersuchung von Kupferoxid/Cobaltoxid $x=0,9$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal).

Kupferoxid/Chromoxid

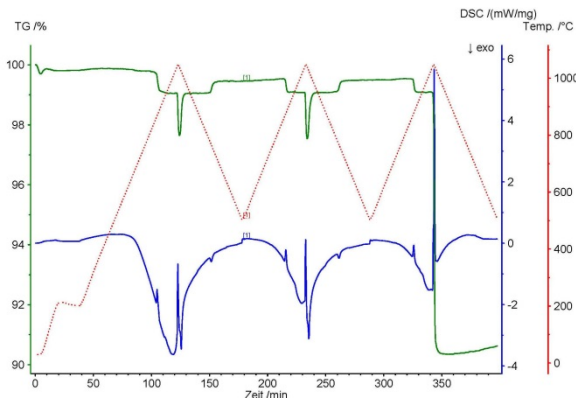


Abbildung 203: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Chromoxid $x=0,16$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

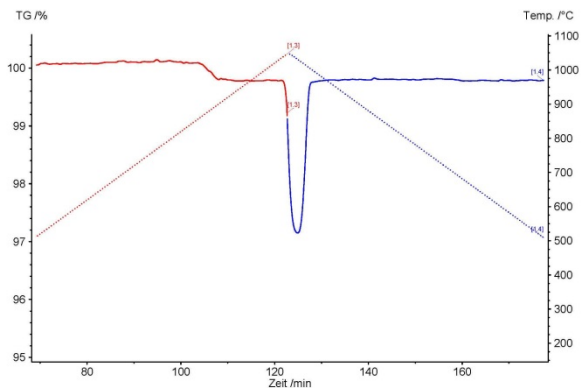


Abbildung 204: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,16$ (Kupferoxid/Chromoxid).

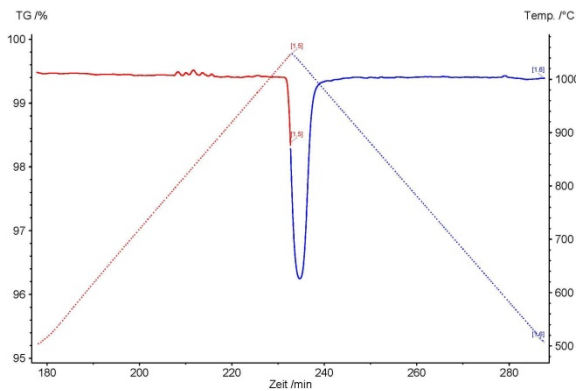


Abbildung 205: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,08$ (Kupferoxid/Chromoxid).

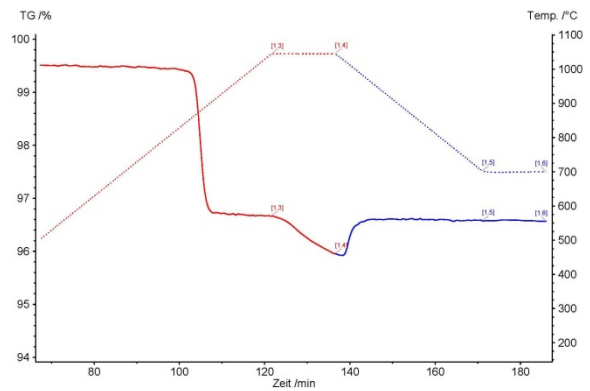


Abbildung 206: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,34$ (Kupferoxid/Chromoxid).

Tabelle 41: Massenverlust und Reaktionszeit für die einmalige Reduktion von $\text{CuCr}_2\text{O}_4+\text{CuO}$ zu $\text{CuCrO}_2+\text{CuO}$ und für die reversible Reaktion von $\text{CuCrO}_2+\text{CuO}$ zu $\text{CuCrO}_2+\text{Cu}_2\text{O}$ der Zusammensetzungen $x=0,08$, $x=0,16$ und $x=0,34$ des Systems Kupferoxid/Chromoxid. Die Daten wurden mittels STA bestimmt.

Zusammensetzung	$\text{CuCr}_2\text{O}_4+\text{CuO}/\text{CuCrO}_2+\text{CuO}$				$\text{CuCrO}_2+\text{CuO}/\text{CuCrO}_2+\text{Cu}_2\text{O}$			
	Reduktion		Oxidation		Reduktion		Oxidation	
	Δm %	t min	Δm %	t min	Δm %	t min	Δm %	t min
8% Cr + 92% Cu	-0,3	8,4			-3,2	3,5	3,2	6,0
16% Cr + 84% Cu	-0,3	6,2			-3,4	3,7	3,4	3,4
34% Cr + 66% Cu	-2,8	5,8			-3,9	16,3	0,8	5,9

Eisenoxid/Kupferoxid

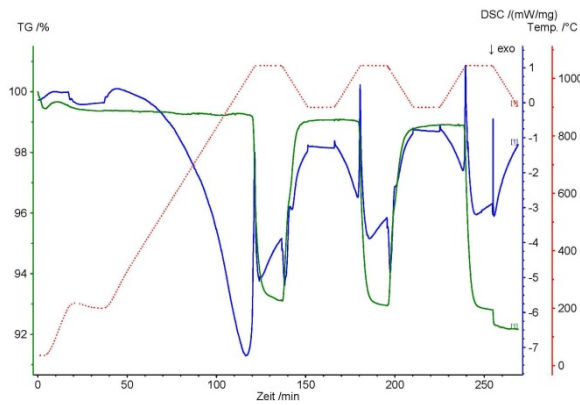


Abbildung 207: STA-Untersuchung von Eisenoxid/Kupferoxid $x=0,33$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

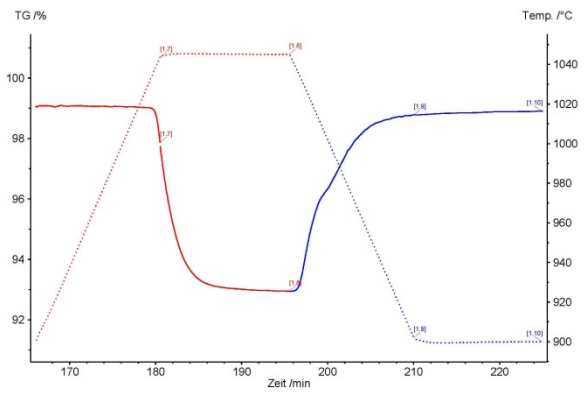


Abbildung 208: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,33$ (Eisenoxid/Kupferoxid).

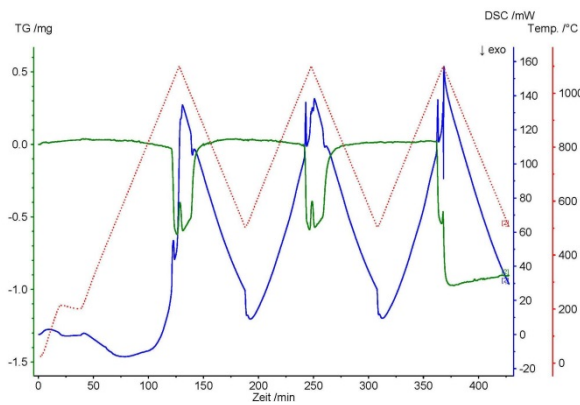


Abbildung 209: STA-Untersuchung von Eisenoxid/Kupferoxid $x=0,67$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

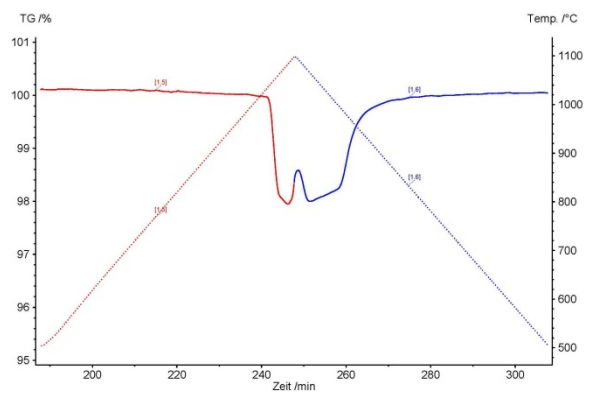


Abbildung 210: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,67$ (Eisenoxid/Kupferoxid).

Kupferoxid/Manganoxid

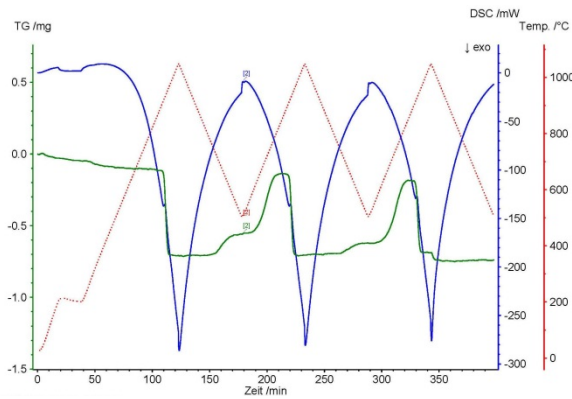


Abbildung 211: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Manganoxid $x=0,03$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

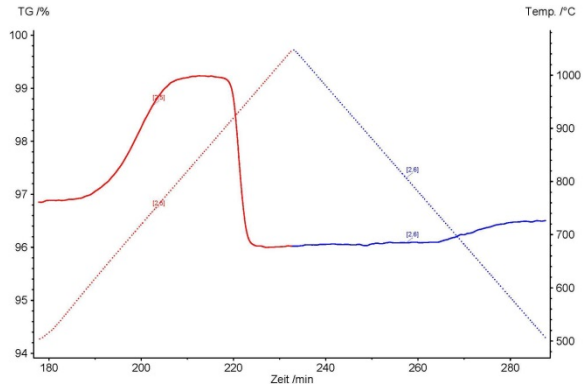


Abbildung 212: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,03$ (Kupferoxid/Manganoxid).

