

Keramische Rohstoffe aus dem pulsierenden Heißgasstrom

Viktor Drescher¹, Johannes Buchheim¹

Kurzfassung: Mithilfe der Technologie der Glatt Pulversynthese und den darauf basierenden Prozessen der Sprühtrocknung und Sprühkalzinierung werden neuartige Möglichkeiten in der Rohstoffherstellung aufgezeigt. Die Beispiele Barium-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid (BSCF) sowie einerseits dotiertem und andererseits beschichtetem Zirkoniumdioxid zeigen die Potenziale, die in der Technologie stecken.

Abstract: By using Glatt's powder synthesis technology and the associated spray drying and calcination processes, new opportunities in raw material production have been explored. In this article, the inherent potential of barium strontium cobalt iron oxide (BSCF) as well as doped and coated zirconium dioxide is described.

Keywords: Zirconiumdioxid, BSCF, Rohstoffentwicklung, Sprühtrocknung, Kalzinierung, Pulversynthese

1. Einleitung

High-Tech-Keramiken kommen heute für unterschiedliche medizinische und technische Anwendungen zum Einsatz. Einerseits führt auch bei diesen Sonderwerkstoffen ein steigender Wettbewerbsdruck zu wachsenden Anforderungen, andererseits sind die kommerziell verfügbaren Ausgangsrohstoffe durch eine beschränkte Zahl von Herstellern limitiert, die in gewissen Losgrößen produzieren, um wirtschaftlich arbeiten zu können. In der Konsequenz werden die Rohstoffe oft nur mit bestimmten Mindestabnahmemengen und zu hohen Preisen abgegeben und sind generell schwer zu bekommen. Das erschwert die Ausarbei-

tung innovativer Werkstoff- und Produktideen enorm. Ein alternativer Weg kann daher sein, die keramischen Rohstoffe zunächst im Labormaßstab selbst herzustellen oder so zu modifizieren, dass diese zu den eigenen Produktideen passen. Nach einer erfolgreichen Erprobung muss der Herstellungsprozess im Weiteren auf einen Produktionsmaßstab übertragen werden. Am Beispiel von zwei Mustersubstanzen wird im Folgenden dargestellt, welche Vorteile ein solcher technologische Ansatz hat.

Barium-Strontium-Cobalt-Eisen-Oxid (BSCF), hier beispielhaft anhand der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-8}$ gezeigt, ist eine komplexe Verbindung mit einer

Perowskit-ähnlichen Struktur und wird heute unter anderem als Ionenleiter für Sauerstoffmembranen und als Elektrokatalysator für die Wasserstoffherzeugung verwendet [1][2]. Ein Einsatz in Brennstoffzellen ist ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung, wird aber durch die chemische Instabilität des Materials häufig erschwert. Es wurde bereits gezeigt, dass es durch Variation des Eisen/Cobalt-Verhältnisses möglich ist, die thermische Beständigkeit bei niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken einzustellen [3]. Die Beständigkeit gegenüber CO_2 steigt mit sinkenden Barium-Gehalten [4]. Dies verdeutlicht das Potenzial modifizierter komplexer Werkstoffe, deren Eigenschaftsprofil gezielt auf eine spezielle Anwendung eingestellt wurde.

Das zweite Beispiel, auf das hier näher eingegangen werden soll, ist Zirkoniumdioxid (ZrO_2). Dieser Werkstoff wird heute großtechnisch für Wärmedämmschichten und medizinische Anwendungen, aber auch Commodity-Produkte wie Küchenmesser verwendet. Der Werkstoff kommt in zahlreichen Modifikationen vor. Bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt reines ZrO_2 in einer monoklinen Phase vor. Mit zunehm-

Das Wichtigste im Überblick

- ▶ Im Beitrag werden am Beispiel von Barium-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid (BSCF) sowie dotiertem und beschichtetem Zirkoniumdioxid die Potenziale der Sprühtrocknung und Sprühkalzinierung zur Entwicklung von keramischen Rohstoffen aufgezeigt.
- ▶ Für die Herstellung und Beschichtung der Pulver kam ein Pulversynthesereaktor der Firma Glatt Ingenieurtechnik mit pulsierendem Heißgasstrom zum Einsatz.
- ▶ Durch Anpassung von Frequenz und Amplitude des Heißgasstroms konnte die Partikelgröße, -struktur und -morphologie der Pulver eingestellt werden.

