

Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen

Falk Schulze-Küppers

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen

Falk Schulze-Küppers

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 126

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-752-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (0246 1) 6 1-5368 · Telefax (0246 1) 6 1-6 103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 126

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2011)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-752-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Sauerstofftransportmembranen (OTM) sind eine aussichtsreiche Möglichkeit hochreinen Sauerstoff mit geringerem energetischem Aufwand zu gewinnen, als bisher durch Verfahren wie z.B. der kryogenen Luftzerlegung möglich. OTM bestehen aus keramischen, gasdichten Membranen, die über ionische, sowie elektronische Leitfähigkeit verfügen. Diese mischleitenden Membranen (MIEC) transportieren Sauerstoff über Leerstellen im Kristallgitter, wodurch abgetrennter Sauerstoff in 100%iger Reinheit vorliegt sofern es nicht zu Leckagen kommt. Viel versprechend ist dabei die Materialklasse der Perowskite, da diese gewöhnlich über eine sehr hohe elektronische und hohe ionische Leitfähigkeit verfügen. Der Perowskit mit den höchsten Sauerstoffpermeabilitäten ist das $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), das auch in dieser Arbeit als Membranwerkstoff verwendet wurde. Hinsichtlich der Steigerung der Sauerstoffpermeation bieten der Aufbau als geträgerte Membran und die Mikrostruktur der einzelnen Membrankomponenten noch weiteres Potenzial. Durch die Verwendung poröser Schichten zur Erhöhung der Oberfläche kann eine weitere Verbesserung des Sauerstofftransportes erzielt werden.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Entwicklung dünner geträgerter Membranen über die Verfahren Siebdruck und Folienguss. Hierzu wurden Träger unterschiedlicher Porosität und Porengröße über das Foliengießen hergestellt. Die Herstellung siebgedruckter Membranschichten erfolgte auf vorgesinterten Trägern. Die Herstellung der foliengegossenen Membranschichten erfolgte über sequenziellen Folienguss. Die Applikation der porösen Schichten erfolgte auf gesinterten Membranverbänden mittels Siebdruck. Für die Herstellung von Membranverbänden mit geringer Krümmung und Leckage zeigten der sequenzielle Folienguss und die Verwendung von Maisstärke als Porenbildner im Träger die besten Ergebnisse.

Der Einfluss des Membranaufbaus auf die Sauerstoffpermeation wurde an Verbänden mit 26%, 34% und 41% Trägerporosität mit jeweils 20µm und 70µm Membranschichtdicke untersucht. Hierbei führte sowohl die Erhöhung der Trägerporosität, sowie die Reduzierung der Membranschichtdicke zu einem Anstieg in der Sauerstoffpermeation. Dabei kommt es aber zu limitierenden Transportprozessen, die diskutiert werden. Möglichkeiten zur Reduzierung limitierender Faktoren sind in der Optimierung des Trägers, der Applikation poröser Oberflächenschichten sowie in der Verwendung des 3-End Betriebs (Abtransport des Permeats durch Unterdruck) zu suchen.

Durch gezielte Änderung der Randbedingungen in der Permeationsmessung konnten limitierende Faktoren, wie Oberflächentransportvorgänge, Konzentrationspolarisationen im Träger und der Transport durch die Membran, auf die Sauerstoffpermeation aufgehoben und einzelne Transportvorgänge quasi isoliert betrachtet werden. Hierdurch konnte ein Transportmodell zur Beschreibung des Sauerstofftransports durch die geträgerte Membran entwickelt werden.

Abstract

Oxygen Transport Membranes (OTMs) are a promising way of obtaining high-purity oxygen. Compared to conventional methods, membranes require less energy than cryogenic air separation. OTMs consist of gastight, ceramic, mixed ionic-electronic conductors (MIEC) and allow oxygen transport via oxygen vacancies in the crystal lattice. Therefore, the theoretically achievable purity of these OTMs is 100%. The most promising class of materials are the perovskites, which has a high ionic and very high electronic conductivity. The perovskite with the highest oxygen permeability is the $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), which has also been used in this work. Further potential for improvement of the oxygen permeation can be provided by a thin, supported membrane, an optimization of the microstructure of the porous support as well as by the use of porous activation layers on top of the membrane.

An aim of the first part of the work is the development of thin membranes on top of a porous support. For this purpose, supports of different porosity and pore size were prepared by tape casting using different pore formers. The thin membrane layers were manufactured by screen printing and tape casting. The preparation of screen-printed membrane layers as well as porous activation layers was carried out on pre-sintered supports respectively sintered membranes. Composite membranes (thin membrane layer and porous support) were prepared by sequential tape casting and subsequent co-firing. Regarding deflection and leakage, the tape cast and co-fired membranes achieved the best results.

The influence of membrane microstructure on oxygen permeation has been studied on composite membranes with 26%, 34% and 41% support porosity and 20 μm and 70 μm membrane layer thickness. This increase of support porosity as well as the reduction of membrane thickness led to an increase in the oxygen permeation.

The increase of the oxygen permeation by decreasing the membrane layer thickness is lower than the Wagner equation would have suggested and this issue will be discussed in this chapter. Ways of reducing the limiting factors are to be sought in the use of porous surface layers, tailoring the support microstructure and in the use of vacuum conditions instead of a sweep gas on the support side.

Limiting factors for oxygen transport through the composite membrane were identified and separated by systematic choice of the boundary conditions during permeation measurements. Limiting factors are surface transport processes, concentration polarization in the porous support and the transport through the membrane.

From the acquired data, a transport model has been developed to describe the oxygen transport through the composite membrane.

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und theoretische Methoden	3
2.1	Strategien zur CO ₂ Abtrennung	3
2.2	Sauerstoffbereitstellung	6
2.3	Transportmechanismen in keramischen Membranen zur Sauerstoffabtrennung	8
2.3.1	Sauerstofftransportmechanismus durch den Mischleiter	8
2.3.2	Oberflächenaustauschreaktionen	11
2.3.3	Sauerstofftransport durch einen porösen Träger	14
2.3.4	Konzentrationspolarisationen in der Gasphase	17
2.4	Werkstoffe	19
2.4.1	Werkstoffe mit Perowskitstruktur	19
2.4.2	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	22
2.5	Fertigungsverfahren	23
2.5.1	Folienguss	24
2.5.2	Siebdruck	28
2.6	Charakterisierungsmethoden	29
2.6.1	ICP-OES	29
2.6.2	Röntgendiffraktometrie	29
2.6.3	Bestimmung der Partikelgröße	30
2.6.4	BET Messung	30
2.6.5	Dilatometrie	30
2.6.6	Gasdurchströmbarkeit	32
2.6.7	He-Lecktest	32
2.6.8	Krümmungsmessung	33
2.6.9	Dynamische Differenzkalorimetrie	33
2.6.10	Mikroskopische Verfahren	34
2.6.11	Gefügeanalyse	35
2.6.12	Quecksilberdruckporosimetrie	36
2.6.13	Sauerstoffpermeation	36

3	Ergebnisse und Diskussion	39
3.1	Ausgangsmaterial	39
3.2	Membranen aus Vollmaterial	42
3.2.1	Gefügecharakterisierung	43
3.2.2	Einfluss des Gefüges auf die Sauerstoffpermeation	44
3.2.3	Schlussfolgerung	45
3.3	Entwicklung poröser, arteigener Träger	46
3.3.1	Herstellung und Sinterverhalten der Träger	46
3.3.2	Mikrogefüge und Durchströmbarkeit der Träger	48
3.3.3	Schlussfolgerung	51
3.4	Entwicklung geträgerter Membranen	52
3.4.1	Membranherstellung mittels Siebdruck	52
3.4.2	Membranherstellung mittels sequentiellm Folienguss	56
3.4.3	Aktivierungsschicht	60
3.4.4	Schlussfolgerung	63
3.5	Sauerstoffpermeation der geträgerten Membranen	64
3.5.1	Einfluss der Membranschichtdicke	64
3.5.2	Nachuntersuchung Membranschicht	65
3.5.3	Trägereinfluss	66
3.5.4	Nachuntersuchung Träger	72
3.5.5	Einfluss der Oberflächentransportvorgänge	74
3.5.6	Nachuntersuchung Aktivierungsschicht	79
3.5.7	Einfluss der Betriebsart – Vergleich 3-End- & 4-End-Betrieb	82
3.5.8	Schlussfolgerung	83
3.6	Transportmodell für geträgerte Membranen	85
3.6.1	Schlussfolgerung	98
4	Zusammenfassung und Ausblick	99
II	Formelzeichen und Abkürzungen	103
III	Literaturverzeichnis	105
IV	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	113

1 Einleitung und Zielsetzung

Wirtschafts- und Bevölkerungswachstum führen zurzeit zu einem enormen Anstieg des Energiebedarfs weltweit. Hierbei wird der Großteil der Energie durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gewonnen, deren Verbrennungsprodukt CO_2 in der Atmosphäre als Treibhausgas wirkt. Nach Studien des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC) führt der anthropogene CO_2 Ausstoß zu einer Erhöhung der mittleren Erdtemperatur und somit zu Veränderungen des Klimas weltweit [IPCC08]. Es wird erwartet, dass mit der zukünftigen Veränderung des Klimas hohe volkswirtschaftliche Kosten und geopolitische Spannungen einher gehen werden. Schätzungen der britischen Regierung zufolge betragen bis zum Jahr 2100 die erwarteten wirtschaftlichen Schäden der Klimaänderung 5-20% der globalen Wirtschaftsleistung [STER07]. Auf politischer Ebene gibt es daher Bestrebungen die globale Erwärmung durch Reduzierung der CO_2 Emissionen zu begrenzen. Technologische Maßnahmen zur Reduktion der CO_2 Emissionen sind die Verbesserung der Energieeffizienz, der Umbau der Energieversorgung hin zu erneuerbaren Energien sowie die übergangsweise Abscheidung und Speicherung von CO_2 (CCS).

Die wirtschaftlichste CO_2 Abscheidung erfolgt an den größten Punktquellen, die z. Zt. fossil befeuerte Kraftwerke darstellen. Die Integration der CO_2 Abscheidung kann durch die Verfahren: Post-Combustion, Pre-Combustion und Oxyfuel erfolgen. Beim Post-Combustion Prozess wird das CO_2 aus dem Rauchgas nach der Verbrennung abgetrennt. Pre-Combustion erfordert ein neuartiges Kraftwerkskonzept, bei dem der fossile Brennstoff vergast, partiell oxidiert und das Produkt H_2 verstromt wird. CO_2 fällt in diesem Prozess als reines Gas an. Beim Oxyfuel Prozess wird der fossile Brennstoff in einem Gasgemisch aus Sauerstoff und rezykliertem Rauchgas verbrannt. Das bei diesem Prozess entstehende Rauchgas besteht größtenteils aus CO_2 , das abgetrennt werden kann. Sowohl im Pre-Combustion als auch im Oxyfuel Verfahren werden große Mengen Sauerstoff benötigt. Die einzige großtechnische Bereitstellung von Sauerstoff erfolgt z. Zt. über eine energieintensive kryogene Luftzerlegung. Um den Energieaufwand für die Sauerstoffbereitstellung so gering wie möglich zu halten, werden Membranen für die Abtrennung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft erforscht.

Für eine O_2/N_2 Trennaufgabe eignen sich besonders keramische Membranen mit elektronischer und ionischer Leitfähigkeit. Bei hohen Temperaturen und einem Sauerstoffpartialdruckunterschied zu beiden Seiten der Membran leiten diese Materialien Sauerstoff durch das Kristallgitter, wodurch hochreiner Sauerstoff hergestellt werden kann. Um den Energieeinsatz, sowie Material- und Betriebskosten möglichst gering zu halten, müssen die Membranen einen ausreichend hohen Sauerstoffdurchsatz pro Fläche aufweisen. Dieser hängt von dem verwendeten Material, den Prozessbedingungen, sowie dem Membranaufbau ab. Als Membranmaterial wird das gut untersuchte $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) verwendet. Das in einer perowskitischen Struktur kristallisiert. Trotz der bekannten Nachteile ist die Sauerstoff-

permeation durch BSCF so hoch, dass eine Anpassung des Prozesses an das Material sinnvoll ist. Großes Potenzial für eine weitere Steigerung der Sauerstoffpermeation hat der Membranaufbau. Gewöhnlich zeigen 1mm dicke BSCF Membranen unter einer Sauerstoffpartialdruckdifferenz von Luft gegen Argon, bei 800°C eine Sauerstoffpermeation von ca. $1\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Durch die Verringerung der Membrandicke nimmt die Sauerstoffpermeation durch die Membran nach der Wagner'schen Gleichung linear zu. Ab einer charakteristischen Dicke ist eine lineare Zunahme der Sauerstoffpermeation nicht mehr möglich, da Oberflächentransportvorgänge limitierend wirken. Auch benötigen dünne Membranschichten einen Träger mit ausreichender mechanischer Stabilität. Dieser Träger kann ebenfalls die Sauerstofftransportrate durch die Membran verringern. Durch eine Optimierung der Mikrostruktur müssen diese negativen Einflüsse verringert werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung dünner Membranschichten auf einem arteigenen porösen Träger, sowie dem Einfluss des Mikrogefüges auf die Sauerstoffpermeation. Die entwickelten Membranen werden hinsichtlich der Mikrostruktur, Leckage, Krümmung und Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisiert. Durch Variation der Messbedingungen soll der Einfluss der Trägermikrostruktur, der Einfluss der Membranschichtdicke und der Einfluss einer porösen Aktivierungsschicht auf die Sauerstoffpermeation beschrieben werden. Anhand weiterer Untersuchungen zur Sauerstoffpermeation durch die hergestellten Membranen wird ein Transportmodell für den Sauerstofftransport durch die Membran vorgestellt.