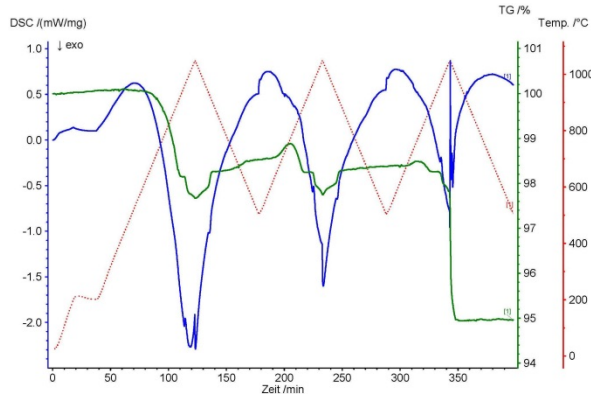


Abbildung 213: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Manganoxid $x=0,27$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

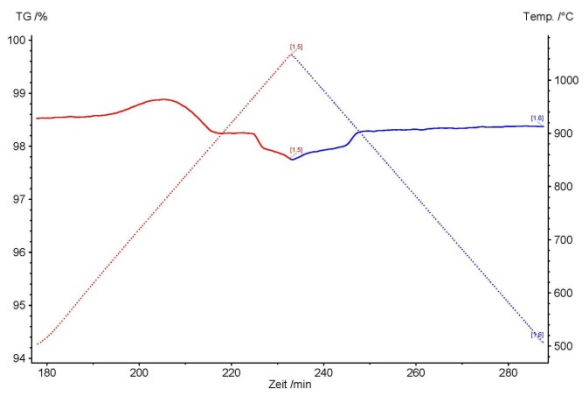


Abbildung 214: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,27$ (Kupferoxid/Manganoxid).

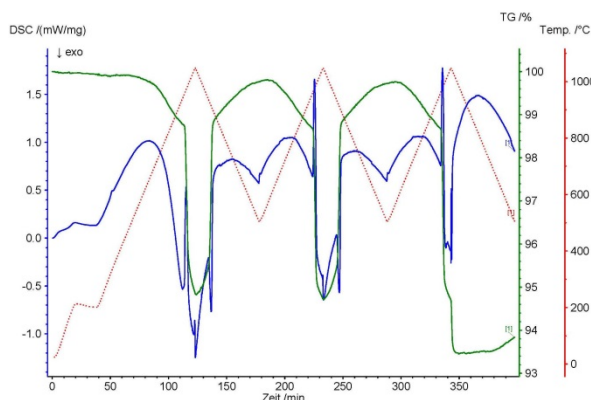


Abbildung 215: STA-Untersuchung von Kupferoxid/Manganoxid $x=0,5$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

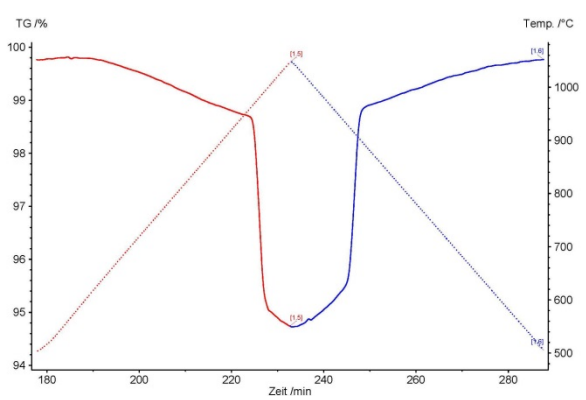


Abbildung 216: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,5$ (Kupferoxid/Manganoxid).

Manganoxid/Eisenoxid

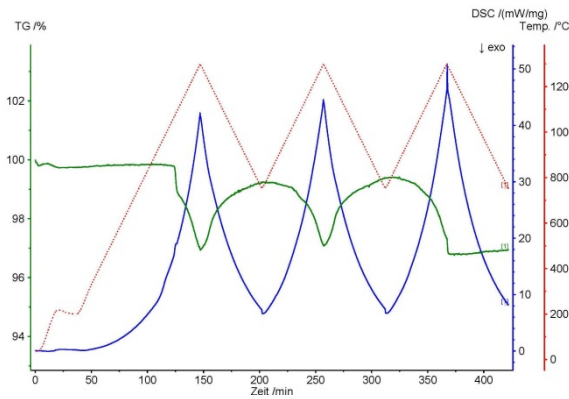


Abbildung 217: STA-Untersuchung von Manganoxid/Eisenoxid $x=0,17$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

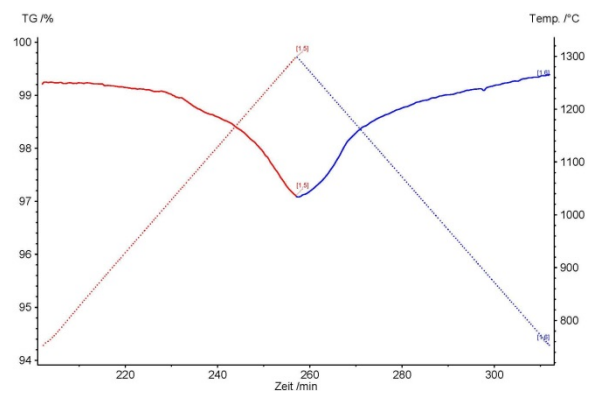


Abbildung 218: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,17$ (Kupferoxid/Manganoxid).

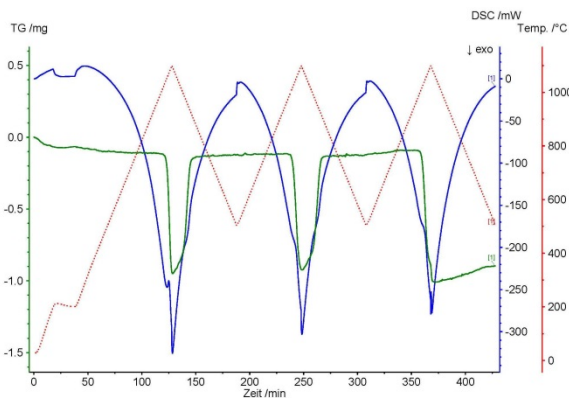


Abbildung 219: STA-Untersuchung von Manganoxid/Eisenoxid $x=0,33$ (rot – Temperaturprogramm, grün – TG-Signal, blau – DSC-Signal).

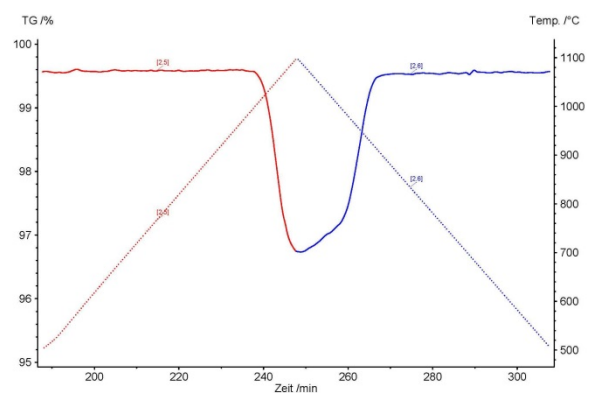


Abbildung 220: TG-Signal (in %) als durchgehende Linie und Temperatur (in °C) als gepunktete Linie aufgetragen gegen die Zeit (in min) für die Reduktion (rot) und Oxidation (blau) von $x=0,33$ (Manganoxid/Eisenoxid).

9.4 REM

Cobaltoxid/Eisenoxid

x=0,33

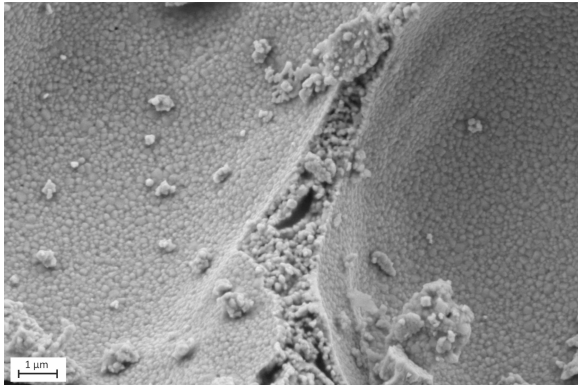


Abbildung 221: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,33$.

x=0,33

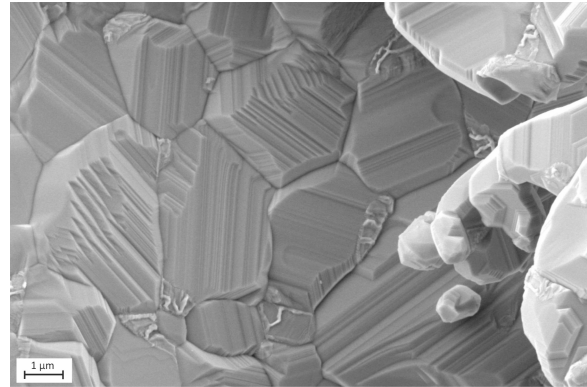


Abbildung 222: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,33$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,47