Autorenteam



DR.-ING. VIKTOR
DRESCHER

(viktor.drescher@glatt.com) ist Werkstoff-Ingenieur und hat an der Technischen Universität Berlin im Bereich Beschichtungstechnik promoviert. Bei Glatt ist er im Business Development tätig und betreut dort die Hochtemperaturprozesse auf Basis von Pulversynthese, Hochtemperatur-Wirbelschicht und chemischer Gasphasenabscheidung (CVD).



DR. RER. NAT. JOHANNES
BUCHHEIM

(johannes.buchheim@glatt.com) ist Chemiker und hat an der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Bereich Technische Chemie promoviert. Seit 2020 ist er als Projektengineer in der Abteilung Anwendungs- und Formulierungstechnik für Projekte auf Basis der Glatt Pulversynthese tätig.

der Temperatur geht diese zunächst in eine tetragonale (1170 °C) und ab etwa 2370 °C in eine kubische Kristallstruktur über [5][6]. Aufgrund dieser Phasenumwandlung und der damit verbundenen Volumenänderung lassen sich keine Bauteile aus reinem Zirkoniumdioxid herstellen. Die Hochtemperaturphase kann durch die Zugabe von Dotierungselementen M^{2+} , M^{3+} sowie M^{4+} oder durch Ladungskompensation stabilisiert werden [7][8]. Auch wenn hier bereits zahlreiche Variationen kommerziell verfügbar sind, bietet die Kombination verschiedener Stabilisatoren noch Potenzial [9]. Es gibt aber noch eine weitere Möglichkeit, die Stoffeigenschaften anzupassen: Studien zeigen, dass eine Dotierung der Pulver vor dem Sintern nicht zwangsläufig die optimale Lösung darstellt. Nach dem aktuellen Stand der Forschung diffundieren während des Sinterns überschüssige Dotierungselemente an die

Korngrenzen. Aufgrund der geringen Konzentrationsunterschiede erfolgt dieser Prozess sehr langsam [10]. Vorteilhafter ist es, Dotierungselemente als Schicht auf ein undotiertes Pulver aufzubringen. Während des nachfolgenden Sinterprozesses bewirkt der hohe Konzentrationsgradient eine deutlich schnellere Diffusion – diesmal von außen in den Pulverwerkstoff hinein. Deswegen erlauben beschichtete Pulver gegenüber homogen dotierten Pulvern niedrigere Sintertemperaturen oder die Sinterzeit kann gesenkt werden. Durch die feinkörnigeren Gefüge lassen sich eine höhere Dichte und bessere mechanische Eigenschaften der Bauteile erzielen [11].

2. Experiment

Für die Herstellung und Beschichtung der Pulver kam ein Pulversynthesereaktor der Firma Glatt Ingenieurtechnik zum Einsatz (Bild 1). Der Syntheseprozess basiert auf dem Verfahren der Sprühtrocknung, bei dem eine Lösung in einen Heißgasstrom eingesprüht und dort getrocknet wird. Durch das Versprühen von Suspensionen entstehen Coatings, bei denen die Präkursoren gelöst vorliegen. Hierbei können die Oberflächeneigenschaften des Kernmaterials durch Änderung des pH-Werts so beeinflusst werden, dass sich Wechselwirkungen zwischen Kern und Beschichtung ausbilden und die Beschichtung homogen ist. Dies stellt neben einer Kostenersparnis einen



Bild 1 Pulversynthese-Reaktor. (© Glatt)

weiteren deutlichen Vorteil gegenüber alternativen Technologien wie beispielsweise der physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung dar.