2 Grundlagen und theoretische Methoden

2.1 Strategien zur CO₂ Abtrennung

Fossile Brennstoffe sind weltweit Grundlage der Energieerzeugung. Laut U.S. Department of Energy beträgt der Anteil der Energiegewinnung durch fossile Energieträger, wie Kohle, Erdöl oder Erdgas, 85% an der Gesamtenergieerzeugung weltweit [EIA10]. Die Kohlendioxid (CO₂) Emission durch diese fossilen Energieträger beträgt ca. 40% der CO₂-Gesamtemission [CARA03]. Die Problematik liegt in der Wirkung des CO₂ in der Atmosphäre. Neben Wasserdampf (H₂O) und Methan (CH₄) ist CO₂ Hauptverantwortlich für die Erwärmung der Atmosphäre.

Deutsche Kohlekraftwerke besitzen im internationalen Vergleich mit durchschnittlich 38%, einen hohen Wirkungsgrad. Dieser soll durch technische Verbesserungen, wie höheren Dampftemperaturen und -drücken, sowie dem Einsatz neuer hochwarmfester Materialien auf über 50% gesteigert werden [RWE09]. Diese Erhöhung allein wird jedoch nicht ausreichen, um die klimapolitischen Ziele bei einer gleichzeitig sicheren Stromversorgung zu erreichen [BMW05]. Zur Einhaltung der Ziele, müssen Verfahren zur effektiven Abscheidung von Kohlendioxid (CO₂) verfügbar sein. Ein möglicher Prozess ist das Carbon Capture and Storage (CCS). Hier wird CO₂ an Punktquellen abgezogen und unterirdisch in geeignete Gesteinsschichten eingebracht. Durch die Speicherung soll weniger CO₂ in die Atmosphäre gelangen, und so die klimaschädigende Wirkung unterbunden werden. Eine untergeordnete Rolle spielt zur Zeit Carbon Capture and Usage (CCU), bei dem anfallendes CO₂ als Vorprodukt für andere Wertstoffe verwendet wird. Für den großtechnischen Einsatz in fossil befeuerten Punktquellen befinden sich momentan drei Abtrennungungsverfahren in der Forschungs- und Entwicklungsphase [BBB07]. Dies sind der Post-Combustion-, der Pre-Combustion- und der Oxyfuel-Prozess. Die Verfahren unterscheiden sich maßgeblich darin, in welchem Prozessschritt das CO₂ abgetrennt wird. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Trennaufgaben, die unter anderem mittels keramischer Membran durchgeführt werden können. Im Vergleich zu konventionellen Trennverfahren, wird bei der Verwendung von keramischen Membranen mit einem geringeren Energieaufwand gerechnet.

Beim **Post-Combustion-Prozess** wird das CO₂ nach dem Verbrennungsprozess aus dem kalten Rauchgas abgetrennt (siehe Abb. 2.1). Hauptkomponenten des Rauchgases sind >80% Stickstoff (N₂), 10-14% CO₂, Wasserdampf (H₂O) und, aufgrund der überstöchiometrischen Verbrennung mit $\lambda > 1$, 3-5% Sauerstoff (O₂) [WALL07, FIGU08]. Die Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgas kann mit Hilfe einer chemischen Rauchgaswäsche oder selektiver Gastrennmembranen erfolgen. Bei einer Rauchgaswäsche ist im Kohlekraftwerkseinsatz mit einer Wirkungsgradeinbuße von 12 %-Punkten bei einem Abtrennungsgrad von 90% CO₂ zu rechnen [ARLT08]. Hinzu kommen Kosten für die Wiederaufbereitung und Entsorgung der Waschflüssigkeiten. Eine erste Pilotanlage zur CO₂ Abtrennung auf Basis der chemischen

Wäsche wurde in Deutschland durch RWE im Jahr 2009 installiert [RWE09]. Die Trennung von CO_2/N_2 kann alternativ durch Permeationsmembranen erfolgen. Für diese Trennaufgaben werden überwiegend Polymermembranen genutzt. Alternativ werden mikroporöse, keramische Membranen untersucht, die das CO_2 durch einen Molekularsiebeffekt abtrennen. Die Permeation durch diese Membranen ist vom CO_2 Partialdruck abhängig. Aufgrund des relativ geringen CO_2 Anteils im Rauchgas ist eine Kompression des Gases für die Abtrennung notwendig, wodurch der Wirkungsgrad des Prozesses sinkt [FAVR07].

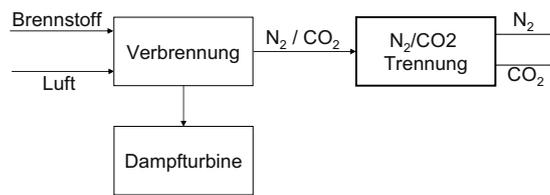


Abb. 2.1 Prozessschema Post-Combustion mit CO_2 Abtrennung.

Beim **Pre-Combustion-Prozess** (siehe Abb. 2.2) wird der fossile Brennstoff mit reinem Sauerstoff unterstöchiometrisch ($\lambda < 1$) zu einem Synthesegas aus H_2 und CO partiell oxidiert. Die Vergasung fester Brennstoffe im Kraftwerksprozess wird als Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) bezeichnet. Die Bereitstellung des reinen Sauerstoffs erfolgt über eine Luftzerlegungsanlage (ASU – Air Separation Unit).

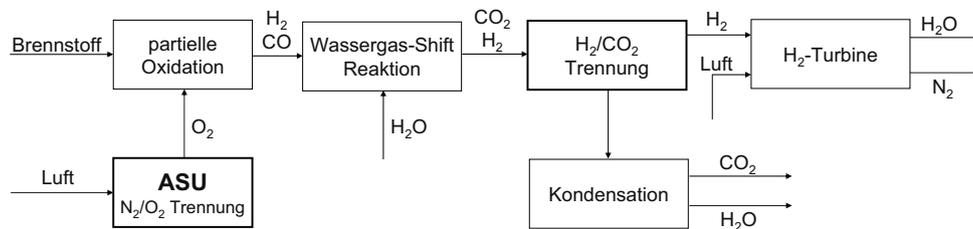


Abb. 2.2 Prozessschema Pre-Combustion mit CO_2 Abtrennung.

Im Anschluss an die partielle Oxidation findet eine Wassergas-Shift-Reaktion statt. Durch die Zugabe von Wasserdampf zum Synthesegas läuft eine exotherme Gleichgewichtsreaktion zwischen Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) bei 400°C - 600°C ab. Die H_2/CO_2 Trennung kann über Chemie- bzw. Physisorption oder ein Membranverfahren erfolgen [POUL09]. Aufgrund des deutlichen Unterschieds, im kinetischen Durchmesser von H_2 - und CO_2 -Molekül, sind poröse, keramische Membranen mit Molekularsiebeffekt für diese Trennaufgabe besonders geeignet. Weitere mögliche Membrantypen sind dichte protonen-/ elektronenleitende, metallische, bzw. keramische Membranen. Der Wasserstoff kann nach der Abtrennung mittels Wasserstoffturbine oder SOFC verstromt bzw. anderweitig genutzt wer-

den. Nach der Verstromung fallen lediglich Wasserdampf und Stickstoff an. Kraftwerke, die nach dem IGCC Prinzip arbeiten sind bereits im Betrieb, jedoch ohne die Abscheidung von CO_2 . Der Einsatz einer CO_2 Abtrennung mittels Chemisorption führt nach Prins et al. zu einem Wirkungsgradverlust von 11 %-Punkten [PRIN09]. Bei Verwendung einer H_2 selektiven Polymermembran kann der Wirkungsgradverlust auf 9 %-Punkte reduziert werden. Die Wärmeintegration der Wassergas-Stift-Reaktion, die Optimierung der Wasserstoffturbine [BMWi07], sowie die Verwendung eines CO-Shift Reaktors auf Basis keramischer Membranen [BAUM10a] bieten weiteren Spielraum für Wirkungsgradverbesserungen.

Ziel des **Oxyfuel-Prozesses** (siehe Abb. 2.3) ist die Erzeugung eines möglichst, reinen CO_2 Abgasstromes. Hierzu wird nahezu reiner Sauerstoff für den Verbrennungsprozess über eine ASU bereitgestellt. Die Regulierung der Verbrennungstemperatur und die Herabsetzung der Reaktivität des Sauerstoffs erfolgt über rückgeführtes Rauchgas. Aufgrund des stickstofffreien Verbrennungsprozesses besteht das Rauchgas im Wesentlichen aus CO_2 (~80%) und H_2O [GUPT03].

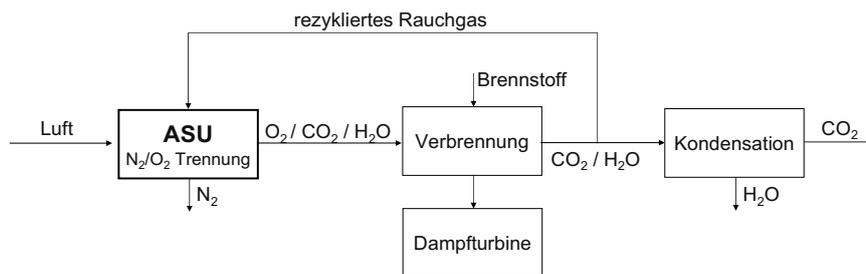


Abb. 2.3 Prozessschema Oxyfuel mit CO_2 Abtrennung.

Durch Kondensation von H_2O aus dem Rauchgas erhält man nahezu reines CO_2 als transportfähiges Endprodukt [PLÖT03]. Die Reinheit des CO_2 ist maßgeblich von der Qualität der Sauerstoffbereitstellung und dem ungewollten Eintrag von Umgebungsluft (Falschluff) in den Kraftwerksprozess abhängig.

2.2 Sauerstoffbereitstellung

Von entscheidender Bedeutung für den Oxyfuel-Prozess ist die Bereitstellung großer Mengen Sauerstoffs hoher Reinheit. Momentan stellen kryogene Luftzerlegungsanlagen (LZA) und das Pressure Swing Adsorption (PSA) die einzigen Optionen für den großtechnischen Einsatz im Oxyfuel- und Pre-Combustion-Prozess dar. Hierbei wird zunächst Luft verflüssigt. Anschließend werden die Gase aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte (O_2 $-183^\circ C$, N_2 $-196^\circ C$) rektifiziert [LIND10]. Moderne Anlagen liefern zurzeit 4000 Tonnen O_2 pro Tag. Verbesserungspotential liegt in der Optimierung der Wärmetauscher, sowie der Integration der LZA in den Kraftwerksprozess [ANHE05]. Aufgrund des hohen Energieverbrauchs des Verfahrens, wird im Oxyfuel-Prozess mit Wirkungsgradeinbußen von 8-11%-Punkten gerechnet [CZYP10]. Bei der LZA verbleiben, je nach Anzahl der Destillationsschritte, Fremdgase als Verunreinigung im O_2 . Diese führen neben Falschlufteintrag (insbesondere N_2) zu einem zusätzlichen Energieaufwand für die Verflüssigung des CO_2 , wodurch die Energieeffizienz zusätzlich verringert wird [ANHE05]. Eine weitere Möglichkeit zur Sauerstoffbereitstellung im kleineren Maßstab stellt das Pressure Swing Adsorption (PSA) Verfahren dar. Hierbei wird in der ersten Stufe ein Partikelbett eines Adsorbens (z.B. Zeolite) unter Druck mit Luft durchströmt. Dabei wird N_2 adsorbiert, die O_2 Konzentration im Gas steigt. Das adsorbierte N_2 wird beim Ablassen des Druckes desorbiert, vom Gasstrom abtransportiert und somit das Adsorbens regeneriert. Je nach benötigtem Reinheitsgrad des O_2 , sind mehrere Durchläufe nötig. Hierbei sind Reinheitsgrade von 95% O_2 möglich [MEND01]. Reinheiten $>99\%$ könne durch ein nachgeschaltetes Molekularsieb erreicht werden [TSUR94].

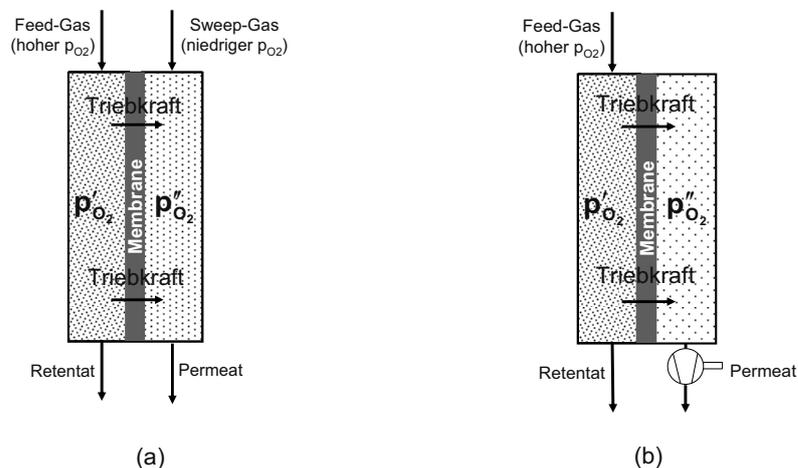


Abb. 2.4 Betriebsart für Sauerstoffabtrennung mittels Membranen. (a) 4-End Betrieb, (b) 3-End Betrieb.

Eine viel versprechende Alternative stellen dichte, mischleitende, keramische Sauerstofftransportmembranen (OTM) dar [BALA98, IPCC05]. Der Wirkungsgradverlust des Oxyfuel-Prozesses wird mit 3-4%-Punkte beziffert [MODI07]. Aufgrund des Trennmechanis-

mus durch Sauerstoffionenleitung ist theoretisch eine Reinheit des O_2 von 100% möglich. OTM müssen für einen ausreichend hohen Sauerstofftransport bei Temperaturen zwischen 700°C und 900°C betrieben werden. 2009 wurde eine erste Pilotanlage mit einer Kapazität von 5 Tonnen O_2 pro Tag, auf Basis von OTM durch AirProducts vorgestellt [CARO09]. Zielwert für den Einsatz sind 10000 Tonnen pro Tag für ein 500 MW Braunkohlekraftwerksblock [ANHE05].