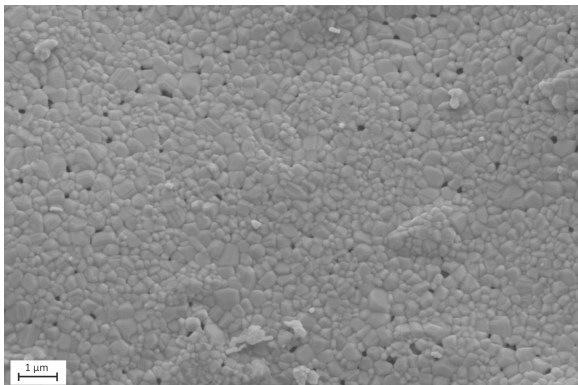


Abbildung 223: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,47$.

x=0,47

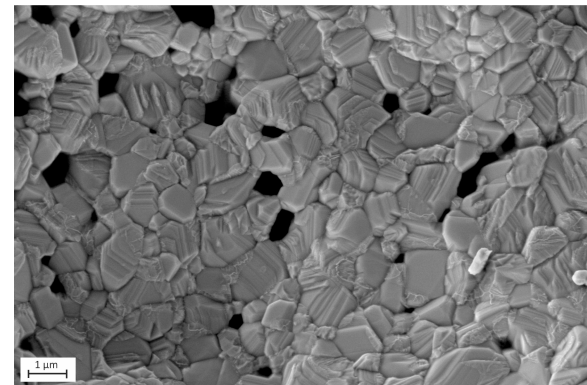


Abbildung 224: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,47$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,53

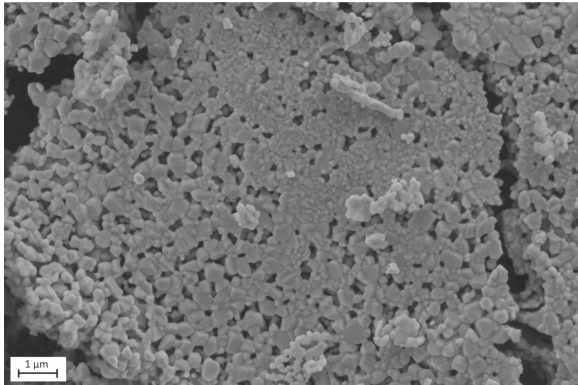


Abbildung 225: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,53$.

x=0,53

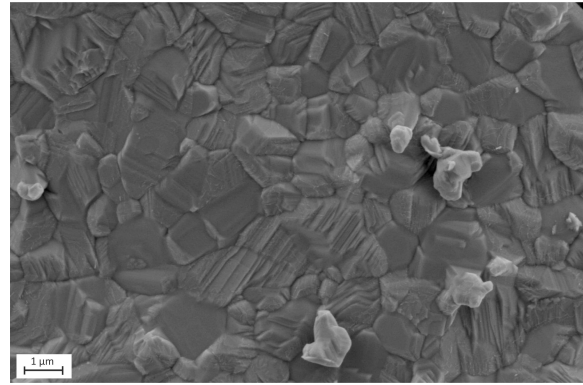


Abbildung 226: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,53$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,6

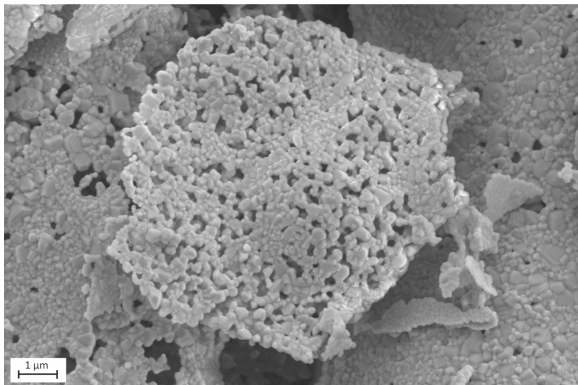


Abbildung 227: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,6$.

x=0,6

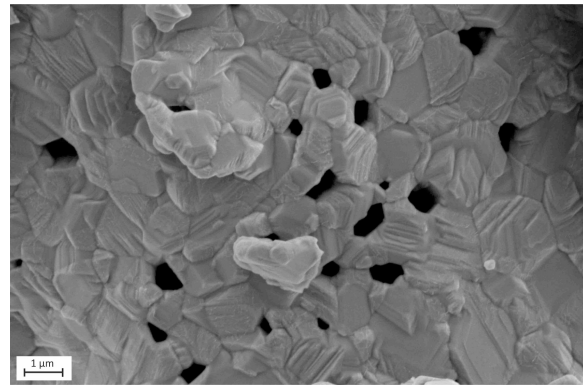


Abbildung 228: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,6$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,67

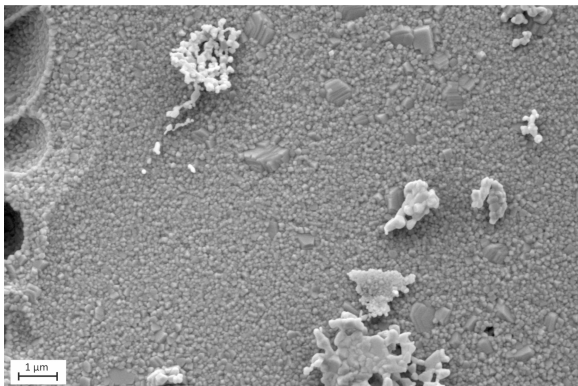


Abbildung 229: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,67$.

x=0,67

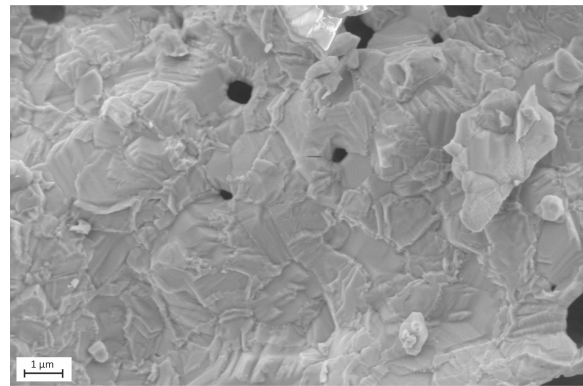


Abbildung 230: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,67$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,87

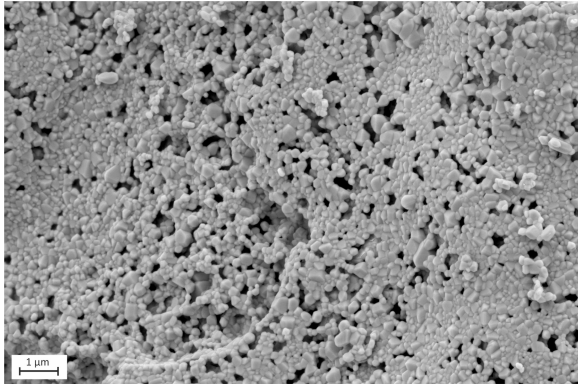


Abbildung 231: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,87$.

x=0,87

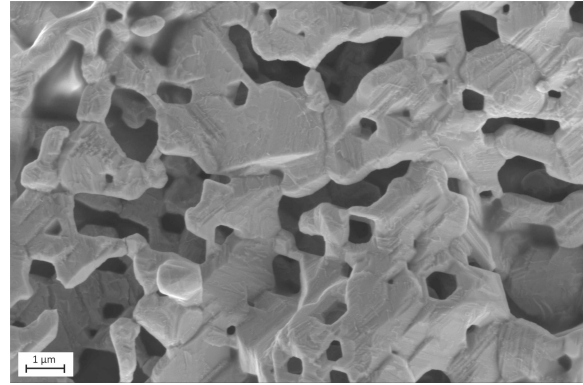


Abbildung 232: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,87$ (Cobaltoxid/Eisenoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Cobaltoxid/Manganoxid

x=0,1

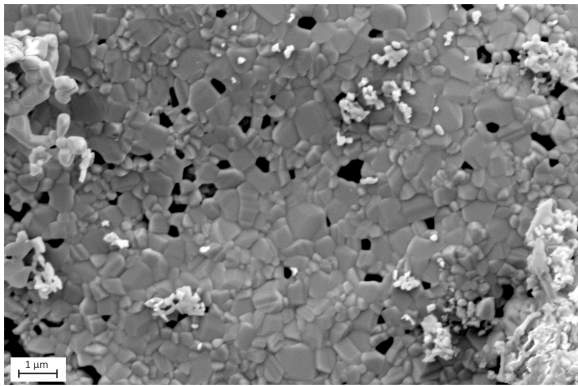


Abbildung 233: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Cobaltoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,1$.