Anders als bei der konventionellen Sprühtrocknung wird bei dieser Anlage ein pulsierender Heißgasstrom verwendet. Das hat einen gravierenden Einfluss auf die Interaktion zwischen dem Gasstrom und dem eingesprühten Material. Beim Auftreffen der Druckwellen werden die Tröpfchen zusätzlich zerstäubt, so dass sehr feine Pulver im Nano- bis einstelligen Mikrometerbe-

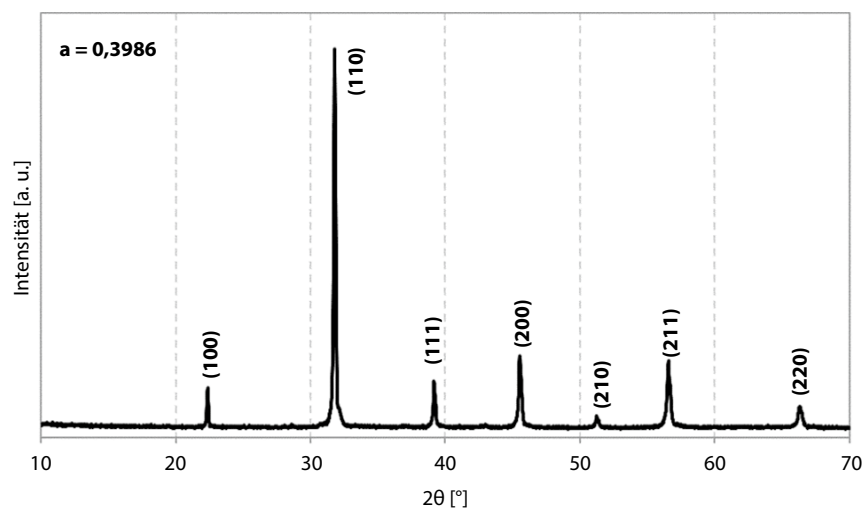


Bild 2 Röntgendiffraktogramm des hergestellten BSCF-Pulvers. (© Glatt)

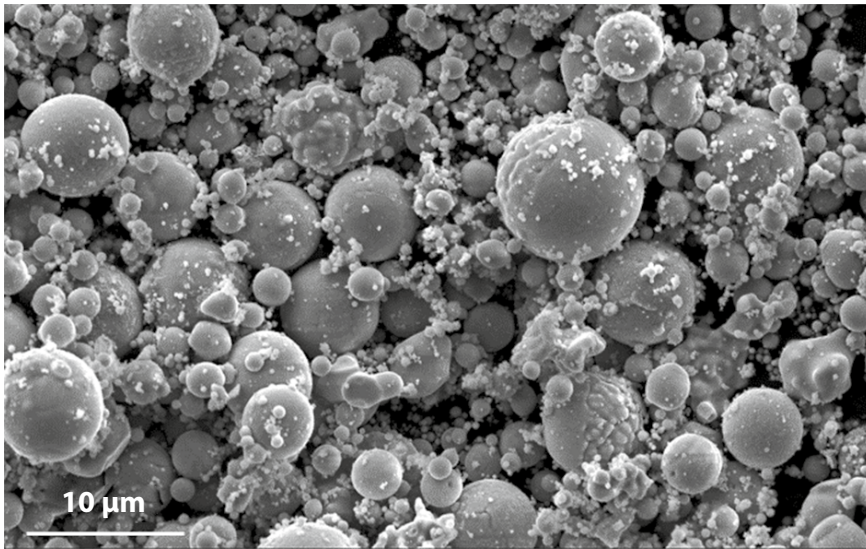


Bild 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme des BSCF-Pulvers. (© Glatt)

reich entstehen. Die an- und abschwelende Strömungsgeschwindigkeit erzeugt darüber hinaus insbesondere in Nähe der Reaktorwand massive Verwirbelungen. Diese gleichen Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten innerhalb des Reaktors aus. Gleichzeitig werden Tröpfchen oder Partikel

dadurch auch quer zum Reaktor durchmischt und somit deren Verweilzeit homogenisiert. Die sich ständig ändernde Strömungsgeschwindigkeit in Kombination mit der Trägheit der Partikel bewirkt, dass über die gesamte Reaktorlänge eine Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Gas