Die Einbindung eines Membranmoduls in den Oxyfuel Prozess kann, wie Abb. 2.4 zeigt, im 3-End oder 4-End-Betrieb erfolgen [HSIE96]. Bei beiden Verfahren werden die beiden Gasräume durch eine OTM getrennt. Auf der Seite der Sauerstoffzufuhr wird die Membran mit einem sauerstoffreichen Feed-Gas (Luft) überströmt. Durch den geringeren Sauerstoffpartialdruck auf der Produkt Seite (Permeat-Seite) findet der Transport (Permeation) von der Feed-Seite zur Permeat-Seite statt. Der permeierte Sauerstoff muss anschließend auf der Permeat-Seite abtransportiert werden.

3-End und 4-End Betrieb unterscheiden sich in der Art des O_2 -Abtransports. Beim 4-End Betrieb (Abb. 2.4 (a)) wird das permeierte O_2 durch ein sauerstoffarmes Sweep-Gas abtransportiert. Als Sweep-Gas kann rezykliertes Rauchgas verwendet werden. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum 3-End Betrieb, aufgrund eines geringeren Energiebedarfs, kostengünstiger [BEGG09]. Jedoch kommt die Membran in Kontakt mit Rauchgas. Viele der als Membran verwendbaren Materialien (z.B. Perowskite) zeigen allerdings nur geringe, oder keine Stabilität gegen die Rauchgaskomponenten CO_2 und SO_x [SUNA08] [THUR07].

Stabilitätsprobleme spielen beim 3-End Betrieb (Abb. 2.4 (b)) eine untergeordnete Rolle, da auf ein Sweep-Gas verzichtet wird. Der permeierte O_2 wird durch Unterdruck (technisches Vakuum von 100-500mbar) abtransportiert und als reines O_2 dem rezyklierten Rauchgas zugeführt. So können Materialien verwendet werden, die eine hohe Sauerstofftransportrate, aber geringe Stabilität gegen Rauchgaskomponenten aufweisen. Als nachteilig gilt der höhere Energieaufwand im Vergleich zum 4-End Betrieb. Der höhere Energieaufwand ergibt sich aus der benötigten Energie für die Bereitstellung eines Unterdrucks auf der Permeat-Seite [CZYP10], um die benötigte Triebkraft für den Sauerstofftransport zu erzeugen. Der Energiebedarf wird ebenfalls durch die Wärmebereitstellung beeinflusst, da diese lediglich über den Feed-Gasstrom erfolgt. [BEGG09]. Neben den Kriterien Energieverbrauch und Rauchgasstabilität beeinflusst der Sauerstoffpartialdruckgradient die Leistung der Membran entscheidend. Hierauf wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

2.3 Transportmechanismen in keramischen Membranen zur Sauerstoffabtrennung

Zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft können dichte, keramische Membranen verwendet werden. Diese Materialien sind durchlässig (permeabel) für Sauerstoffionen, jedoch nicht für andere Gasspezies. Für diesen Zweck eignen sich Oxidkeramiken, deren Kristallgitter leitfähig für Sauerstoffionen ist. Der Transport des Sauerstoffs durch die Membran besteht aus mehreren Teilschritten, wie Abb. 2.5 zeigt. Die Teilschritte des Sauerstofftransports bestehen aus Oberflächenaustauschreaktionen beim Sauerstoffeinbau (II), dem Sauerstoffionentransport durch das Kristallgitter (III), sowie den Oberflächenaustauschreaktionen beim Sauerstoffausbau aus der Membran (IV). Der langsamste dieser Schritte bestimmt die Transportgeschwindigkeit. Neben den Transportmechanismen der Membran spielen auch die Sauerstoffzufuhr (I), und der Sauerstoffabtransport (V & VI) an der Membranoberfläche eine wichtige Rolle. Je nach Strömungsbedingungen und Membranaufbau kommt es zu Konzentrationspolarisationen (z.B. im Träger oder der Gasphase), die den Sauerstoffdurchsatz durch die Membran verringern.

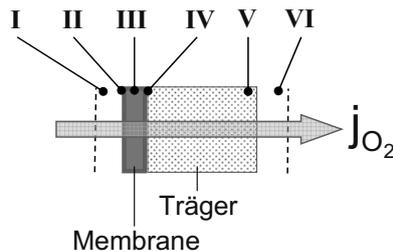


Abb. 2.5 Teilschritte des Sauerstofftransports durch eine geträgerte, mischleitende Membran.

2.3.1 Sauerstofftransportmechanismus durch den Mischleiter

Der Sauerstofffluss wird durch die mischleitende Membran bestimmt, sobald der Sauerstofftransport durch die Membran langsamer abläuft, als der Ein- und Ausbau des Sauerstoffs an den Oberflächen [BOUW94]. Unter Mischleitung wird dabei die Eigenschaft des Materials verstanden, gleichzeitig Ionen und Elektronen zu leiten. Der Übergang des Sauerstoffmoleküls in das Kristallgitter, unter Vernachlässigung der Einzelschritte der Oberflächenaustauschreaktion, kann in Kröger-Vink-Notation gemäß Gleichung (2.1) wiedergegeben werden und ist in Abb. 2.6 dargestellt.



Um ungeladenen Sauerstoff auf einem regulären Sauerstoffplatz O_O^x in das Kristallgitter einzubauen, werden ein halbes Sauerstoffmolekül aus der Gasphase, eine zweifach positiv ge-

ladene Sauerstoffleerstelle $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ im Kristallgitter, sowie zwei freie, negativ geladene Elektronen e^- benötigt. Zur Wahrung der Elektroneutralität, stehen einfach positiv geladene Elektronenlöcher h^{\bullet} und freie, einfach negativ geladene Elektronen e^- im Gleichgewicht [BOUW96].

Der Sauerstoffeinbau (Oxidation) in das Material findet bei hohem, der Sauerstoffausbau (Reduktion) bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck statt. Der Transport der Sauerstoffionen durch die Membran erfolgt von der Seite des hohen Sauerstoffpartialdrucks p'_{O_2} zur Seite des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks p''_{O_2} . Gleichzeitig werden Elektronen, zur Wahrung der Elektroneutralität, in entgegengesetzte Richtung transportiert. Triebkraft für den Transport ist das chemische Potenzial μ_{O_2} , das durch unterschiedliche Sauerstoffleerstellenkonzentrationen im Material hervorgerufen wird. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Material korreliert dabei mit dem Sauerstoffpartialdruck an der Membran.

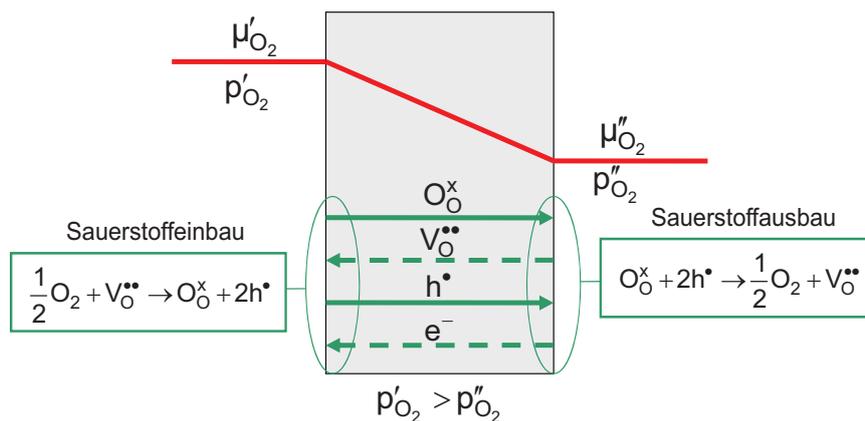


Abb. 2.6 Sauerstofftransport durch einen Mischleiter.

Nach der Wagner-Theorie stehen dabei alle Ladungsträger (Elektronen und Sauerstoffionen) im Gleichgewicht, so dass gilt:

$$\frac{1}{2} \nabla \mu_{\text{O}_2} = -\nabla \mu_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} - \nabla \mu_{e^-} \quad (2.2).$$

Der Fluss der Ladungsträger j_k kann für den jeweiligen Ladungsträger ($k=1$: Elektron e^- und $k=2$: Sauerstoffion O_{O}^x) durch (2.3) beschrieben werden [KOF72, LIN94].

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 \cdot F^2} \cdot (\nabla \mu_k + z_k \cdot F \cdot \nabla \varphi) \quad (2.3)$$

Wobei F die Faradaykonstante, σ_k die Leitfähigkeit für den Ladungsträger k , z die Ladungszahl und $\nabla\varphi$ der Gradient des elektrischen Potentials des jeweiligen Ladungsträgers k ist. Aufgrund des inneren Kurzschlusses und der damit verbundenen Ladungskompensation von Sauerstoffionen durch Elektronen, gilt im stationären Zustand:

$$z_1 \cdot j_1 + z_2 \cdot j_2 = 0 \quad (2.4).$$

Durch das Einsetzen der Flussgleichungen für Sauerstoffionen und Elektronen (2.3) in (2.4) erhält man den Sauerstoffionenfluss j_2 . Durch weiteres Einsetzen von Gleichung (2.2) und der Tatsache, dass $j_{O_2} = j_2/2$ ist, ergibt sich die Sauerstoffpermeation j_{O_2} :

$$j_{O_2} = -\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{16 \cdot F^2 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)} \cdot \nabla \mu_{O_2} \quad (2.5).$$

Allgemein wird das chemische Potenzial in Abhängigkeit von der Aktivität a_i eines Stoffes und der absoluten Temperatur T angegeben:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (2.6).$$

Der Gradient des chemischen Potentials lässt sich durch Gleichung (2.7) ausdrücken, da die Aktivität a_i in Gasen dem Sauerstoffpartialdruck p_i der jeweiligen Gaskomponente entspricht.

$$\nabla \mu_{O_2} = RT \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x} \quad (2.7)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck im Gas, und x die Ortskoordinate des Transportweges. Durch Integration und Einsetzen von (2.7) in (2.5) ergibt sich die Wagner-Gleichung zur Beschreibung des Sauerstoffflusses durch den Festkörper (2.8).

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16 \cdot F^2 L_{\text{Membran}}} \cdot \int_{\ln p_{O_2}}^{\ln p_{O_2}'} \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}} d \ln p_{O_2} \quad (2.8)$$

L_{Membran} ist die Membrandicke, σ_{ion} die ionische Leitfähigkeit und σ_{el} die elektronische Leitfähigkeit. Aus dieser Gleichung zur Berechnung der Sauerstoffpermeation, lassen sich die nötigen Stellgrößen für die Maximierung der Sauerstoffpermeation durch eine mischleitende Membran ablesen. Eine Steigerung der Permeationsrate kann durch die Prozessparameter Temperatur und Sauerstoffpartialdruckgradient erreicht werden. Ionen- und Elektronenleitfähigkeit sind von der Defektanzahl und der Defektmobilität abhängig. Diese Abhängigkeit ergibt sich für die ionische Leitfähigkeit aus der Nernst-Einstein Beziehung [ELSH95]:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{z_2^2 \cdot F^2 \cdot D_V \cdot c_V}{R \cdot T \cdot N_A} = \frac{4 \cdot F^2 \cdot D_V \cdot \delta}{R \cdot T \cdot V_m} \quad (2.9).$$

Mit der Ladung des Gittersauerstoffs z_2 , dem Leerstellendiffusionskoeffizienten D_v , der Sauerstoffleerstellenkonzentration c_v , der Avogadro-Konstante N_A , der Sauerstoffunterstöchiometrie δ und dem molaren Volumen der Einheitszelle V_m als Funktion von T und p_{O_2} .

Neben den Prozessparametern und dem Material, trägt auch eine Reduzierung der Membrandicke zur Erhöhung der Permeationsrate bei. Eine Reduzierung der Membrandicke führt aber nicht, wie (2.8) voraussetzt, zu einem entsprechendem linearen Anstieg der Sauerstoffpermeation. Dou et.al. [DOU89] berichteten erstmals, dass nicht nur der Transport durch den Festkörper geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern auch Oberflächenaustauschreaktionen. Durch Gellings und Bouwmeester [GELL92] wurde daraufhin die charakteristische Dicke L_c eingeführt, bei der Oberflächenaustauschreaktionen zunehmend geschwindigkeitsbestimmend werden.

2.3.2 Oberflächenaustauschreaktionen

Um molekularen Sauerstoff in das Kristallgitter einzubauen, muss dieser an der Membranoberfläche durch verschiedene Reaktionen in Sauerstoffionen überführt werden. Die Reaktionen an der Membranoberfläche laufen ähnlich einer katalytisch wirkenden Oberfläche ab, mit dem Unterschied, dass Sauerstoffionen in das Kristallgitter eingebaut werden. Die Abläufe an einer katalytisch aktiven Oberfläche sind in Abb. 2.7 gezeigt.

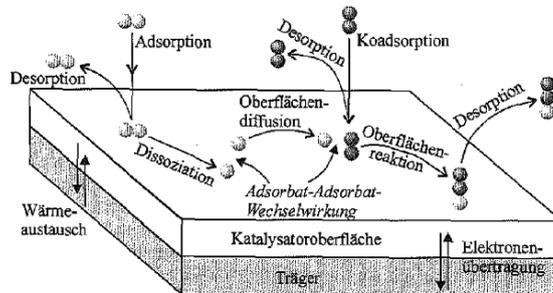


Abb. 2.7 Oberflächenaustauschreaktion auf katalytisch aktiver Oberfläche [KEIL99].