x=0,1

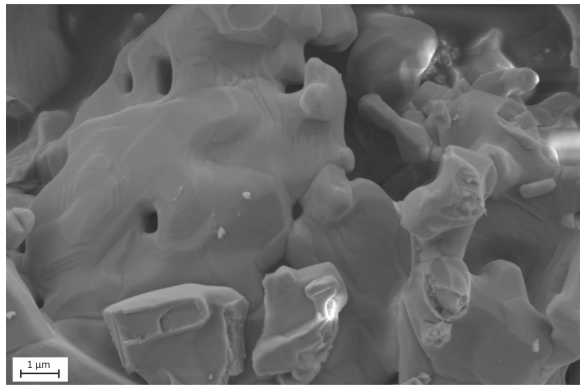


Abbildung 234: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,1$ (Cobaltoxid/Manganoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Kupferoxid/Cobaltoxid

x=0,03

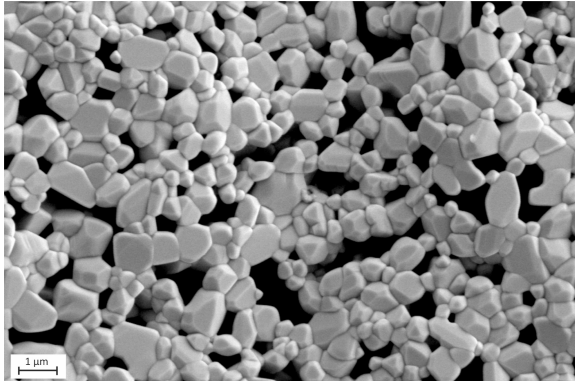


Abbildung 235: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,03$.

x=0,07

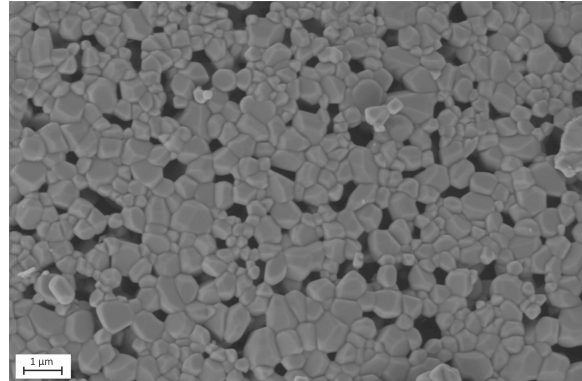


Abbildung 236: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,07$.

x=0,1

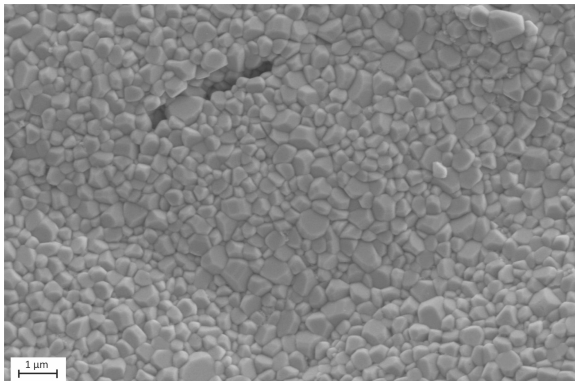


Abbildung 237: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,1$.

x=0,2

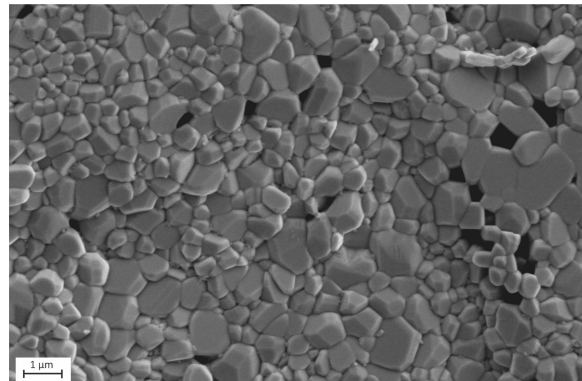


Abbildung 238: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,2$.

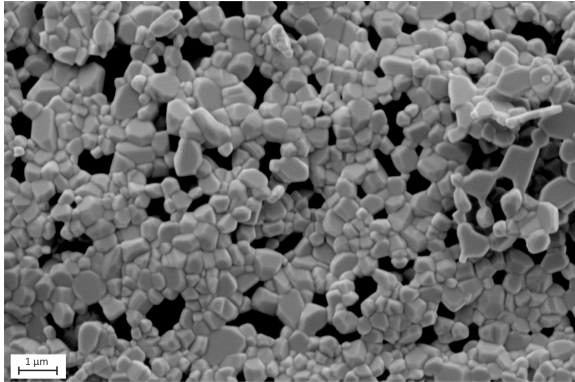
$x=0,3$ 

Abbildung 239: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,3$.

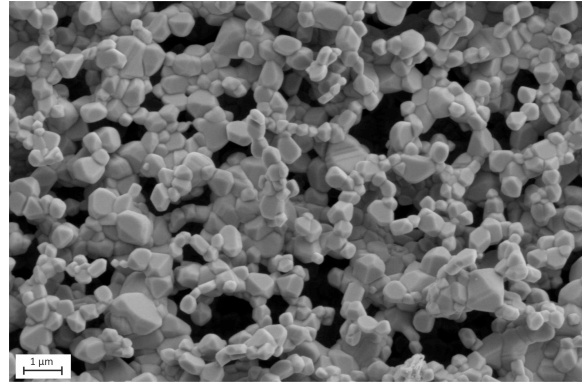
 $x=0,4$ 

Abbildung 240: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,4$.

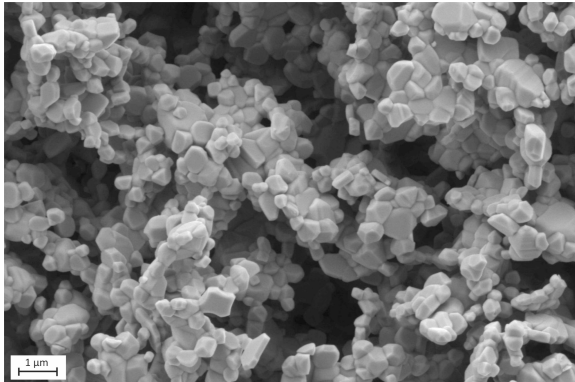
 $x=0,5$ 

Abbildung 241: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,5$.

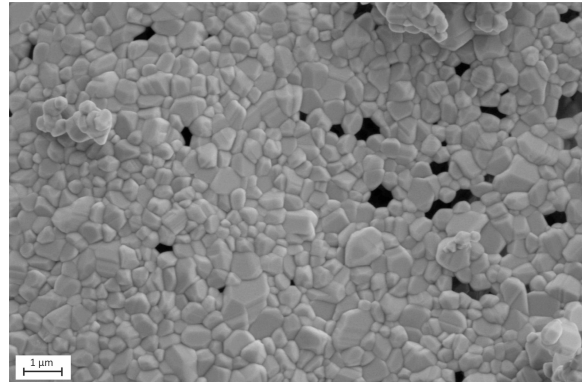
 $x=0,6$ 

Abbildung 242: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,6$.

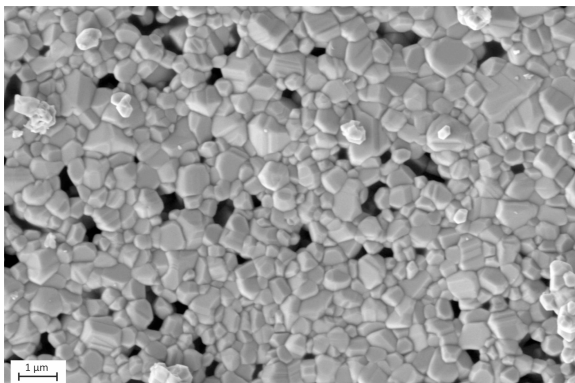
 $x=0,63$ 

Abbildung 243: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,63$.

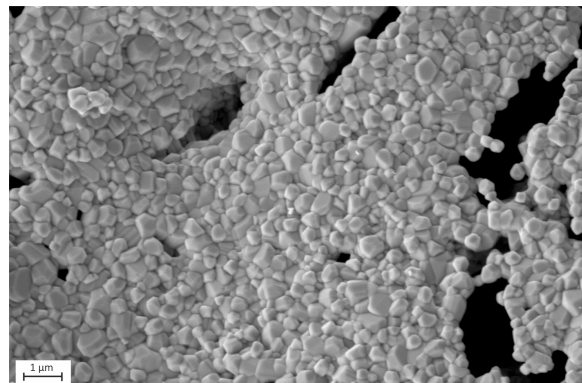
 $x=0,67$ 

Abbildung 244: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,67$.

x=0,7

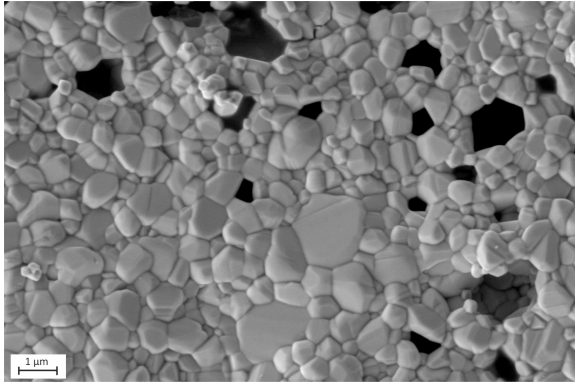


Abbildung 245: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,7$.