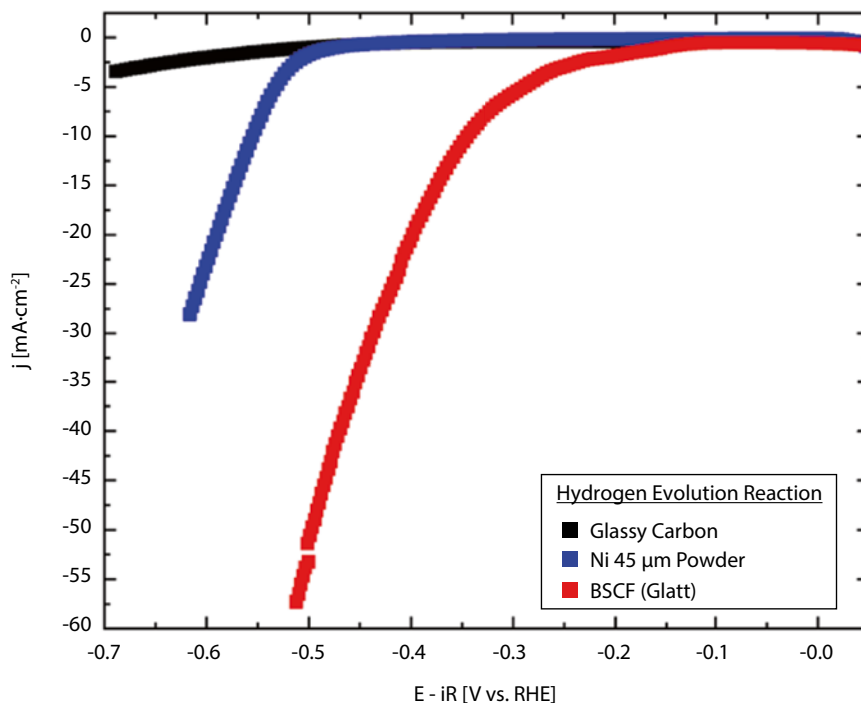


Bild 4 Elektrochemische Charakterisierung des BSCF für die alkalische Wasserelektrolyse (HER – Hydrogen Evolution Reaction). (© Fraunhofer-Institut IKTS)

vorhanden ist. Dadurch können sich keine Grenzschichten ausbilden, die den Wärme- und Stoffübergang behindern. Die Pulsation wird mechanisch induziert. Durch die Wahl der Geometrie des Pulsators können sinusförmige als auch zackenförmig pulsierende Wellen generiert werden. Auch hierbei lässt sich Einfluss auf die Trocknung und Funktionalisierung der Partikel nehmen.

Auch in Bezug auf die Heizquelle unterscheidet sich die Technologie von anderen. Durch die Verwendung eines elektrischen Heizers besteht eine hohe Flexibilität in Bezug auf die Prozessgase (inert, oxidierend oder reduzierend). Die elektrische Heizung ermöglicht darüber hinaus die vollständige Entkopplung von Temperatur, Pulsation und Trägergasstrom. So können die Vorteile des gepulsten Gasstroms genutzt werden, unabhängig davon, ob der Betrieb bei Raumtemperatur oder bei einer Reaktoraustrittstemperatur von 1300 °C erfolgen soll.

Die Herstellung des BSCF-Pulvers erfolgte durch das Auflösen der Mengen von BaCO_3 , SrCO_3 , CoCO_3 und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entsprechend der chemischen Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ in einer zitronensäurehaltigen Lösung. Das Versprühen wurde mit einer temperaturkompensierenden Zweistoffdüse bei einem Sprühdruk von 2,5 bar durchgeführt. Die Separation des Pulvers erfolgte über H13-Kassettenfilter.

Die Versuche zur Herstellung von ZrO_2 sowie Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 (3YSZ) wurden durch das Auflösen der entsprechenden Carbonate in verdünnter HNO_3 mit der Konzentration von 1 mol/L realisiert. Das Versprühen wurde mit einer temperaturkompensierenden Zweistoffdüse bei einem Sprühdruk von 2,5 bar durchgeführt. Mittels eines Zyklons wurden Proben aus dem Prozessgasstrom entnommen.

Die Beschichtung von ZrO_2 mit Yttriumoxid erfolgte durch das Auflösen von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Anschließend wurde kommerziell erhältliches ZrO_2 zugegeben. Die so hergestellte Suspension wurde mittels einer temperaturkompensierenden Zweistoffdüse bei einem Sprühdruk von 2,0 bar versprüht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung der Pulver erfolgte durch die Regelung anhand der Austrittstempera-

tur aus dem Reaktor. Die Leistungsregelung der einzelnen Heizstufen des Mantelheizers lief hier bei vollautomatisiert ab. Generell ist auch jede Heizstufe einzeln ansteuerbar. Perspektivisch lassen sich somit definierte Temperaturprofile innerhalb des Reaktionsrohres darstellen. Über ein Primärheizelement wurde das pulsierende Prozessgas vorgeheizt.