Die Oberflächentransportreaktionen lassen sich in folgende Einzelschritte aufteilen:

1. Diffusion des O_2 in der Gasphase zur Membranoberfläche,
2. die physikalische Adsorption des O_2 auf der Membranoberfläche,
3. die Zerlegung des molekularen Sauerstoffs (Dissoziation) und Elektronentransfer (Ionisation) und
4. Einbau ins Kristallgitter [GELL92].

Beim Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter laufen diese Schritte in umgekehrter Reihenfolge ab. Ausgehend vom Transport durch das Kristallgitter, führt die Reduzierung der Membrandicke zu kürzeren Transportwegen und somit zu einer höheren Durchflussrate. Dies gilt nur, solange die Oberflächentransportreaktionen schnell genug ablaufen können. Ist eine Membrandicke erreicht, bei der der Sauerstofftransport durch die Membran schneller erfolgt, als die Oberflächenaustauschreaktionen, so werden diese zunehmend geschwindigkeitsbestimmend (Abb. 2.8).

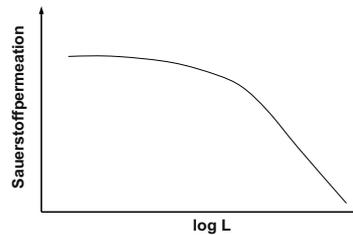


Abb. 2.8 Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei Verringerung der Membrandicke L .

Ist der Sauerstofftransport durch die Membran durch Oberflächentransportvorgänge limitiert, so kann der Sauerstofffluss über die Gas-Festkörper Grenzfläche nach Onsager beschrieben werden [GELL97].

$$j_{O_2} = -j_{ex}^O \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad (2.10)$$

j_{ex}^O ist die Oberflächenaustauschrate für Sauerstoff bei Gleichgewichtsbedingungen, $\Delta\mu_{O_2}^{int}$ die Differenz des chemischen Potentials an der Gas-Festkörper Grenzfläche. j_{ex}^O kann entsprechend

$$-j_{ex}^O = \frac{1}{4} \cdot k_s \cdot c_o \quad (2.11)$$

mit k_s als Oberflächenaustauschkoeffizient und c_o als Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoffanionen, bestimmt werden.

Zur Bewertung von Membranmaterialien haben Bouwmeester et.al. [BOUW96] die charakteristische Dicke L_c eingeführt, bei der eine Limitierung des Sauerstoffflusses gleichermaßen durch Oberflächenaustauschreaktionen und Festkörpertransport erfolgt (Abb. 2.9).

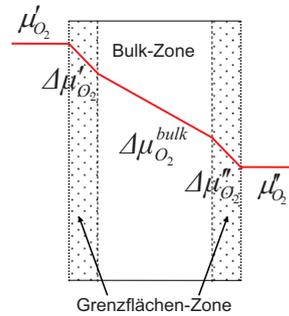


Abb. 2.9 Verlauf des chemischen Potentials über die Membran bei Einbeziehung der Oberflächenaustauschreaktionen nach [BOUW96].

Durch das Gleichsetzen der Onsager-Beziehung (Gleichung (2.10)) für Oberflächentransportvorgänge und Wagner-Gleichung (2.8) für den Transport durch den Festkörper, kann der Zusammenhang für Sauerstoffpermeation und charakteristische Dicke L_c hergeleitet werden. Dieser Zusammenhang (Gleichung (2.12)) gilt für kleine Sauerstoffpartialdruckdifferenzen über die Membran.

$$j_{O_2} = - \frac{1}{1 + (2L_c/L_{\text{Membran}})} \frac{RT}{16F^2} \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}} \frac{(\Delta\mu'_{O_2} + \Delta\mu_{O_2}^{\text{bulk}} + \Delta\mu''_{O_2})}{L} \quad (2.12)$$

L_c ist die charakteristische Dicke, $\Delta\mu'_{O_2}$ die Differenz des chemischen Potentials auf der Seite des hohen Sauerstoffpartialdrucks, $\Delta\mu''_{O_2}$ die Differenz des chemischen Potentials auf der Seite des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks und $\Delta\mu_{O_2}^{\text{bulk}}$ die Differenz des chemischen Potentials über die Membran. Der Faktor $2 L_c$ berücksichtigt, dass Oberflächenaustauschreaktionen auf beiden Seiten der Membran limitierend wirken können. Bei $L \gg L_c$ gilt Gleichung (2.8), bei $L \ll L_c$ wurde der Dickenterm in Gleichung (2.12) auf L_c reduziert, so dass keine wesentliche Steigerung der Transportrate bei Verringerung der Membrandicke zu erreichen ist. L_c kann für Materialien mit dominierender Elektronenleitfähigkeit ($\sigma_{\text{el}} \gg \sigma_{\text{ion}}$), unter Einbeziehung der Nernst-Einstein Beziehung, wie folgt ermittelt werden:

$$L_c = \frac{D_s}{k_s} \quad (2.13).$$

mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Sauerstoffionen im Kristallgitter D_s und dem Oberflächenaustauschkoeffizienten k_s . Wie durch die Nernst-Einstein Beziehung (Gleichung (2.9)) beschrieben, ist auch L_c eine Funktion der Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit der Prozessparameter Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Temperatur T .

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Sauerstofftransports durch eine mischleitende, dünne Membran bei dem Oberflächentransportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend

sind, wurde durch [LEE97] und [KIM98] geben. Hierbei wird angenommen, dass lediglich Oberflächenaustauschreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Dazu wird die Bilanz aller Oberflächentransportvorgänge in einem Schritt:



zusammengefasst. Daraus ergibt sich für das chemische Potenzial am Gas-Feststoff Übergang

$$\frac{1}{2}\mu(\text{gas}) = \mu_{\text{O}_2^{2-}} \quad (2.15)$$

mit dem chemischen Potenzial des Sauerstoffs in der Gasphase $\mu(\text{gas})$ und dem chemischen Potenzial im Feststoff μ . Unter der Annahme, dass der Ionenfluss über die Membrandicke konstant ist, kann die Sauerstoffpermeation j_{O_2} für den Sauerstoffein- und -ausbau durch (2.16) beschrieben werden.

$$j_{\text{O}_2} = k_s c_v' (e^{\mu_{\text{O}_2(\text{gas})}/(2RT)} - e^{\mu_{\text{O}_2^{2-}}/(RT)}) = k_s c_v'' (e^{\mu_{\text{O}_2^{2-}}/(RT)} - e^{\mu_{\text{O}_2(\text{gas})}/(2RT)}) \quad (2.16)$$

Vereinfachend wird der Oberflächenaustauschkoeffizient k_s als konstant angenommen. c_v ist dabei die Sauerstoffleerstellenkonzentration bei Gleichgewichtsbedingungen in der Grenzfläche, $\mu_{\text{O}_2(\text{gas})}$ das chemische Potenzial in der Gasphase und $\mu_{\text{O}_2^{2-}}$ das chemische Potenzial in der Grenzschicht. Die Indizes ' und '' stehen für die Partialhochdruckseite, bzw. die Partialniederdruckseite. Ist der Sauerstofftransport rein durch Oberflächenaustauschreaktionen limitiert, so gilt für j_{O_2} nach [ETCH06]:

$$j_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} k_s \frac{c_v' c_v''}{c_v' + c_v''} [(p_{\text{O}_2}')^{1/2} - (p_{\text{O}_2}'')^{1/2}] \quad (2.17)$$

Zur Reduzierung des Einflusses von Oberflächentransportvorgängen können katalytisch aktive Substanzen (z.B. Platin) verwendet werden, um die Oberflächenaustauschrate zu erhöhen [GERD07]. Eine weitere Möglichkeit ist die Erhöhung der Oberfläche, die für Oberflächenaustauschreaktionen zur Verfügung steht. Dies kann durch Aufräumen der Oberfläche [KUSA06] oder offenporöse Aktivierungsschichten erfolgen [BAUM11].

2.3.3 Sauerstofftransport durch einen porösen Träger

Für die Anwendung müssen Membranen zu Sauerstoffabtrennung eine ausreichend hohe Permeationsrate aufweisen, die entsprechend Gleichung (2.8) durch eine Verringerung der Membrandicke erreicht werden kann. Um eine ausreichend hohe mechanische Stabilität für solch dünne Membranschichten zu gewährleisten, ist ein poröser Träger notwendig. Neben der Anforderung an die mechanische Stabilität muss der Träger auch einen ausreichenden Gastransport durch die Poren ermöglichen. Bei Membranen die eine hohe Sauerstoffpermeationsrate zeigen, wie z.B. dem perowskitischen $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, kann es im Träger zu Konzentrationspolarisationen kommen. Konzentrationspolarisationen treten auf, sobald

der Sauerstofftransport durch die Gasphase langsamer abläuft als durch den Festkörper. Permeierter Sauerstoff kann nicht schnell genug durch den Träger von der Membranoberfläche abtransportiert, bzw. zugeführt werden. Durch die Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckunterschieds über die Membran kommt es zu einer Verringerung der Sauerstoffpermeation infolge des Triebkraftverlustes [BETZ10b].

Der Transport durch das Porennetzwerk eines Trägers kann durch unterschiedliche Transportvorgänge erfolgen. Bei Anliegen eines Temperatur- oder Absolutdruckgradienten über die Trägerdicke kann der Gastransport durch erzwungene Konvektion erfolgen. Bei Vorhandensein einer Partialdruckdifferenz für eine Gaskomponente i , kann der Transport der Komponente i über molekulare, Knudsen- und Oberflächendiffusion erfolgen. Bei Vorliegen einer Absolutdruckdifferenz und einer Partialdruckdifferenz überlagern sich die Transportmechanismen entsprechend Abb. 2.10.

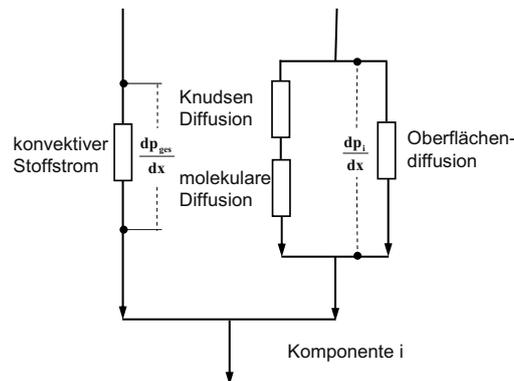


Abb. 2.10 Transportmechanismen der Gaskomponente i eines Gasgemischs im porösen Träger [ACKM04].

Bei Diffusionsprozessen innerhalb der Poren, hängt der Transportmechanismus vom Porenradius r_p und der mittleren freien Weglänge der Sauerstoffmoleküle ab. Unter freier Weglänge wird der Weg verstanden, den ein Gasmolekül zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen zurücklegt. Diese hängt vom Moleküldurchmesser und der Temperatur ab. Die mittlere freie Weglänge λ eines Gasmoleküls kann nach Gleichung (2.18)

$$\lambda = \frac{3\eta \sqrt{\pi RT}}{2p \cdot 2M_{O_2}} \quad (2.18)$$

mit der dynamischen Viskosität des Gases η , der Molmasse des Gasmoleküls M_{O_2} und dem Absolutdruck p berechnet werden [PAND01]. Über das Verhältnis der mittleren Weglänge zum Porenradius kann der Diffusionsmechanismus abgeschätzt werden. Bei Verhältnissen

$r_p/\lambda < 0,1$ basiert der Trennungsmechanismus auf dem Knudsen-Effekt [EDWA76]. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen Gasmolekül und Porenwand sehr hoch, wodurch Gas-Wand-Wechselwirkungen dominieren. Der Fluss bei Knudsen-Diffusion $j_{O_2,Träger}^{Knudsen}$ kann nach [BURG96] wie folgt beschrieben werden:

$$j_{O_2,Träger}^{Knudsen} = D_{KN,O_2} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau \cdot L_{Träger}} \cdot \frac{1}{RT} \quad \text{mit} \quad D_{KN,O_2} = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_p \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}} \quad (2.19)$$

mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{KN} , der Porosität ε , der Tortuosität $\tau = L_{Porenkanal}/L_{Träger}$, dem mittleren Porenradius des Trägers \bar{r}_p .

Bei Verhältnissen $r_p/\lambda > 100$ dominieren Stöße zwischen den einzelnen Gasmolekülen wodurch molekulare Diffusion angenommen werden kann [EDWA76]. Der Sauerstofffluss im Träger $j_{O_2,Träger}^{Fick}$ kann dann entsprechend dem Fick'schen Gesetz beschrieben werden [CHAN08]:

$$j_{O_2,Träger}^{Fick} = \frac{\varepsilon \cdot D_{O_2,i}}{RT \cdot \tau \cdot L_{Träger} \cdot p_0} (p'_{O_2,Träger} - p''_{O_2,Träger}) \quad (2.20)$$

Mit dem Sauerstoffpartialdruck an der Membran-Träger Grenze $p'_{O_2,Träger}$, dem Sauerstoffpartialdruck an der Träger-Gasraum Grenze $p''_{O_2,Träger}$ und dem Absolutdruck p_0 .