x=0,7

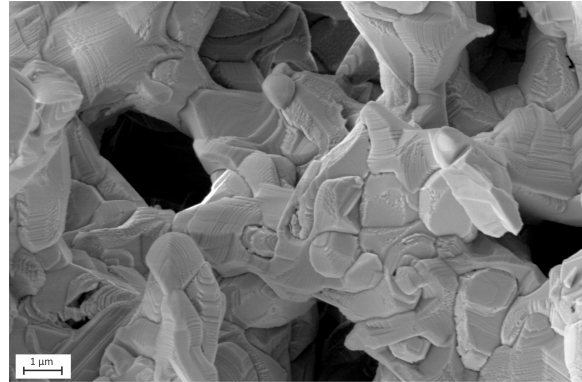


Abbildung 246: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,7$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,8

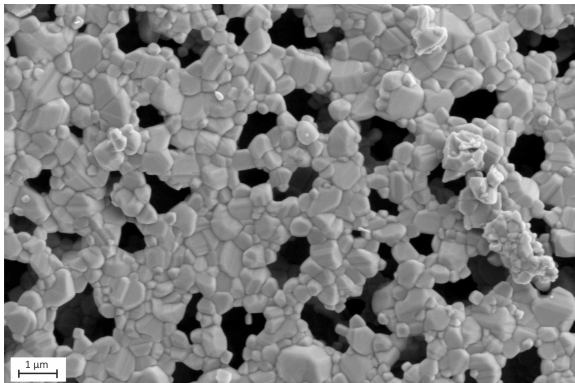


Abbildung 247: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,8$.

x=0,8

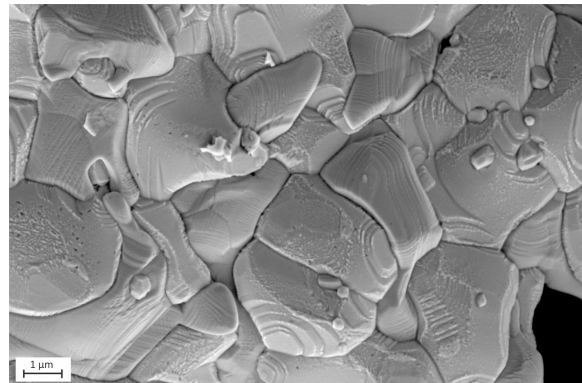


Abbildung 248: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,8$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

x=0,9

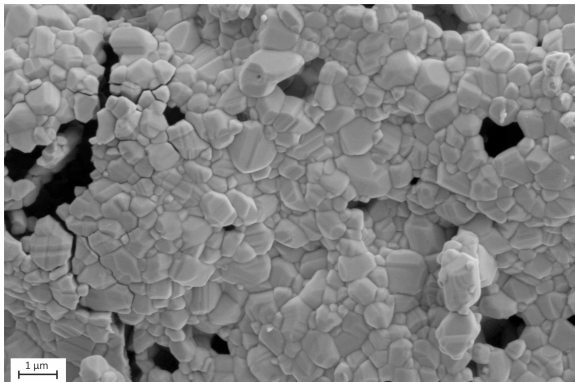


Abbildung 249: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,9$.

x=0,9

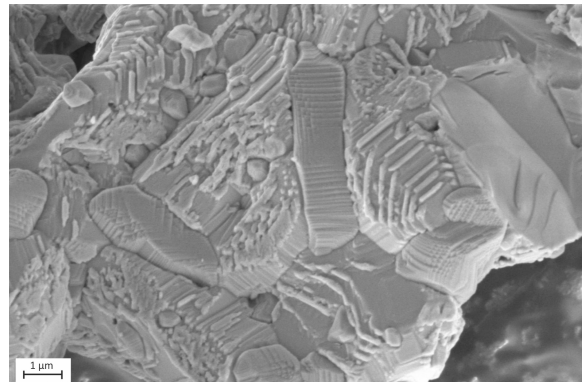


Abbildung 250: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,9$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

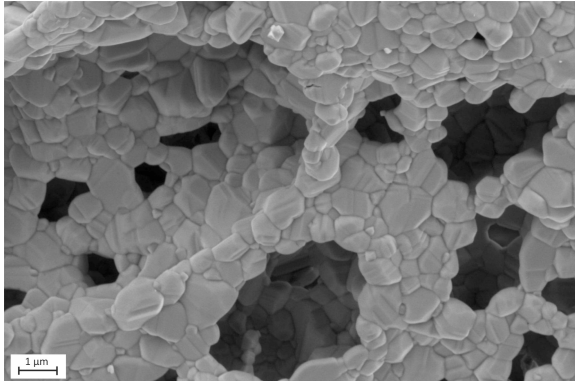
$x=0,93$ 

Abbildung 251: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,93$.

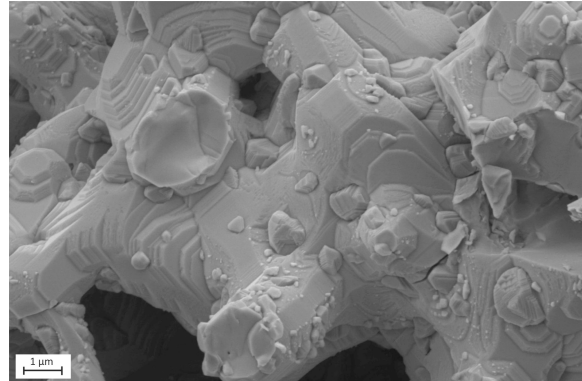
 $x=0,93$ 

Abbildung 252: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,93$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

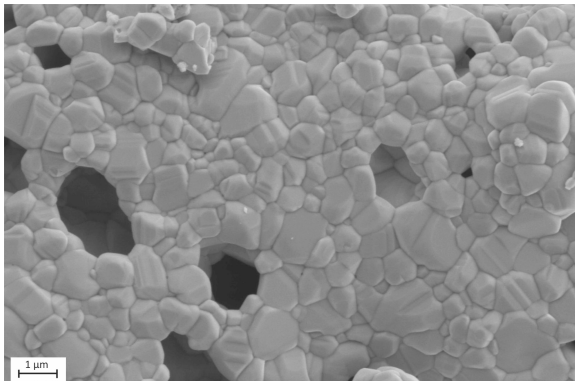
 $x=0,97$ 

Abbildung 253: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Cobaltoxid mit der Zusammensetzung $x=0,97$.

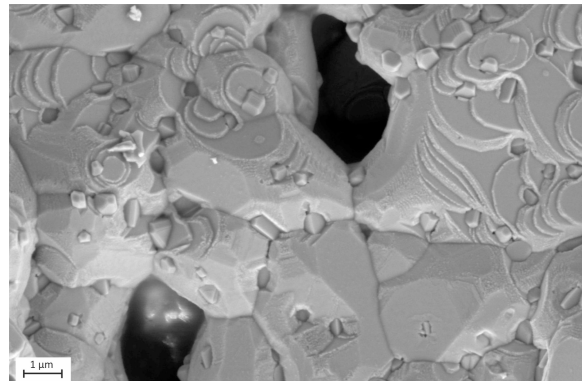
 $x=0,97$ 

Abbildung 254: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,97$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

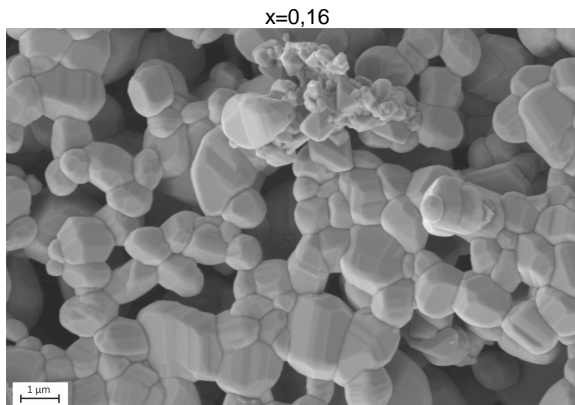
Kupferoxid/Chromoxid

Abbildung 255: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Chromoxid mit der Zusammensetzung $x=0,16$.

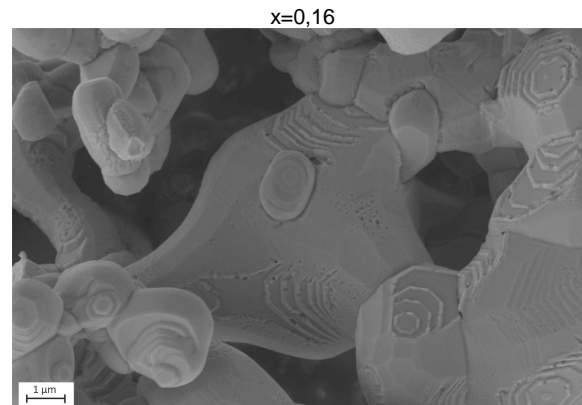


Abbildung 256: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,16$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

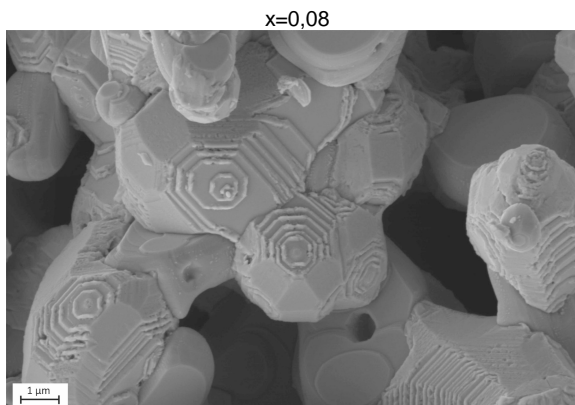


Abbildung 257: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,08$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