Die Herstellung des BSCF-Materials erfolgte bei einer Reaktoraustrittstemperatur von etwa 1240 °C. Durch Einleiten von Kühlgas wurde das Produkt abrupt abgekühlt und durch Filter separiert. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) ermittelt (Bild 2). Das Material weist eine kubische Kristallstruktur in der Raumgruppe Pm-3m mit hoher Kristallinität auf. Verunreinigungen werden nicht detektiert. Die ermittelte Gitterkonstante $a = 0,3986$ nm entspricht Werten aus der Literatur [2].

Erste Resultate des hergestellten Pulvers (Bild 3) verweisen auf einen potentiellen Einsatz für sauerstofftrennende Membranen. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist der Einsatz als Katalysator für die Wasserstoffherzeugung durch alkalische Wasserelektrolyse. Erste Studien dazu verliefen positiv (Bild 4).

Die Herstellung von ZrO_2 und Yttriumstabilisiertem ZrO_2 (3YSZ) erfolgte bei einer Reaktoraustrittstemperatur von etwa 930 °C. Röntgenografische Analysen des undotierten ZrO_2 weisen neben einem hohen Anteil an der tetragonalen Kristallstruktur (ca. 90 Masse-%) ebenso die monokline Modifikation (10 Masse-%) auf. Das Auftreten der metastabilen tetragonalen Phase (Bild 5) für 3YSZ erfolgt aufgrund der nano- und polykristallinen Eigenschaften (20 nm Kristallitegröße) [12]. Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird eine unregelmäßige Partikelform mit großer spezifischer Oberfläche visualisiert (Bild 6).

Die Beschichtung von kommerziell erhältlichem ZrO_2 erfolgte bei einer Reaktoraustrittstemperatur von 425 °C. Der Einfluss der Prozessbedingungen, hier vor allem der Pulsation, wird auf REM-Aufnahmen ersichtlich (Bild 7). Die sphärischen und Donut-ähnlichen Agglomerate werden teilweise aufgebrochen, was jedoch für eine weitere Prozessierung des Materials nicht hinderlich ist. Die

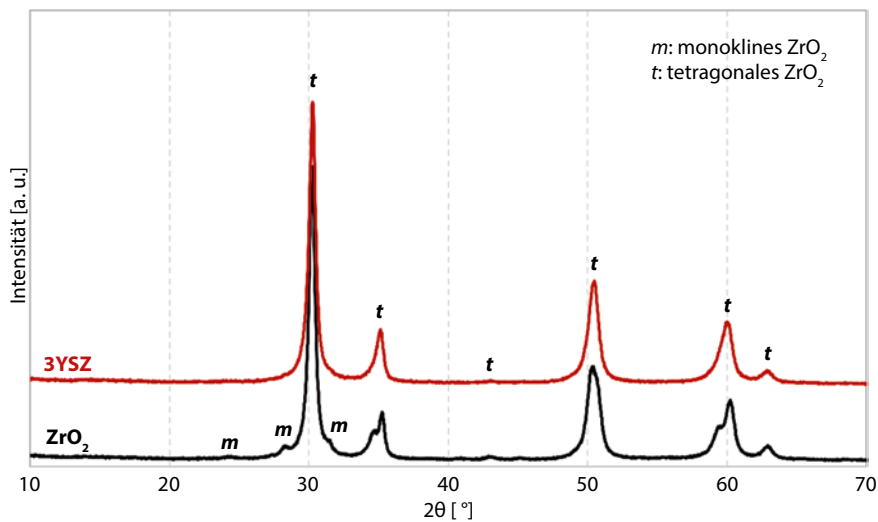


Bild 5 Röntgendiffraktogramme der hergestellten ZrO_2 -Pulver. (© Glatt)

kristallographischen Eigenschaften des Pulvers bleiben bei der gewählten Prozessstemperatur unberührt (Bild 8). Nebenbestandteile, wie beispielsweise Y_2O_3 , werden nicht detektiert. Die Elementzusammensetzung und -verteilung konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt werden. Untersuchungen an Einzelpartikeln spiegeln eine erfolgreiche Beschichtung des ZrO_2 mit Yttrium wider (Bild 9).