Im Übergangsbereich zwischen reiner Knudsen- und reiner molekularer Diffusion ($0,1 < r_p/\lambda < 100$) kommt es zu einer Überlagerung der beiden Transportmechanismen. Für ein Multikomponentengemisch, wie z.B. Luft, kann der überlagerte Transport allgemein durch das Dusty-Gas-Modell (DGM) abgebildet werden. Dabei wird der konvektive Transport als Bewegung einer gesamten Gasmischung, der diffusive Transport als Bewegung der Gas-komponenten innerhalb dieser Gasmischung angesehen. Die Stoffströme werden, wie Abb. 2.10 zeigt, als Parallelschaltungen von Widerständen angenommen. Knudsen- und molekulare Diffusion werden als Reihenschaltung von Widerständen angenommen. Diese Kombinationsregel führt für den Transport aller Gasspezies in einer Gasmischung zu einem System von Differentialgleichungen. Diese werden in Abhängigkeit von Druckgradienten, Konzentrationen und der Temperatur bestimmt. Dieses Differentialgleichungssystem wird unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst [KEIL99]. Der Sauerstofffluss durch einen inerten Träger, ohne Absolutdruckdifferenz über die Trägerdicke, kann mittels DGM nach Gleichung (2.21) beschrieben werden [HASS04]:

$$j_{O_2,Träger_inert}^{DGM} = -\frac{\varepsilon}{\tau} D_{KN,O_2} \frac{1}{RT L_{Träger}} \left(\frac{dp_{O_2}}{dx} \right) - \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r_p^2}{8RT\eta} \frac{p_{O_2}}{L_{Träger}} \left(\frac{dp_{O_2}}{dx} \right) \quad (2.21)$$

In einem porösen Träger aus mischleitenden Material findet beim Vorliegen eines chemischen Potenzials ein Austausch zwischen Sauerstoff aus der Gasphase und den Sauerstoffionen im Festkörper statt. Hierdurch besteht die Möglichkeit zum Sauerstoffionentransport durch den Festkörper (Abb. 2.11). Der Weg, den der Sauerstoff durch den Festkörper des Trägers diffundiert, kann als aktive Trägerdicke $L_{Träger,aktiv}$ beschrieben werden [CHAN08].

$$L_{\text{Träger,aktiv}} = \sqrt{\frac{L_c(1-\varepsilon)}{A_{\text{spez.Träger}} \cdot \tau_{\text{solid}}}} \quad (2.22)$$

mit der spezifischen Oberfläche des Trägers $A_{\text{spez.Träger}}$, τ_{solid} für die Tortuosität des Weges durch den Festkörper und die in Kapitel 2.3.2 vorgestellten charakteristischen Dicke L_c .

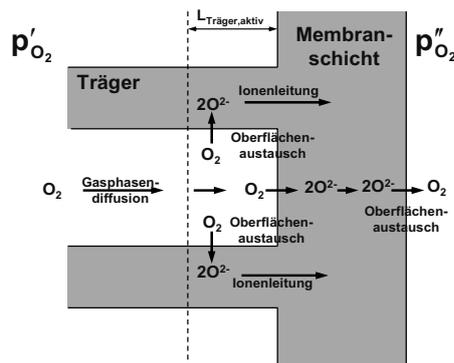


Abb. 2.11 Sauerstofftransport durch eine asymmetrische Membran mit porösem Träger und Membranschicht nach [CHAN08].

2.3.4 Konzentrationspolarisationen in der Gasphase

Triebkraft für den Sauerstofftransport durch die mischleitende Membran ist das chemische Potenzial, das durch unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke zu beiden Seiten der Membran entsteht. Um die Triebkraft, und somit den Sauerstofftransport aufrecht zu erhalten, muss Sauerstoff auf der Sauerstoffhochpartialdruckseite nachgeführt und permeierter Sauerstoff auf Permeat-Seite abgeführt werden. Dies erfolgt in der Regel durch die Anströmung mit einem sauerstoffreichen, bzw. sauerstoffarmen Gas. Die Wahl eines ungeeigneten Volumenstroms, sowie die Anströmbedingungen können den Sauerstoffpartialdruck an der Membranoberfläche und somit die Triebkraft beeinflussen.

Ist der Volumenstrom der Sauerstoffzufuhr zu gering, kommt es im Gasraum an der Membranoberfläche zu einer Verarmung an Sauerstoff. Bei unzureichender Sauerstoffabfuhr auf der Permeat-Seite kann es im Gasraum zu einer Anreicherung des Sauerstoffes kommen. Durch die Verringerung des Unterschieds im Sauerstoffpartialdruck zu beiden Seiten der Membran, wird die effektive Triebkraft über die Membran und somit auch die Sauerstoffpermeation verringert. Beispielhaft ist der Verlauf des chemischen Potenzials in Abb. 2.12 gezeigt. Solche Konzentrationspolarisationen können durch ungünstige Anströmungsverhältnisse entstehen, wodurch die Zu- und Abfuhr von Sauerstoff behindert wird [ENGE10]. Bei-

spielhaft können Wirbelströmungen an der Membranoberfläche genannt werden. Hierbei zirkuliert das oberflächennahe Gas ohne nennenswerten Gasaustausch und reduziert somit die aktive Membranfläche.

Weiterhin beeinflusst die Art der Membranüberströmung den Sauerstoffpartialdruck an der Membranoberfläche. Beim Überströmen mit einem sauerstoffreichen/-armen Gas nimmt der Sauerstoffpartialdruck mit der Weglänge entlang der Membran ab/zu. Hierdurch ändert sich das Konzentrationsprofil der Strömung entlang der Membran und somit auch die Sauerstoffpermeation entlang der Weglänge.

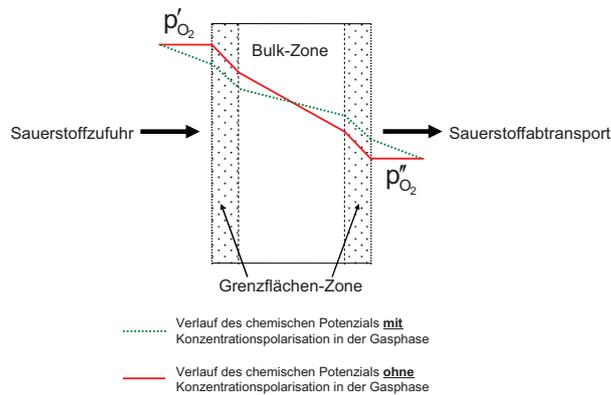


Abb. 2.12 Verlauf des chemischen Potentials unter Einbeziehung von Konzentrationspolarisationen in der Gasphase.

Konzentrationspolarisationen in der Gasphase konnten durch Sauerstoffpermeationsmessungen mit variablen Sweep-Gas Volumenströmen nachgewiesen werden [BETZ10a]. Dieser Effekt wurde ebenfalls durch Ghadimi et.al. bei Variation des Anströmungsvolumenstroms auf der Feed-Seite der Membran beobachtet [GHAD10].

2.4 Werkstoffe

Membranen zur Sauerstoffabtrennung aus Luft können aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. Als besonders aussichtsreich gelten Oxidkeramiken, die neben der Sauerstoffleitfähigkeit über Elektronenleitfähigkeit verfügen. Vielversprechend sind die Materialien mit Perowskit-, Fluorit-, oder K_2NiF_4 -Struktur. In dieser Arbeit wird der Werkstoff $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) aus der Klasse der Materialien mit Perowskitstruktur verwendet.

2.4.1 Werkstoffe mit Perowskitstruktur

Perowskite sind die viel versprechendste Werkstoffgruppe für die Abtrennung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Perowskite besitzen die Grundstruktur $ABO_{3-\delta}$, wobei die Dotierung von den Valenzen der A- und B-Kationen abhängt. Typische Kombinationen sind $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ und $A^{3+}B^{3+}O_3$, wobei gewöhnlich die dritte Variante verwendet wird. Das Kation des A-Platzes wird durch Erdalkalimetalle oder Lanthanoide besetzt, das B-Seiten Kation ist in der Regel durch Übergangsmetalle besetzt. Das A-Platz Kation besitzt den größeren Ionenradius, um ein möglichst großes freies Volumen und somit eine hohe Mobilität der Sauerstoffionen zu erzeugen. Die Größe des B-Platz Kations wird ausreichend groß gewählt, um die Stabilität dieser Struktur zu gewährleisten [LIU06]. Abb. 2.13 zeigt eine solche perowskitische Elementarzelle. In dieser sind die A-Platz Kationen als Kuboktaeder 12-fach mit Sauerstoff-Anionen und das B-Platz Kation als BO_6 Oktaeder 6-fach mit Sauerstoff koordiniert.

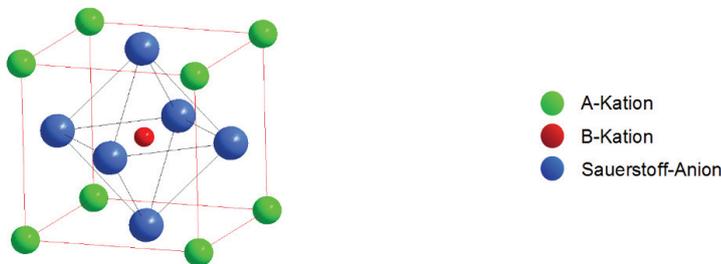


Abb. 2.13 Perowskitstruktur ABO_3 .

Aufgrund der Verzerrung des BO_6 Oktaeders durch Unterschiede in A- und B-Platz Kationradien, weicht die Form der Elementarzelle in der Regel von der perfekten kubischen Symmetrie ab. Es können durch die Verzerrung tetragonale, rhomboedrische und orthorhombische Zellen entstehen. Um die durch Verzerrungen induzierten Spannungen des Gitters zu bewerten, wurde durch Goldschmidt der Toleranzfaktor t eingeführt. Der Goldschmidt Faktor, Gleichung (2.23), beschreibt das Verhältnis des Dreiecks $O-A-O$ in Relation zum Kreuz $O-B-O$, $O-B-O$ (Vergleich Abb. 2.13). Weisen Oktaeder und Kuboktaeder die gleichen geometrischen Relationen auf, ergibt sich ein Goldschmidt-Faktor von 1. Nach Goldschmidt

sind Verzerrungen des Perowskitgitters im Bereich von $0,75 < t < 1,0$ als stabil zu bewerten [BHAL00, GOLD26].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.23)$$

mit dem Ionenradius des A- und B-Platz Kations r_A bzw. r_B , sowie dem Ionenradius des O-Anions im Kristall r_O . Um eine hohe Mobilität der Sauerstoffionen zu erreichen, muss der Ionenradius des A-Platz Kations, im Vergleich zum B-Platz, groß sein. Dabei muss der Ionenradius des B-Platz Kations so gewählt werden, dass ein Toleranzfaktor von 0,96 erreicht wird um ausreichende Stabilität zu gewährleisten [HAYA99]. Hauptsächlich wird die Sauerstoffleitfähigkeit von der Anzahl der Sauerstoffleerstellen im Perowskit bestimmt (vergleiche Kapitel 2.3.1). Um die Anzahl der Sauerstoffleerstellen zu steigern, kann der A-Platz mit anders valenten Kationen (z.B. Sr^{2+} statt La^{3+}) dotiert werden. Hierdurch entsteht die Struktur $\text{A}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_{3-\delta}$. Der niederwertigere Valenzzustand der A-Seite muss zur Wahrung der Elektroneutralität ausgeglichen werden. Möglichkeiten des Ausgleichs bestehen in der Oxidation des B-Kations oder der Bildung von Sauerstoffleerstellen [BUCH06]. Durch die Oxidation des B-Kations kommt es zur Bildung von Elektronenlöchern h^* , die sich über die B-Kationen, mittels „polaron hopping“, durch das Material bewegen. Diese Leitung über Elektronenlöcher (p-Leiter) führt zu einer Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit σ_{el} [ANDE92]. Neben der Bildung von Elektronenlöchern kommt es zur Entstehung von Sauerstoffleerstellen V_O^{**} , wobei das B-Platz Kation reduziert, bzw. Elektronenlöcher verbraucht werden. Hierdurch nimmt die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} zu, während die Elektronenleitfähigkeit σ_{el} abnimmt. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen hängt des Weiteren von den Umgebungsbedingungen Sauerstoffpartialdruck und Temperatur ab [BOUW94].

Neben den Leitfähigkeiten wird auch das Ausdehnungsverhalten der Werkstoffe durch die Dotierung beeinflusst. Zusätzlich zur thermischen Dehnung kommt es beim Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter zu einer chemischen Dehnung. Beim Sauerstoffausbau werden die Attraktionskräfte zwischen An- und Kationen verringert und gleichzeitig B-Kationen reduziert. Durch die Reduktion des B-Kations nimmt der Ionenradius des Ions zu [SHAN76]. Beide Mechanismen führen zu einer Aufweitung des Kristallgitters mit steigender Sauerstoffunterstöchiometrie. Abb. 2.14 zeigt schematisch das Dehnungsverhalten von Perowskiten. Dieses Ausdehnungsverhalten muss bei der Anwendung dieser Materialien berücksichtigt werden. So sind Informationen über das Ausdehnungsverhalten für Fügungen und Verbünde mit Materialien unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten extrem wichtig.

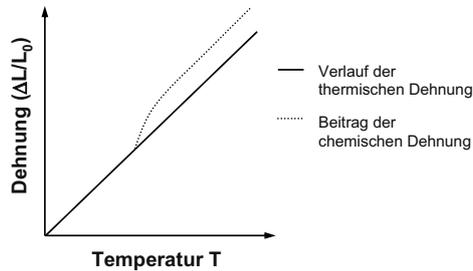


Abb. 2.14 Überlagerung der thermischen und chemischen Dehnung bei Sauerstoffausbau.

Speziell im Fall der geträgerten Membran ergeben sich sauerstoffpartialdruckabhängige Dehnungsgradienten über die Membrandicke. Diese können aufgrund unterschiedlicher Dehnungen zu Spannungen und Rissen in der Membran und somit zu Leckagen führen. Aus diesem Grund muss bei der Herstellung asymmetrischer Membranstrukturen das Dehnungsverhalten des Trägermaterials an das Dehnungsverhalten des Membranschichtmaterials angepasst werden. Ist dies nicht möglich, muss der Träger arteigen ausgeführt werden.