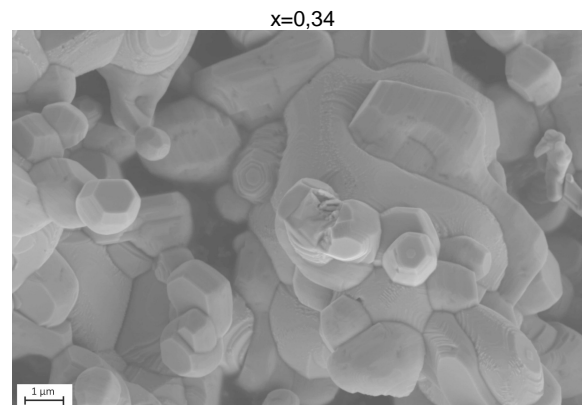


Abbildung 258: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,34$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach der thermischen Zyklisierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Eisenoxid/Kupferoxid

x=0,33

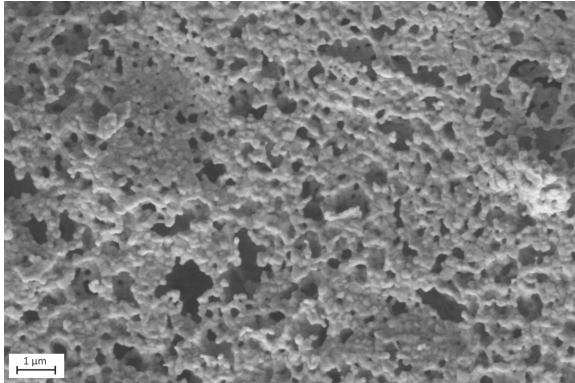


Abbildung 259: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Eisenoxid/Kupferoxid mit der Zusammensetzung $x=0,33$.

x=0,67

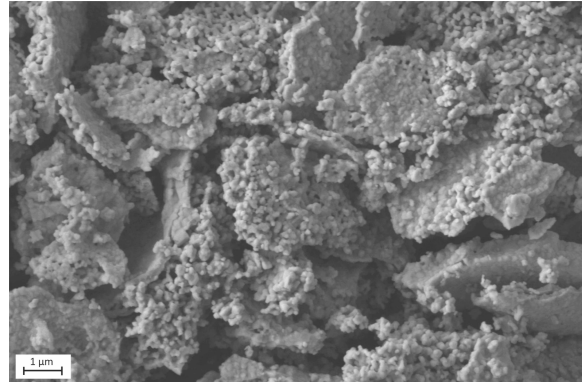


Abbildung 260: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Eisenoxid/Kupferoxid mit der Zusammensetzung $x=0,67$.

Kupferoxid/Manganoxid

x=0,03

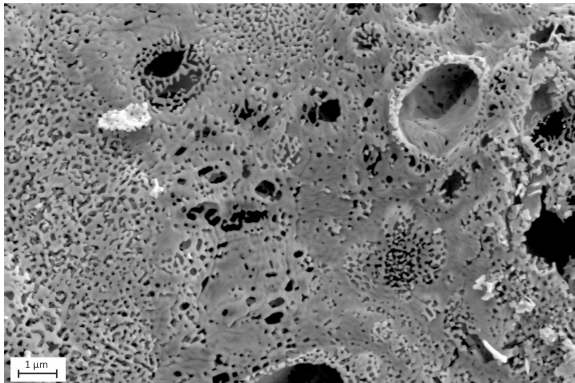


Abbildung 261: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,03$.

x=0,27

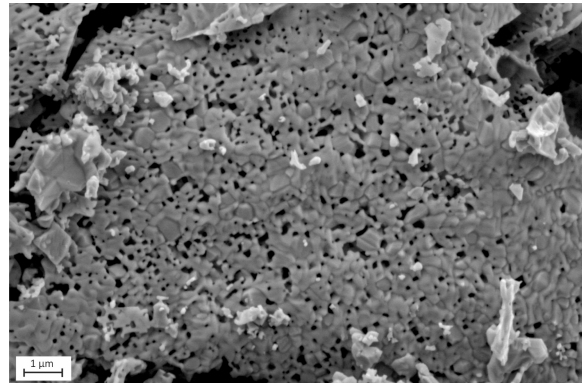


Abbildung 262: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,27$.

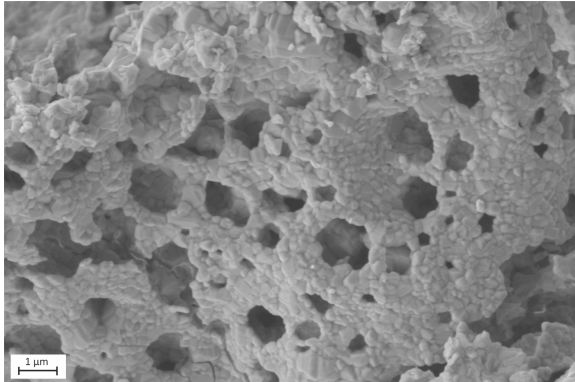
$x=0,87$ 

Abbildung 263: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Kupferoxid/Manganoxid mit der Zusammensetzung $x=0,87$.

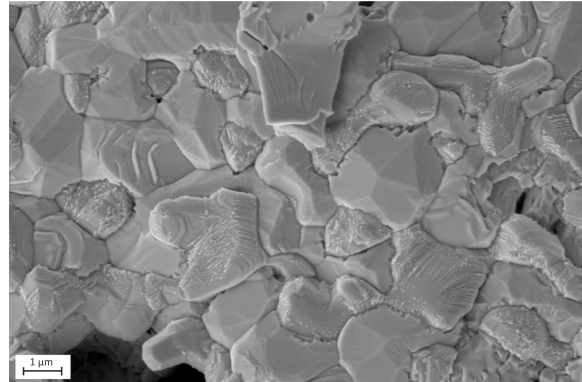
 $x=0,87$ 

Abbildung 264: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,87$ (Kupferoxid/Manganoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Aluminiumoxid/Manganoxid

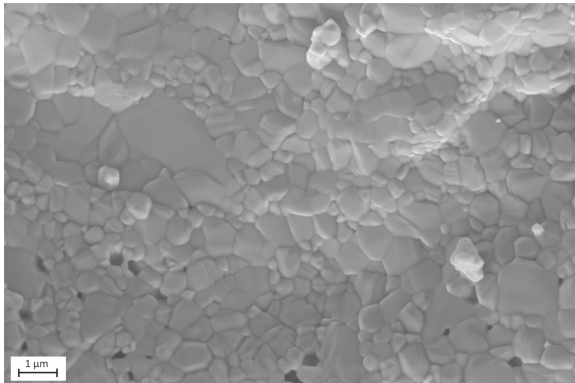
 $x=0,05$ 

Abbildung 265: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,05$ (Manganoxid/Aluminiumoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

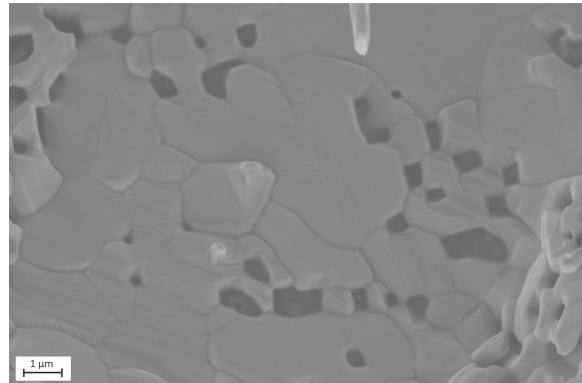
 $x=0,2$ 

Abbildung 266: REM Aufnahme der Zusammensetzung $x=0,2$ (Manganoxid/Aluminiumoxid) nach der thermischen Zyklierung in der STA und dem Abkühlen unter Stickstoff.

Manganoxid/Eisenoxid

x=0,17

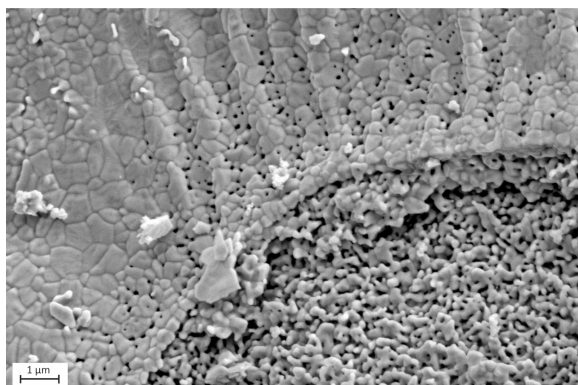


Abbildung 267: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Manganoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,17$.

x=0,33

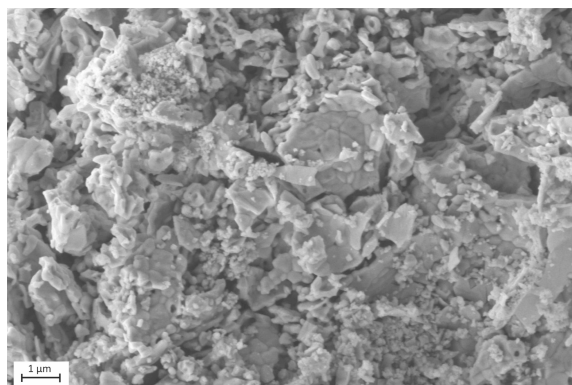


Abbildung 268: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Manganoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,33$.

x=0,67

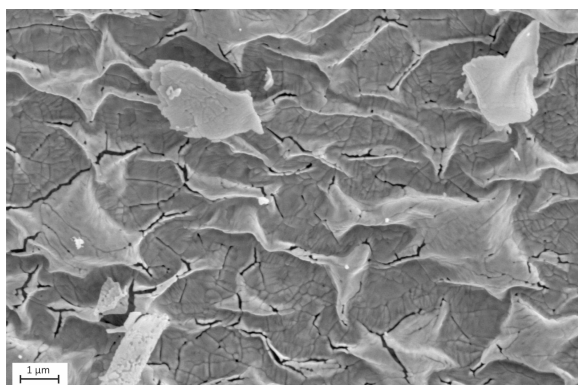


Abbildung 269: REM Aufnahme von dem pulverförmigen Ausgangsmaterial des Systems Manganoxid/Eisenoxid mit der Zusammensetzung $x=0,67$.