4. Zusammenfassung

Anhand der beiden Mustersubstanzen BSCF und dotiertem sowie beschichtetem Zirkoniumdioxid konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, auch komplexe keramische Substanzen im Labor- bis hin zum Pilotmaßstab herzustellen. Die hierfür verwendete Technologie der Pulversynthese bietet über die Trocknung im pulsierenden Heißgasstrom hinaus durch Anpassung von Frequenz und

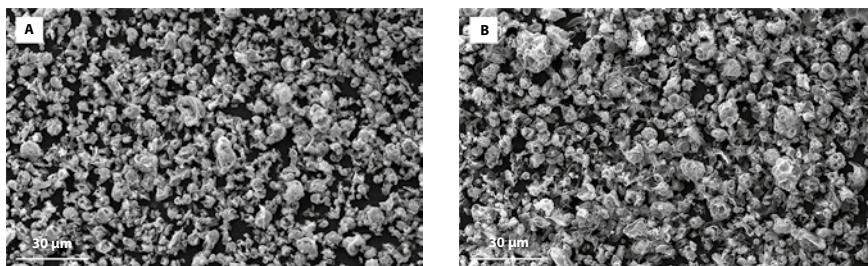


Bild 6 REM-Aufnahmen von undotiertem ZrO_2 (a) und 3YSZ (b). (© Glatt)

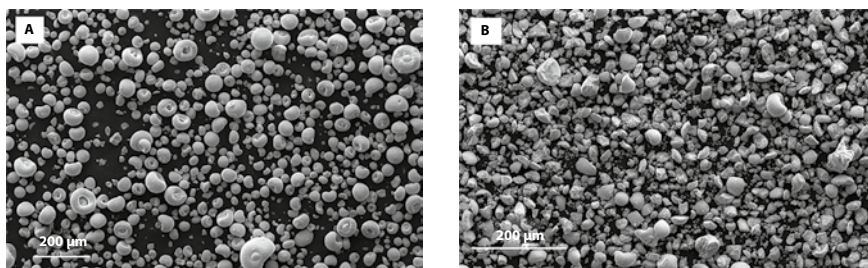


Bild 7 REM-Aufnahmen von unbeschichtetem ZrO_2 (a) und mit Y_2O_3 -beschichtetem ZrO_2 (b). (© Glatt)

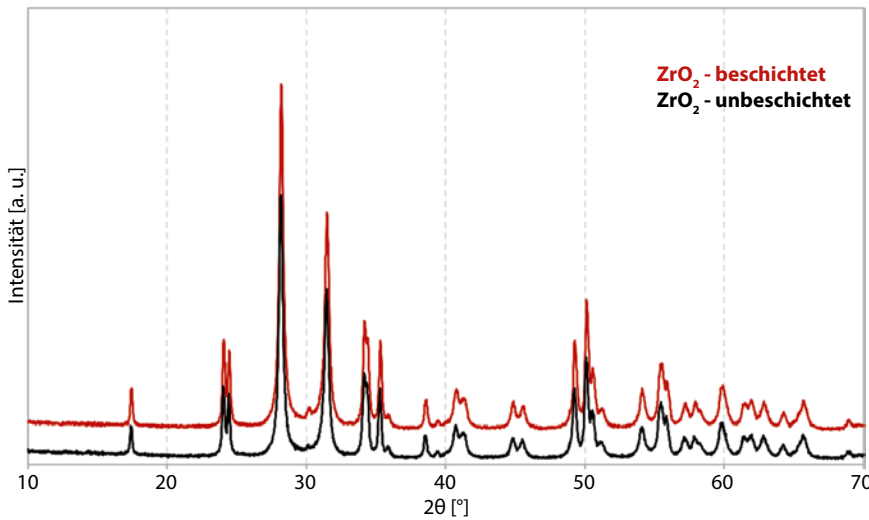


Bild 8 Röntgendiffraktogramme von unbeschichteten und beschichteten ZrO_2 -Pulvern. (© Glatt)