Der Beginn des Sauerstoffausbaus und die damit einhergehende chemische Dehnung hängt von der Dotierung des A-Platzes ab und kann durch Verwendung von z.B. lanthanhaltigen Perowskiten zu Temperaturen $>500^{\circ}\text{C}$ verschoben werden [SHAO00]. Ebenfalls ist der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs von der Zusammensetzung des Perowskits abhängig. Ullmann et. al. haben gezeigt, dass Sauerstoffleitfähigkeit und Ausdehnungsverhalten für viele Perowskite korrelieren. Wie Abb. 2.15 zeigt, steigt der Ausdehnungskoeffizient α mit steigender Ionenleitfähigkeit [ULLM00]. Speziell für die Anwendung als Membran zur Sauerstoffabtrennung werden Materialien mit hohen elektronischen und gleichzeitig hohen ionischen Leitfähigkeiten benötigt (vergleiche Gleichung (2.8)). Da Perowskite in der Regel eine höhere elektronische als ionische Leitfähigkeit besitzen, stellt die ionische Leitfähigkeit den limitierenden Faktor dar. Eine gute Sauerstoffleitfähigkeit ist daher durch die ionische Leitfähigkeit mit dem Ausdehnungsverhalten verknüpft.

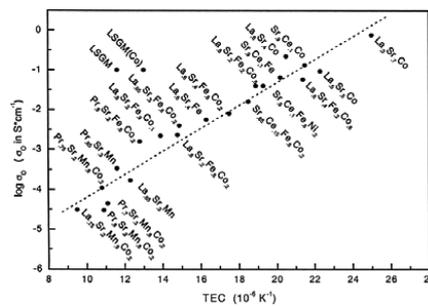


Abb. 2.15 Zusammenhang zwischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) (gemittelt über $30\text{-}1000^{\circ}\text{C}$) und der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} bei 800°C [ULLM00].

2.4.2 $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Die Eignung der Perowskite zur Sauerstoffabtrennung wurde zuerst durch Teraoka et. al. [TERA85] anhand von $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ beschrieben. Dabei wurde nachgewiesen, dass die Sauerstoffleitfähigkeit mit steigendem Strontium (Sr) und Kobalt (Co) Gehalten, aufgrund der eingangs beschriebenen Mechanismen, steigt. Die höchste Sauerstoffleitfähigkeit ist theoretisch mit $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ zu erreichen, das jedoch als Perowskit instabil ist. Durch die teilweise Substituierung von Co durch Eisen (Fe) kann die perowskitische Struktur als $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ stabilisiert werden [NAGA07]. Diese Struktur geht unterhalb 790°C in eine geordnete Brownmillerite-Struktur über, was sich in einer niedrigeren Sauerstoffpermeabilität niederschlägt [MCIN06a]. Eine weitere Stabilisierung konnte durch die Substitution von Barium (Ba) anstelle von Sr in der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) erreicht werden [SHAO00].

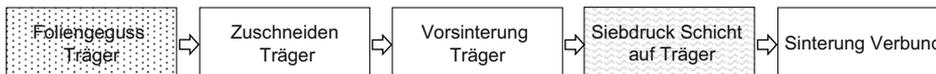
BSCF bildet im Temperaturbereich von $450\text{-}800^\circ\text{C}$ beim Kontakt mit CO_2 Karbonate [ARNO07, MOEB10]. Hierbei reagieren die enthaltenen Erdalkalimetalle (Ba, Sr) mit CO_2 und bilden eine dichte, sauerstoffundurchlässige Karbonatschicht. Schon geringe Mengen CO_2 (etwa Umgebungsluft) führen zu einer Karbonatschicht und somit zu einer Abnahme der Sauerstoffpermeation [SHAO00]. Dieser Vorgang ist reversibel und kann durch das Spülen mit einem sauerstoffhaltigen, CO_2 freiem Gas rückgängig gemacht werden. Daher muss BSCF in einem Prozess ohne CO_2 -Kontakt, wie etwa dem 3-End Verfahren, bei ausreichend hohen Temperaturen betrieben werden. Aufgrund der sehr guten Elektronen- und guten Ionenleitfähigkeit besitzt BSCF auch bei geringen Triebkräften eine ausreichend hohe Sauerstoffpermeabilität. Die gute Ionenleitfähigkeit resultiert aus der hohen Sauerstoffunterstöchiometrie δ . Diese Unterstöchiometrie steigt mit steigender Temperatur und führt zu einer Reduktion der B-Platz Kationen. Hierbei kommt es in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur zu einer Reduktion des Co Ions, wobei das Eisen-Ion nur geringfügig beeinflusst wird. Durch die Reduktion des Co-Ions kommt es zu einer Expansion des Ionenradius. Entsprechend Gleichung (2.24) steigt der Goldschmidt Faktor auf einen Wert $t > 1$ [ARNO08, ARNO09]. Durch die resultierende Gitterverzerrung kommt es bei Umgebungsdruck im Temperaturbereich unterhalb von 850°C zu einer teilweisen Umwandlung der kubischen in die hexagonale Perowskitstruktur. Diese besitzt eine geringere Sauerstoffleitfähigkeit als die kubische Perowskitstruktur und führt zu einer Verringerung der Sauerstoffpermeation [SVAR08]. Infolge dieser Phasenumwandlung kommt es weiterhin zu einer Degradation des Materials. Hierbei werden eine hexagonale und eine kubische Phase gebildet. Die hexagonale Phase besteht aus $\text{Ba}_{0,5+x}\text{Sr}_{0,5-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ wogegen sich die kubische Struktur aus $\text{Ba}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5+x}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5-\delta}$ zusammensetzt [EFIM10, MUEL10].

2.5 Fertigungsverfahren

Die Herstellung der Membranen erfolgte über verschiedene Fertigungsrouten. Membranen aus Vollmaterial wurden über uniaxiales Trockenpressen hergestellt. Vorteilhaft ist die einfache Handhabung. Nachteilig ist die inhomogene Dichteverteilung über die Probenhöhe, die bei der Sinterung zum Verzug oder Riss der Probe führen können.

Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, ist mit der Reduzierung der Membranschichtdicke eine Erhöhung der Sauerstoffpermeation durch die Membranschicht zu erwarten. Um den Effekt einer dünnen gasdichten Membranschicht nutzen zu können, wird ein poröser Träger benötigt, der die Membranschicht stützt. Um solche geträgerten, planaren Membranen herzustellen, wurden entsprechend Abb. 2.16 zwei unterschiedliche Fertigungsrouten verfolgt.

Route 1: Folienguss Träger – Siebdruck Membran



Route 2: Sequenzieller Folienguss

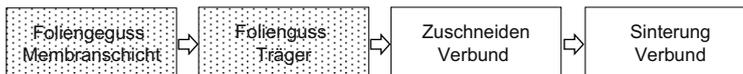


Abb. 2.16 Routen zur Herstellung asymmetrischer Membranen.

In Route 1 wird der poröse Träger über Folienguss im Doctor Blade Verfahren hergestellt. Die Membranschicht wird nach der Entbinderung und Vorsinterung des Trägers mittels Siebdruck aufgebracht. Durch die Vorsinterung des Trägers können Krümmungen durch Verbundspannungen reduziert werden. Jedoch ist die zusätzliche Schichtverdichtung durch die Trägerschwindung geringer als bei Siebdruck auf einem nicht vorgesinterten Träger. In Route 2 wird zuerst die Membranschicht mittels Folienguss abgegossen. Auf die getrocknete, defektfreie Membranschicht wird anschließend der Träger ebenfalls im Foliengussverfahren aufgebracht. Nach dem Trocknen können Membranen der gewünschten Abmessungen aus der Folie herausgeschnitten werden. Im Anschluss muss der Verbund entbündert und gesintert werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich große, defektfreie, planare Membranflächen kostengünstig herzustellen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist das unterschiedliche Sinterverhalten von porösem Träger und dichter Membranschicht. Dieses führt bei der Sinterung des Verbundes zu Spannungen, die in einer Krümmung der gesinterten, asymmetrischen Membran resultieren können.

Um diese Krümmungen zu vermeiden, muss die Sinteraktivität der beiden Schichten angepasst werden. Die treibende Kraft der Sinterung ist der Abbau von freier Enthalpie G .

Dies kann durch den Abbau von Oberflächenenergie oder Grenzflächenenergie erfolgen. Sowohl über die Oberflächenenergie als auch die Grenzflächenenergie lassen sich Sintervorgänge steuern. Ein Maß für die Grenzflächenenergie stellt dabei die Feststoff-Feststoff-Grenzfläche $A_{\text{Fest/Fest}}$, z.B. die Korngrenzfläche, dar. Diese nimmt während der Sinterung durch Kornwachstum ab. Ein Hinweis für die potenzielle Grenzflächenenergie ist der mittlere Partikeldurchmesser der Pulver. Dabei besitzen feinere Pulver relativ zum Volumen eine höhere Oberfläche als gröbere Pulver und somit eine höhere Sinteraktivität. Ebenso verhält es sich mit Oberflächenenergie. Als Maß für die Oberflächenenergie kann die Gas-Feststoff-Grenzfläche $A_{\text{Fest/Gas}}$ verstanden werden. Diese Oberfläche kann einerseits durch den Porenanteil im Bauteil (Porosität), andererseits durch die Porengröße variiert werden. Hierbei besitzen kleine Poren, relativ zum Volumen eine größere geometrische Oberfläche als große Poren. Folglich besitzen Bauteile mit kleinen Poren eine höhere Oberflächenenergie als Bauteile mit großen Poren bei gleicher Porosität. Diese höhere Oberflächenenergie führt bei gleicher Porosität zu einer höheren Sinteraktivität [SALM07].

Für die Abstimmung des Sinterverhaltens von dichten Membranschichten und porösen Trägern führt dies zu zwei möglichen Strategien. Um das Sinterverhalten der Membranschicht an den Träger anzupassen, kann die Sinteraktivität über die Partikelgröße und -verteilung der verwendeten Pulver angepasst werden. Hierbei können für die Membranschicht Pulver mit höherem Grobanteil als für den Träger verwendet werden. Dies wirkt sich jedoch aufgrund der verringerten Sinteraktivität der Membranschicht nachteilig auf die Schichtverdichtung aus und kann ggf. zu Leckagen infolge durchgängiger Poren führen.

Die Anpassung der Trägersinteraktivität an die Sinteraktivität der Membranschicht kann über die Verwendung von hinreichend großen Porenbildnern erfolgen. Da die Sinteraktivität eine Funktion der Oberflächenenergie ist, nimmt die Sinteraktivität des Trägers mit zunehmender Größe der Porenbildner ab. Hierdurch kann eine Anpassung der Sinteraktivitäten und somit eine Verringerung der Verbundspannungen erreicht werden.

2.5.1 Folienguss

Die Herstellung der Träger sowie der Verbundmembran erfolgte über Foliengießen. Dazu wurde ein Gießschlicker auf Lösungsmittelbasis verwendet.

Das keramische **Pulver** sollte idealer Weise über ein dichtes Korn und eine enge Partikelgrößenverteilung verfügen. Hohe spezifische Oberflächen der Pulver erschweren dabei die Dispergierung der Pulver im Lösungsmittel. Für die Untersuchungen wurde $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) der Firma Treibacher verwendet. Die Charakterisierung des Pulvers ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

Das verwendete organische **Lösungsmittel** besteht aus einem 34:66 m% Gemisch aus Ethanol und Methylethylketon (2-Butanon: $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$). Dieses Gemisch weist in Flüssig- und Gasphase die gleiche Zusammensetzung auf, so dass das Lösungsmittel gleichmäßig abdampfen kann.

Das **Dispergiermittel** hat die Aufgabe eine Agglomeration des Feststoffes in der Suspension zu verhindern und eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Im organischen Lösungsmittel werden Dispergierer zur sterischen Stabilisierung verwendet. Hierbei belegen Polymerketten die Partikeloberfläche, so dass eine Annäherung der Partikel aneinander und somit eine Agglomeration unterbunden wird. Für die Schlickerherstellung wurde Nuosperse FX 9086 der Fa. Elementis Specialities Inc. verwendet.

Um den Pulverzusammenhalt nach der Trocknung zu gewährleisten, wird ein **Binder** auf Polyvinylbutyral-Basis (PVB) verwendet. Dieser ist in verschiedenen Molekülmassen erhältlich. In diesem Schlicker wurde PVB-98 der Fa. Solutia Inc. verwendet. Da dieser Binder bei Raumtemperatur glasförmig vorliegt, neigt er zu sprödem Bruchverhalten. Die Handhabbarkeit der Grünfolie wird durch den Einsatz von Plastifizierer ermöglicht.

Hierbei wirken **Plastifizierer** durch zwei Mechanismen auf den Binder. Plastifizierer vom Typ I spaltet Bindungen innerhalb der Bindermolekülkette und verkürzt somit die Monomerlänge. Plastifizierer vom Typ II verringert die Wechselwirkungen zwischen den Bindermolekülketten. Durch beide Maßnahmen wird die Glasübergangstemperatur des Binders gesenkt, wodurch die Verformbarkeit zunimmt [SCHA10]. Als Plastifizierer des Typs I wurde S-2075 der Fa. Solutia Inc., als Plastifizierer vom Typ II Polyethylenglykol PEG400 mit einer mittleren Molekülmasse von 400g/mol verwendet.

Entsprechend Kapitel 2.3.3 beeinflusst die Mikrostruktur des Trägers den Gastransport entscheidend. Um die Mikrogefügeparameter Porenkanaldurchmesser, Porosität und Tortuosität des Trägers zu variieren und die Sinteraktivität des Trägers anzupassen, wurden verschiedene Stärketypen als **Porenbildner** verwendet. Bei der Herstellung der Träger kamen Reisstärke (Remy FG) der Firma Remy, Maisstärke (C*Gel 03402) der Firma Cargill, sowie Kartoffelstärke (V1321) der Firma KMC Deutschland zum Einsatz. Diese Stärketypen unterscheiden sich deutlich durch ihre Partikelgröße. Die Partikelgrößenverteilung der jeweiligen Stärketypen ist in Abb. 2.17, die Morphologie der Einzelpartikel in Abb. 2.18 gezeigt. Die Reisstärke liegt, zur besseren Verarbeitbarkeit, granuliert vor. Durch die Dispergierung, wird das Reisstärkegranulat aufgebrochen.