9.5 XRD

Cobaltoxid/Manganoxid

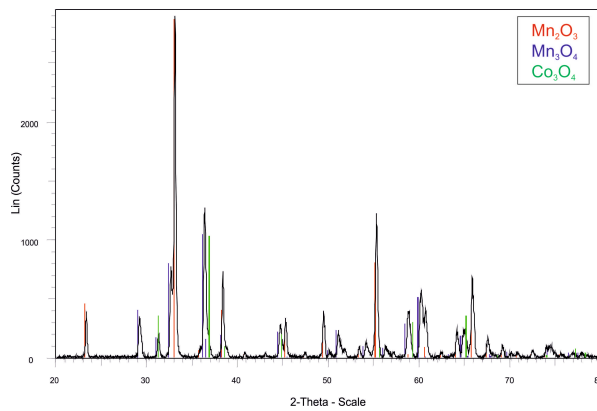


Abbildung 270: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials mit der Zusammensetzung $x=0,1$ (Cobaltoxid/Manganoxid), zeigt Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442), Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) und Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

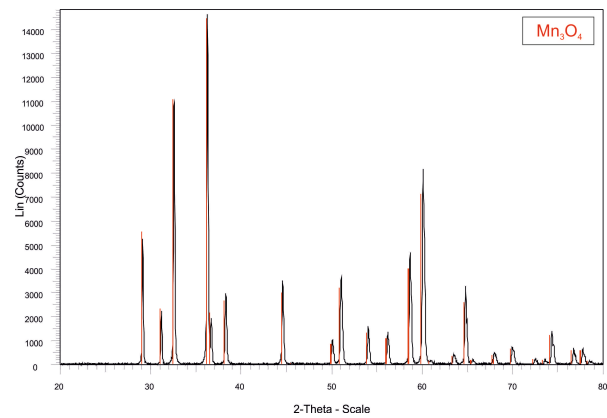


Abbildung 271: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzung $x=0,1$ (Cobaltoxid/Manganoxid), Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Kupferoxid/Cobaltoxid

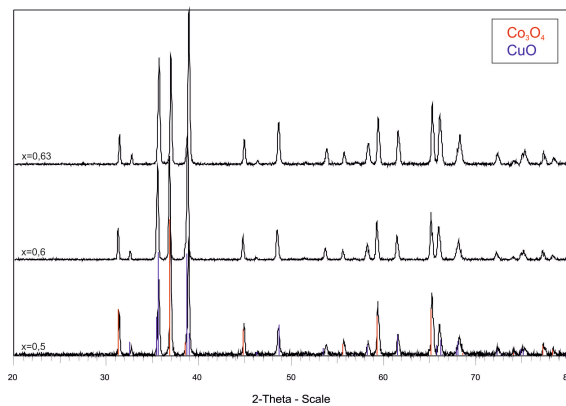


Abbildung 272: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien mit den Zusammensetzungen $x=0,5$, $x=0,6$ und $x=0,63$ (Kupferoxid/Cobaltoxid), Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

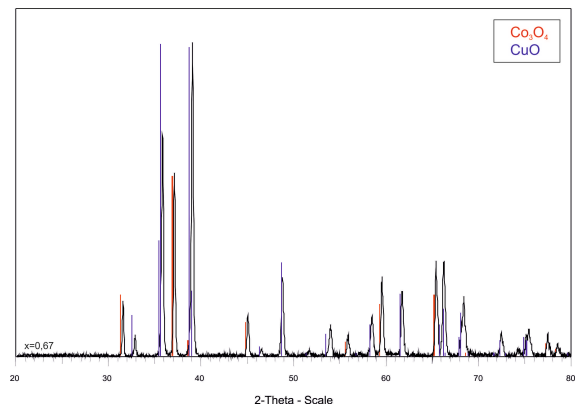


Abbildung 273: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials mit der Zusammensetzung $x=0,67$ (Kupferoxid/Cobaltoxid), Co_3O_4 (ICDD PDF-2; #00-042-1467) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

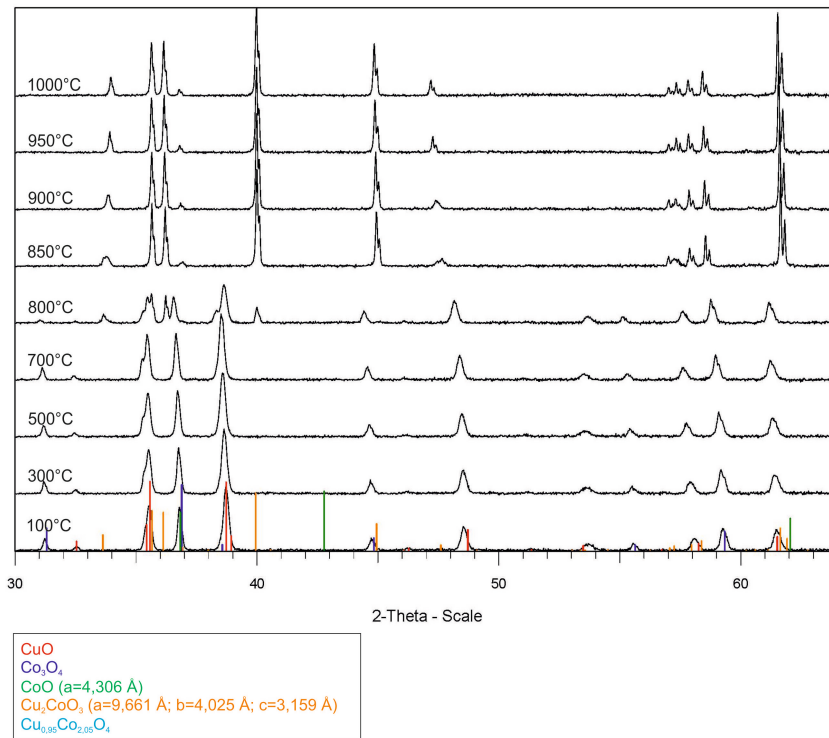


Abbildung 274: Hochtemperatur XRD-Messung [22] der Zusammensetzung $x=0,67$ (Kupferoxid/Cobaltoxid) von 1000 °C bis 100 °C. Abgebildet ist das Abkühlen der Probe.

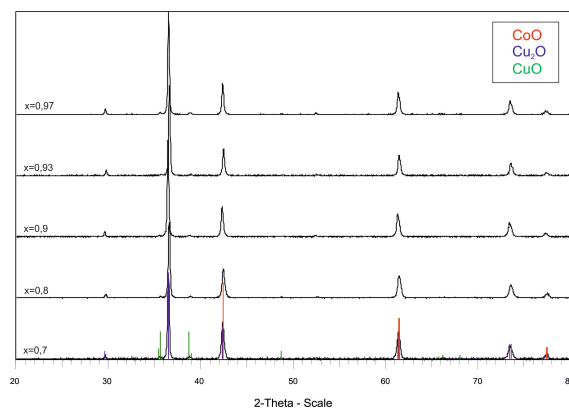


Abbildung 275: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, für die Zusammensetzungen $x=0,7$, $x=0,8$, $x=0,9$, $x=0,93$ und $x=0,97$, CoO (ICDD PDF-2; #00-048-1719), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667) und Kleinstmengen CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Kupferoxid/Chromoxid

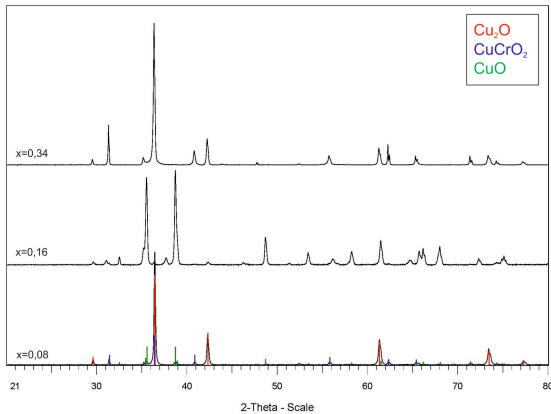


Abbildung 276: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzungen $x=0,08$; $x=0,16$ und $x=0,34$ (Kupferoxid/Chromoxid), Cu₂O (ICDD PDF-2; #00-005-0667), CuCrO₂ (ICDD PDF-2; #01-074-0983) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

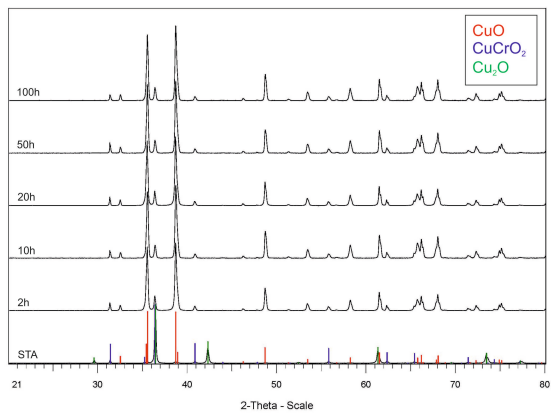


Abbildung 277: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,08$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 2, 10, 20, 50 und 100 h (bei 800 °C) [22].