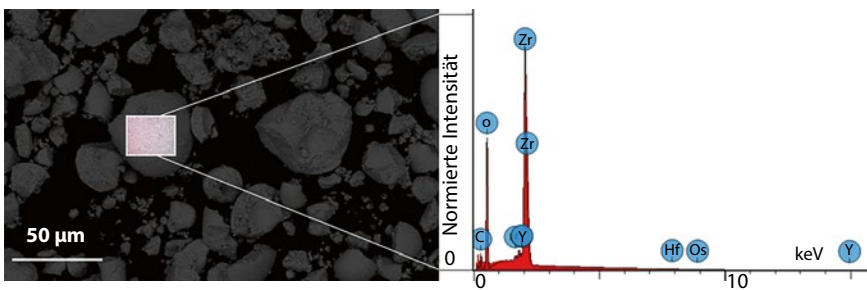


Bild 9 EDX-Analyse eines beschichteten ZrO_2 -Partikels. (© Glatt)

Amplitude zusätzliche Möglichkeiten, um auf die Partikelgröße, -struktur und -morphologie Einfluss zu nehmen.

Diese neue Flexibilität bei der Entwicklung keramischer Rohstoffe ermöglicht es, mit geringem Aufwand anwendungsspezifisch optimierte Materialien zu entwickeln und zu testen. Nach erfolgreicher Erprobung kann die Technologie entsprechend hochskaliert und die Losgrößen an den tatsächlichen Bedarf angepasst werden. ◀

Literaturhinweise

[1] Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P., Skinner, S.J.: Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1568–78.
 [2] Li, X., He, L., Zhong, X., Zhang, J., Luo, S., Yi, W., Zhang, L., Hu, M., Tang, J., Zhou, X., Zhao, X., Xu, B.: Evaluation of A-Site Ba^{2+} -Deficient $Ba_xCo_{0.8}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}$ Oxides as Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Scanning* 2018, Article ID 1341608.
 [3] Ovenstone, J., Jung, J., White, J. S., Edwards, D. D., Misture, S. T.: Phase stability of BSCF in low oxygen

partial pressures. *J. Solid State Chem.* 181 (2008), [3] 576–586.

[4] Yan, A., Yang, M., Hou, Z., Dong, Y., Cheng, M.: Investigation of $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}$ as cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells both in the absence and presence of CO_2 . *J. Power Sources* 185 (2008), [1] 76–84.
 [5] Goff, J. P., Hayes, W., Hull, S., Hutchings, M. T., Clausen, K. N.: Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Phys. Rev. B* 59 (1999), 14202.
 [6] Evans, A.G., Heuer, A. H.: REVIEW—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 241–248.
 [7] Garvie, R.C., Nicholson, P. S., Structure and Thermo-mechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the $CaO-ZrO_2$ System. *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 152–157.
 [8] Kelly, J. R., Denry, I.: Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent. Mater.* 24 (2008), 289–298.
 [9] Keller, E.K., Andreyeva, A.B: Effect of titanium dioxide on sintering and stabilization of ZrO_2 in zirconium-alumina and spinel-zirconium mixtures. *Refractories* 2 (1961), 19–26.
 [10] Kern, F.: Evidence of Phase Transitions and Their Role in the Transient Behavior of Mechanical Proper-

ties and Low Temperature Degradation of 3Y-TZP Made from Stabilizer-Coated Powder. *Ceramics* 2 (2019) 271–285.

[11] Burger, W., Richter, H. G., Piconi, C., Vatteroni, R., Cittadini, A., Boccalari, M.: New Y-TZP powders for medical grade zirconia. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997), 113–118.
 [12] Vollath, D., Fischer, F.D., Hagelstein, M., Szabó, D. V.: Phases and phase transformations in nanocrystalline ZrO_2 . *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 1003–1016.

Danksagung

Die Versuche zum BSCF fanden im Rahmen des Forschungsprojekts „Neuartige Herstellverfahren für hochpermeable Sauerstoffmembranen und Entwicklung einer innovativen Membran-Anschlussplatte für Sauerstoffgeneratoren- SaMba“ (FKZ: 2018 FE 9025) statt. Die Versuche zum Zirkoniumdioxid fanden im Rahmen des Förderprojekts „PulsON – Entwicklung einer effizienten Produktionstechnologie hochreiner, stöchiometrisch und morphologisch definierter Nanopulver“ (FKZ: 2021 FE 9041) statt. Die elektrochemische Charakterisierung des BSCF erfolgte durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS in Hermsdorf. Die Autoren danken dem Land Thüringen und der Europäischen Union herzlich für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Versuche.

1 Glatt Ingenieurtechnik GmbH, 99427 Weimar, <https://powdersynthesis.glatt.com/de/>