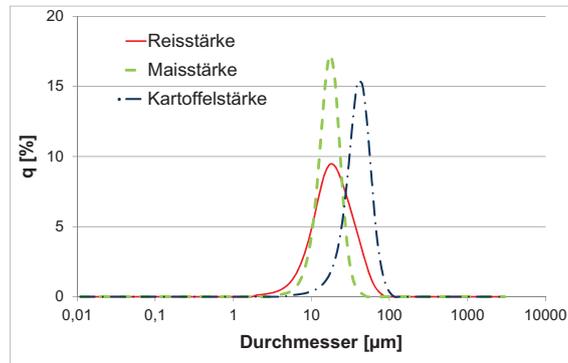


Abb. 2.17 Partikelgrößenverteilungen der Porenbildner: granuliert Reisstärke (Primärpartikelgröße 2-8µm), Maisstärke (Partikelgröße 2-50µm) und Kartoffelstärke (Partikelgröße 4-100µm)

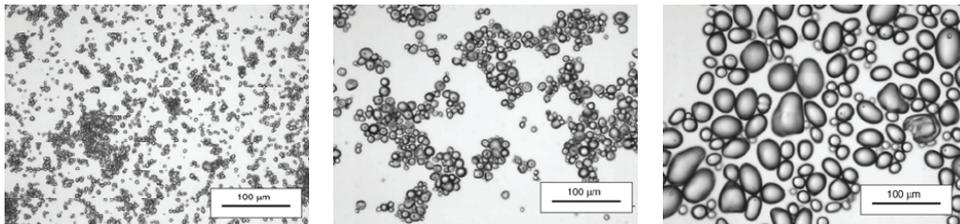


Abb. 2.18 Lichtmikroskopische Aufnahme von Reis-, Mais- und Kartoffelstärke (von links nach rechts) [GREG06].

Die aufgeführten Komponenten werden zu einem Gießschlicker aufbereitet. Die Zusammensetzung der Gießschlicker für die verwendeten Porenbildneranteile ist in Tab. 2.1 gezeigt.

Tab. 2.1 Schlickerzusammensetzungen, beispielhaft für eine Pulvereinwaage von 100g (Zusatzstoffe sind relativ zur Masse des Pulvers angegeben).

Komponente		BSCF Schicht	BSCF *15	BSCF *20	BSCF *25	BSCF *30
Pulvereinwaage	g	100	100	100	100	100
* Porenbildner	m%	-	15	20	25	30
Dispergierer	m%	3	3	3	3	3
Lösungsmittel	m%	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2
Plastifizierer Typ I	m%	6	6	6	6	6
Binder	m%	7	7	7	7	7
Plastifizierer Typ II	m%	3	3	3	3	3

* verwendete Porenbildner: R=Reisstärke, M=Maisstärke, K=Kartoffelstärke

Die **Schlickeraufbereitung** wurde entsprechend Abb. 2.19 durchgeführt. Hierzu wurden die Komponenten in PE-Weithalsflaschen abgefüllt und in Turbula Taumelmischern homogenisiert. Die Drehzahl der Mischer wird nach der Binderzugabe erhöht um eine Durchmischung bei hoher Viskosität des Schlickers zu gewährleisten. Anschließend wird der Schlicker abgeseibt um die Mahlkugeln und evtl. auftretende Agglomerate vom Schlicker zu trennen.

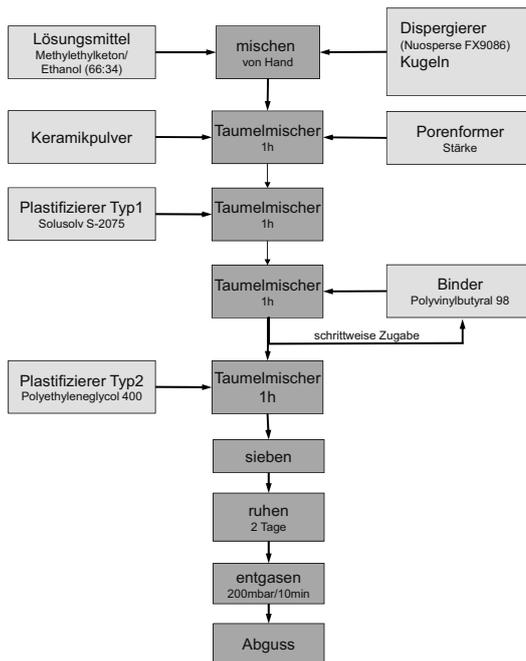


Abb. 2.19 Schematischer Ablauf der Schlickerherstellung.

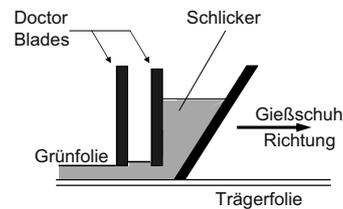


Abb. 2.20 Folienguss mit beweglichem Gießschuh.

Nach der Aufbereitung ruht der Schlicker für 2 Tage. In dieser Zeit können Luftblasen aufsteigen, die bei der anschließenden Entgasung bei 200mbar für 10min zerstört werden.

Der Abguss erfolgte auf einer Gießbank, der Fa. Johann Fischer, Aschaffenburg, mit verfahrenem Gießschuh und fixierter Polymerfolie. Die Abgüsse erfolgten in verschiedenen Dicken mit einer konstanten Gießgeschwindigkeit von 250 mm/min. Das Gießverfahren ist schematisch in Abb. 2.20 gezeigt. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel aus der abgegossenen Folie können Proben auf die gewünschten Maße ausgeschnitten werden.

2.5.2 Siebdruck

Für die Herstellung von Membranschichten wurde weiterhin das Verfahren des Siebdrucks angewendet. Hierbei wird eine Paste aus Pulver, Binder und Lösungsmittel mit Hilfe eines Rakels durch ein feinmaschiges Gewebe auf den porösen Träger gedrückt. Für den Druck wurde ein Polyestersieb mit einer Nassschichtdicke (NSD) von $171\mu\text{m}$, einem Fadendurchmesser von $200\mu\text{m}$ und einer offenen Siebfläche von 49% verwendet. Für das Aufbringen von Aktivierungsschichten auf bereits gesinterte Membranen wurde ein Sieb mit einer NSD von $19\mu\text{m}$ verwendet. Der zu bedruckende Träger muss vor dem Druckvorgang fixiert werden, um ein Verrutschen zu verhindern. Anschließend wird das Gummirakel mit der Paste von hand gegenläufig über das Sieb geführt. Nach dem Druckvorgang wurden die Proben bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Je nach gewünschter Schichtdicke können Siebe mit verschiedenen NSD verwendet, oder die Anzahl der Druckvorgänge erhöht werden.

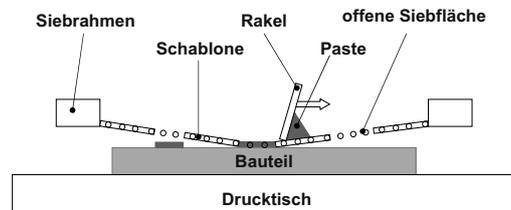


Abb. 2.21 Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens.

Zur Herstellung der Paste wurde Terpeneol der Fa. Fluka als Lösungsmittel, Ethylcellulose mit einer Viskosität von 45 cPs der Fa. Sigma Aldrich als Binder sowie BSCF Pulver Fa. Treibacher verwendet. Die Paste für Membranschichten setzt sich aus 50 m% keramischem Pulver, 47 m% Lösungsmittel und 3 m% Binder zusammen. Nach dem Mischen der Komponenten wurden die Pasten in einem Dreiwalzwerk, der Fa. Exakt Apparatebau GmbH vom Typ 80E, durch Scherung homogenisiert und Agglomerate zerstört.

2.6 Charakterisierungsmethoden

2.6.1 ICP-OES

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) wird zur Qualitätskontrolle und Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verwendet. Hierzu werden die Proben chemisch (z.B. in Salzsäure) aufgeschlossen, verdünnt, die Lösung mittels Ultraschall zerstäubt und in einen Argon-Plasmastrahl eingebracht. Im Plasmastrahl nehmen die Atome Energie auf und werden angeregt um anschließend unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung in den Grundzustand zurück zu fallen. Das emittierte Spektrum und die Strahlungsintensität werden durch ein Spektrometer erfasst und ausgewertet. Die qualitative Analyse erfolgt über die Identifizierung der Spektrallinien, die quantitative Analyse über die Intensität der Strahlung. Die relative Abweichung beträgt zwischen 1-3% für Hauptelemente und kann bei Spurenelementen bis zu 30% betragen. Verwendet wurde ein Messsystem Iris der Fa. TJA.

2.6.2 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich die Kristallstrukturen der Materialien untersuchen. Dazu wird die auf die Probe einfallende Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls gebeugt. Bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (2.24) liegt konstruktive Interferenz vor.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.24)$$

Die rechte Seite der Bragg'sche Gleichung beschreibt den Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ , die an zwei Netzebenen mit dem Abstand d gebeugt, bzw. unter dem Winkel θ reflektiert wurden. Bei konstruktiver Interferenz beträgt dieser Gangunterschied ein n -faches der Wellenlänge λ . Verschiedene Kristallstrukturen ergeben aufgrund unterschiedlicher Symmetrieverhältnisse und Atomabstände charakteristische Reflexmuster und Reflexionswinkel θ . Diese können über Datenbankabgleich den entsprechenden Kristallstrukturen zugeordnet werden. Aus den Netzabständen des Kristallgitters können über dies die Gitterkonstanten bestimmt werden.

Zur Analyse wurde ein Röntgendiffraktometer der Fa. Bruker AXS GmbH vom Typ D4 verwendet, das in der Bragg-Brentano Anordnung arbeitet. Bei der eingesetzten Strahlung handelt es sich um Cu- K_{α} -Strahlung.

2.6.3 Bestimmung der Partikelgröße

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eines Pulvers wurde das Prinzip der Laserbeugung angewendet. Beim Prinzip der Laserbeugung werden Strahlen an verschieden großen Partikeln unterschiedlich stark abgelenkt. Der Beugungswinkel des Lichtstrahls steigt dabei mit abnehmender Partikelgröße. Die so entstandenen Beugungsmuster und Intensitäten werden detektiert und entsprechend der Fraunhofer Theorie ausgewertet. Das Resultat dieser Messung sind die prozentualen Anteile der unterschiedlichen Partikelfraktionen. Als einen aussagekräftigen Wert zur Charakterisierung des Pulvers wird üblicher Weise der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} verwendet. Dieser gibt die Korngröße an, bei der 50 vol% der Partikel feiner, und 50 vol% gröber sind als der angegebene Wert. Die Messungen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden an einem Gerät des Typs Analysette 22 der Fa. Fritsch GmbH, bzw. an einem Gerät der Firma Horiba vom Typ LA-950V2 durchgeführt. Der Messbereich der Analysette 22 liegt zwischen $0,3 \mu\text{m}$ bis $300 \mu\text{m}$, der Messbereich der LA-950V2 zwischen $0,01-3000\mu\text{m}$.

2.6.4 BET Messung

Die Untersuchung der spezifischen Oberfläche erfolgte in dieser Arbeit über die Physisorption von Molekülen aus der Gasphase. Durch Wechselwirkungskräfte mit der Grenzfläche zwischen Probenkörper (Adsorbens) und den Gasmolekülen (Adsorptiv) werden diese gebunden. Dabei bewegen sich die adsorbierten Teilchen (Adsorbat) entlang der Oberfläche [WEBB97]. Die verwendete Analysemethode basiert auf der Annahme einer multimolekularen Belegung der Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) [BRUN38]. Die Bestimmung der spez. Oberfläche erfolgte mit einem Gerät der Fa. Ströhlein des Typs AreaMeter. Zur Bestimmung der spez. Oberfläche mittels Ein-Punkt-Messung wird bei einer Temperatur von 77K Stickstoff an der Pulveroberfläche physisorbiert. Durch die verwendete Differential-Messanordnung, von Mess- und Vergleichsgefäß, muss nur ein Messpunkt der Adsorptionsisotherme bestimmt werden.

2.6.5 Dilatometrie

Zur Bestimmung des Sinter- und Ausdehnungsverhaltens der verwendeten Materialien wurde das Verfahren der Dilatometrie verwendet. Für dieses Verfahren werden Proben mit planparallelen Stirnflächen in einem Rohrofen erhitzt. Über einen Stempel wird die Längenänderung der Probe an einen induktiven Wegaufnehmer übertragen. Die Dehnung des Stempels wird nach erfolgter Messung von den Messwerten abgezogen. Die lineare Dehnung oder Schwindung kann durch den Quotienten der Längenänderung ($\Delta l(T)$) und Ausgangslänge l_0 nach Gleichung (2.25) berechnet werden.

$$\epsilon(T) = \frac{l(T) - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l(T)}{l_0} \quad (2.25)$$

mit $l(T)$ als Länge bei der Temperatur T und $\varepsilon(T)$ als lineare Dehnung bei der Temperatur T . Zur Beschreibung des Ausdehnungsverhaltens kann weiterhin der Ausdehnungskoeffizient α heran gezogen werden. Bei linearer thermischer Dehnung kann vereinfachend der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$ nach Gleichung (2.26) verwendet werden.

$$\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0} \quad (2.26)$$

Bei nichtlinearer Dehnung wird in der Regel der differentielle Ausdehnungskoeffizient α , nach Gleichung (2.27), verwendet.