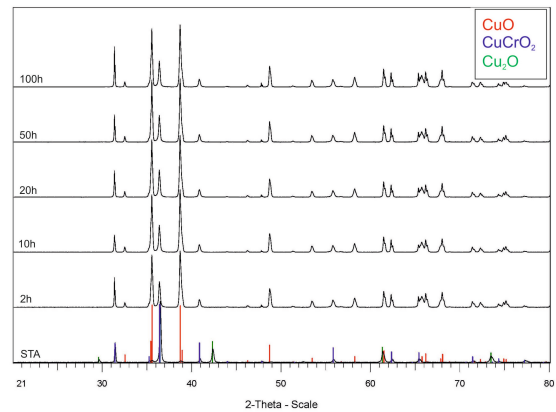


Abbildung 278: XRD-Aufnahme für die Zusammensetzung $x=0,16$ (Kupferoxid/Chromoxid) nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA, sowie nach der versuchten Reoxidation im Kammerofen für 2, 10, 20, 50 und 100 h (bei 800 °C) [22].

Kupferoxid/Manganoxid

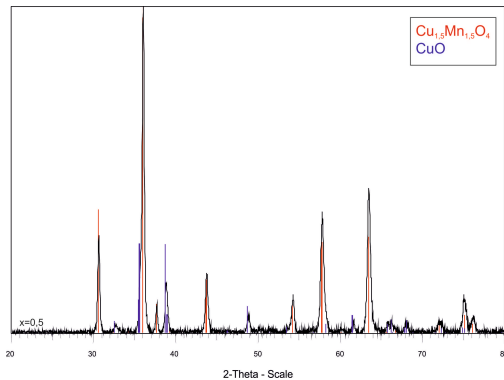


Abbildung 279: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials mit der Zusammensetzung $x=0,87$ (Kupferoxid/Manganoxid), $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (ICDD PDF-2; #01-070-0260) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

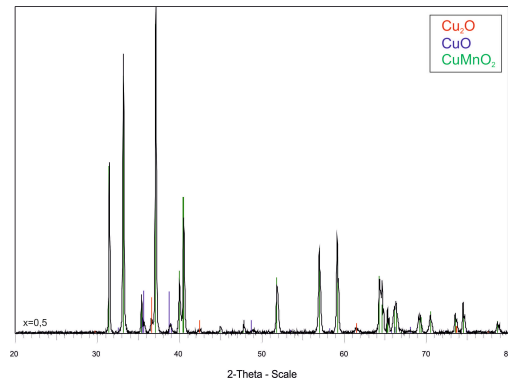


Abbildung 280: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzung $x=0,87$ (Kupferoxid/Manganoxid), Cu_2O (ICDD PDF-2; #00-005-0667), CuMnO_2 (ICDD PDF-2; #01-083-0034) und CuO (ICDD PDF-2; #00-048-1548) [22].

Aluminiumoxid/Manganoxid

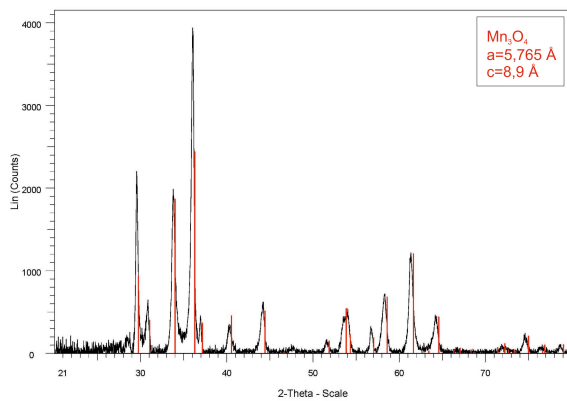


Abbildung 281: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzung $x=0,05$ (Manganoxid/Aluminiumoxid), Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) [22].

Manganoxid/Eisenoxid

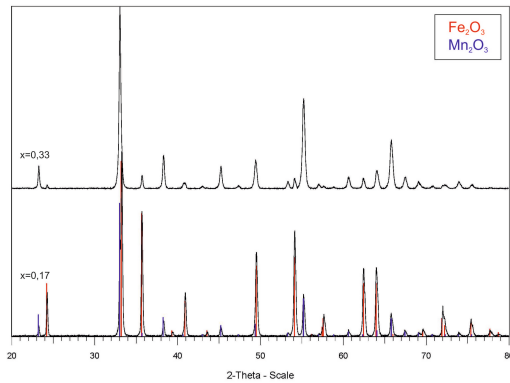


Abbildung 282: XRD-Analyse der Ausgangsmaterialien mit den Zusammensetzungen $x=0,17$ und $x=0,33$ (Manganoxid/Eisenoxid), Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) und Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442) [22].

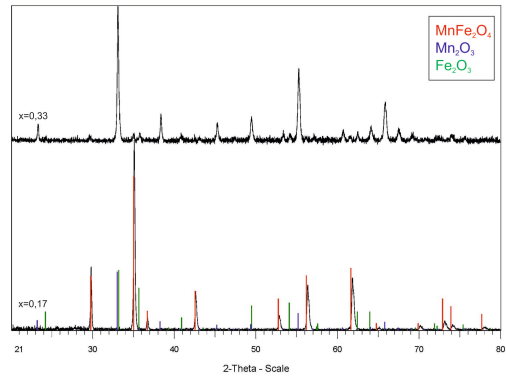


Abbildung 283: XRD-Analyse zeigt, nach dem Abkühlen unter Stickstoff in der STA für die Zusammensetzungen $x=0,17$ und $x=0,33$ (Manganoxid/Eisenoxid), MnFe_2O_4 (ICDD PDF-2; #00-010-0319), Mn_3O_4 (ICDD PDF-2; #01-080-0382) und Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) [22].

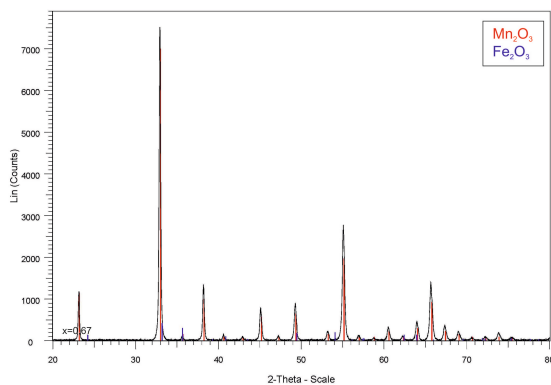


Abbildung 284: XRD-Analyse des Ausgangsmaterials mit der Zusammensetzungen $x=0,67$ (Manganoxid/Eisenoxid), Fe_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-033-0664) und Mn_2O_3 (ICDD PDF-2; #00-041-1442) [22].

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tina Block
Geburtsdatum: 31.01.1989
Geburtsort: Erfurt
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Anschrift: Dienstlich:
DLR e.V.
Linder Höhe
Geb. 26 (WF/Raum 113)
51147 Köln
Tel.: 02203 6013949
E-Mail: Tina.Block@dlr.de

Werdegang

seit 02/2012 Promotion am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
zum Thema: „Metalloxide zur thermochemischen
Hochtemperaturwärmespeicherung“
betreut durch Prof. Dr. J.-C. Buhl (Leibniz-Universität Hannover,
Fachbereich: Mineralogie) und Prof. Dr. M. Schmücker (DLR, Institut
für Werkstoff-Forschung)

09/2011 Abschluss als Diplom Mineralogin (Dipl. Min.)
an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena

10/2007 bis 09/2011 Studium der Mineralogie
an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena

05/2007 Abitur
Staatliches Gymnasium „Johann Gutenberg“, Erfurt

Praktika

03/2011 bis 04/2011 Achtwöchiges Praktikum
Fraunhofer IKTS Hermsdorf
Abteilung: Analytik

03/2010 bis 04/2010 sechswöchiges Forschungspraktikum
GeoForschungsZentrum Potsdam
Thema „Experimental simulation of mantle wedge metasomatism“

Publikationen

- 2014 Block, T., Knoblauch, N., Schmücker, M. (2014), *The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical energy storage material*. *Thermochimica Acta*, 577, 25-32.

Konferenzbeiträge

- 2015 Block, T., Simon, H., Schmücker, M. 2015, „*Cobalt containing metal oxide systems as thermochemical storage material*“. CMCEE, Vancouver, Canada, 14-19 June.
- 2015 Block, T., Simon, H., Schmücker, M. 2015, „*The CuO/Co₃O₄ system as thermochemical storage material*“. ICACC, Daytona Beach, Florida, USA, 25-30 Januar.
- 2013 Block, T., Schmücker, M. 2013, „*Transition metal oxides for high temperature thermochemical energy storage*“. EuroMat, Sevilla, Spain, 8-13 September.
- 2010 Block, T., Wunder, B. 2010, „*Experimental simulation of mantle wedge metasomatism*“. Jahrestagung DMG, Münster, Germany, 19-22 September.