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \quad (2.27)$$

Zur Untersuchung des Sinter- und Ausdehnungsverhaltens dichter Proben wurde ein Dilatometer der Fa. Netzsch vom Typ DIL 402 C verwendet. Das Sinterverhalten wurde an trocken gepressten Probekörpern mit einem Durchmesser von 8mm und einer Länge von ca. 6mm untersucht. Die Abmessungen der gesinterten Proben für die Untersuchung des Ausdehnungsverhaltens hatten die Abmessungen $25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$. Das Gerät wurde mit einem Saphir Einkristall kalibriert. Untersuchungen zum Sinterverhalten foliengegossener Träger wurden an einem Gerät der Fa. SetAram vom Typ Setsys 16/18 durchgeführt. Zur Vermeidung von Durchbiegung wurden die Proben, Abb. 2.22 entsprechend, stehend im Dilatometer untersucht. Die Abmessungen der einzelnen, gekerbten Proben betrug $l \times b = 15 \times 8 \text{ mm}^2$. Zur Ermittlung der thermischen Ausdehnung der Messapparatur wurden Blindmessungen durchgeführt und die Messwerte der Sinterschwindung entsprechend korrigiert.

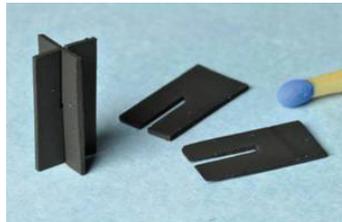


Abb. 2.22 Foliengegossene BSCF Träger zur vertikalen Vermessung des Sinterverhaltens im Dilatometer.

2.6.6 Gasdurchströmbarkeit

Zum quantitativen Vergleich der Durchströmbarkeit unterschiedlicher Trägertypen wurde die Gaspermeation mit Stickstoff bei Raumtemperatur gemessen. Hierzu wurden runde, gesinterte Proben mit einem Durchmesser von ca. 30mm verwendet. Der Anströmdurchmesser beträgt 20mm. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2.23 gezeigt.

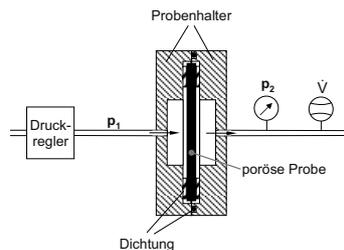


Abb. 2.23 Versuchsaufbau zu Untersuchung der Gasdurchströmbarkeit poröser keramischer Träger.

Der Druck auf der Anströmseite wird über einen Proportionaldruckregler der Fa. AirCom Pneumatic GmbH vom Typ AirTronic PRA00-0600 geregelt. Die im Probenhalter eingespannte Probe wird mittels Silikonringen gegen Leckströme abgedichtet. Der gesamte N_2 -Gasstrom durchströmt die Probe, wobei es zu einem Geometrie und Mikrogefüge spezifischen Druckabfall kommt. Durch Druckmessung hinter der Probe kann der Druckabfall über die Probe gemessen werden. Der Volumenstrom wird durch ein Messgerät der Firma Analyt-MTC vom Typ 358 für Durchsätze von 0,1l/min bis 10l/min geregelt. Für Volumenströme von 15ml/min bis 300ml/min wird zusätzlich eine Kalibriereinrichtung der Firma Bios International Corp. vom Typ DryCal DC-2 verwendet.

2.6.7 He-Lecktest

Zur Bestimmung von Undichtigkeiten wird an gesinterten Membranen ein Helium-Lecktest durchgeführt. Dazu werden die Membranen in einen Probenhalter eingespannt und mittels Silikonringen gedichtet. Die Messung wird nach der Auspumpmethode durchgeführt, wobei der Gasraum unterhalb der Membran durch eine Turbomolekularpumpe evakuiert wird. Auf der Seite des Atmosphärendrucks wird Helium als Testgas auf die Probe gegeben. Durch den Druckunterschied dringt Helium zusammen mit Umgebungsluft durch Leckagen in den evakuierten Gasraum ein und wird durch ein Massenspektrometer detektiert. Aufgrund unterschiedlicher Kompressionsverhältnisse für Luft und Helium in der Turbopumpe, ist der Heliumpartialdruck im Massenspektrometer höher als für andere Gasbestandteile. Entsprechend ist das Massenspektrometer auf die Atommasse von He eingestellt und detektiert den atomaren Teilchenstrom \dot{N} . Die Leckrate Q_{Leck} ist als zeitbezogene Druck-Volumen-

Änderung $d(pV)$ definiert und wird nach Gleichung (2.28) ermittelt. N_A ist die Avogadro-Konstante.

$$Q_{\text{Leck}} = \frac{d(pV)}{dt} = -\frac{\dot{N}}{N_A} \cdot R \cdot T \quad (2.28)$$

Zur Bestimmung der flächenspezifischen Leckrate wird der Messwert auf die Messfläche normiert. Für die Messungen wurde ein Gerät der Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH vom Typ HLT260 verwendet.

2.6.8 Krümmungsmessung

Zur Bewertung der Verbundkrümmung wurde eine Krümmungsmessung an den gesinterten kreisförmigen Proben durchgeführt. Die Messung erfolgte berührungslos durch einen 3D-Laser-Topographen nach dem Prinzip der Triangulation. Hierbei wird ein Laser als Lichtquelle genutzt. Der Laser fällt unter einem Winkel auf das zu vermessende Objekt und wird reflektiert. Das Streulicht wird von einer CCD-Kamera detektiert und der Rückstreuwinkel berechnet. Aus dem Rückstreuwinkel kann der Abstand zwischen Lichtquelle, Kamera und Objekt ermittelt werden. Die Proben wurden mit einem Raster von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ punktweise vermessen. Die Messungen wurden an einem Gerät der Fa. Cyber Technologies vom Typ Cyberscan CT300 mit einem Triangulationssensor DRS-8000 durchgeführt. Der Triangulationssensor besitzt eine vertikale Auflösung von $4\mu\text{m}$.

2.6.9 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry - DSC) dient zur Aufnahme von aufgenommenen, bzw. abgegebenen Wärmeströmen einer Probe. Über ein Flächenthermoelement wird die Kontakttemperatur zwischen Ofen und Probenträger gemessen. Die Kontakttemperatur dient als Maß für den zugeführten, bzw. abgeführten Wärmestrom im Vergleich zu einer Referenz. Als Referenz dient ein leerer Probenträger. Aufgrund der Wärmekapazität der Probe ergibt sich ein Differenz-Wärmestrom zur Referenz der proportional zur Einwaage und der Wärmekapazität der Probe ist. Durch die Messung der sich einstellenden Kontakttemperatur und der Probeneinwaage lassen sich Umwandlungstemperaturen, Umwandlungswärmen, Reaktionswärmen und Wärmekapazitäten ermitteln. Für die DSC Messung wurde ein Gerät der Firma Netzsch vom Typ DSC 404 verwendet.

2.6.10 Mikroskopische Verfahren

Zur Mikrostrukturanalyse von Membranen auf verschiedenen Ebenen, wurden unterschiedliche Mikroskopieverfahren eingesetzt. Diese unterscheiden sich in der verwendeten Strahlung, durch dessen Wellenlänge das Auflösungsverhalten vorgegeben ist.

Lichtmikroskopie

Zur Darstellung der Mikrostruktur bei niedrigen Vergrößerungen wurde die Auflichtmikroskopie eingesetzt. Hierbei dient das Spektrum des sichtbaren Lichts als Strahlungsquelle. Das Licht wird über ein Objektiv auf die Probe geleitet und reflektiert. Durch die Verwendung von Linsen wird das reflektierte Bild vergrößert. Aufgrund der Lichtwellenlänge (ca. 380-780 nm) können wenige μm große Strukturen aufgrund von Beugungserscheinungen nicht scharf abgebildet werden. Weiterhin ist die Schärfentiefe begrenzt, so dass die Untersuchungen an polierten Querschliffen durchgeführt wurden. Hierzu wurde ein inverses Auflichtmikroskop der Fa. Carl Zeiss verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche zeilenweise mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die in der Kathode erzeugten und in den Strahl eingespeisten Elektronen werden als Primärelektronen bezeichnet. Um eine Streuung des fokussierten Elektronenstrahls an Gasmolekülen zu vermeiden, befindet sich die Anordnung in einem Hochvakuum. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Oberfläche, werden Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) und Röntgenfluoreszenz erzeugt.

Sekundärelektronen werden durch die Primärelektronen des Strahls aus den Atomen herausgelöst und verlassen die Probe. Dabei ist die Topographie für die Anzahl der detektierbaren Sekundärelektronen entscheidend. Erhebungen besitzen einen relativ großen Raumwinkel für eine Rückstreuung der Sekundärelektronen. Vertiefungen besitzen einen kleinen Raumwinkel, wodurch weniger Sekundärelektronen zum Detektor gelangen. So führen Höhenunterschiede zu unterschiedlichen, detektierbaren Intensitäten an Sekundärelektronen. Die Topographie kann so als Kontrast dargestellt werden.

Rückstreuielektronen sind reflektierte Primärelektronen, deren Reflektion von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängt. Diese mittlere Ordnungszahl korreliert mit der Masse der Elemente. Dabei führen schwere Elemente zu einer stärkeren Rückstreuung als leichte Elemente. Hierdurch werden schwere Elemente heller als leichte Elemente dargestellt. Entsprechend ergibt die Auswertung der Rückstreuielektronen einen Materialkontrast.

Röntgenfluoreszenz tritt auf, wenn ein Primärelektron Sekundärelektronen aus den inneren Atomschalen herauslöst und deren Platz durch Elektronen aus höheren Schalen eingenommen wird. Beim Wechsel der Elektronen von den äußeren auf die inneren Schalen wird die Energiedifferenz in Form eines Röntgenquants frei. Die Wellenlänge des Röntgenquants ist für jedes Element charakteristisch und eindeutig zuzuordnen. Aus der Anzahl der detektierten Quanten und der Verteilung können Rückschlüsse auf die Häufigkeit der Elemente gezo-

gen werden. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet.

Für diese Untersuchungen wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Fa. Carl Zeiss vom Typ Ultra55 mit einem Si(Li) Röntgendetektor verwendet. Für Aufnahmen im Materialkontrast bei mittleren Vergrößerungen wurde ein Gerät der Firma FEI vom Typ Phenom verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zur REM wird bei Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine dünne Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl durchstrahlt. Der Strahlengang ist mit dem eines Lichtmikroskops vergleichbar, wobei elektromagnetische Linsen zur Strahlenbündelung verwendet werden. Beim Durchtreten durch die Probe wird der Elektronenstrahl am Atomkern elastisch und an der Elektronenhülle unelastisch gestreut. Hierdurch wird die Richtung der Elektronen des Primärstrahls beeinflusst. Die Streuung des Elektronenstrahls nimmt mit der Dicke der Probe sowie der mittleren Ordnungszahl der Atome im Material zu. Das entstehende Bild wird als Massedickenkontrast bezeichnet und gibt Informationen zu Dichte, Orientierung und Ordnungszahl der Atome einer Probe. An kristallinen Objekten wird Kontrast durch Bragg'sche Reflexion des Elektronenstrahls an den Netzebenen erzeugt. Durch das Zurückhalten der Strahlung die an den Netzebenen gebeugt wurde (Hellfeldabbildung), mittels Aperturblende, können Kristallite, Korngrenzen oder Versetzungen dargestellt werden. Lässt die Aperturblende die gebeugte Strahlung passieren, so werden die Bereiche ohne Wechselwirkung mit dem Primärstrahl dunkel dargestellt (Dunkelfeldabbildung). Diese Abbildung eignet sich für die Indizierung reflektierender Netzebenen und die Darstellung von Kristallitdefekten.

Für die Untersuchungen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI vom Typ Tecnai G² F20 verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 200kV. Die Herstellung der Proben erfolgte über schleifen und polieren von Vollproben. Diese wurden anschließend mittels Ar-Ionenstrahl gedünnt. Ein Aufheizen der Proben wurde durch die Verwendung eines Probenhalters mit Flüssigstickstoffkühlung verhindert.

2.6.11 Gefügeanalyse

Die Bestimmung der Gefügeparameter Porosität und Korngröße erfolgte graphisch anhand von Lichtmikroskop-, bzw. REM Aufnahmen. Zur Bestimmung der Porosität wurden Aufnahmen von Probenquerschliffen verwendet. Zur Bestimmung der scheinbaren Korngröße wurden polierte Probenquerschliffe nochmals, 50°C unterhalb der Sintertemperatur für 30 min, thermisch geätzt. Hierbei kommt es infolge von Oberflächenabbau und Oberflächendiffusion zu einer Aufwölbung der Körner, wodurch die Korngrenzen sichtbar werden. Zur Auswertung der Aufnahmen wurde die Software „analySIS pro 5.0“ der Fa. Olympus Soft Imaging Solution GmbH verwendet.

Die Bestimmung der Porosität erfolgt anhand des Gefügekontrastes. Hierbei wird für die Grauwerte des Bildes ein Schwellwert definiert, ab dem ein Grauwert schwarz dargestellt wird. Alle Grauwerte vor diesem Schwellwert werden weiß dargestellt. Durch die Auswertung der schwarzen, bzw. weißen Fläche im Verhältnis zur Gesamtfläche kann die Porosität ermittelt werden. Zur Porositätsbestimmung wurden mindestens 10 Aufnahmen gleicher Vergrößerung einer Probe ausgewertet.

Die Bestimmung der Korngröße erfolgt durch das Flächenauswertungsverfahren nach DIN EN ISO 643. Hierzu werden die Korngrenzen manuell markiert und der mittlere Korndurchmesser eines Korns ermittelt. Diese Messung wurde an mindestens 200 Körner einer Probe durchgeführt und aus diesen der mittlere Korndurchmesser berechnet.

2.6.12 Quecksilberdruckporosimetrie

Zur Bestimmung der mittleren Porenöffnungsradien wurde das Verfahren der Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie) angewendet. Dieses Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion. Quecksilber ist eine nicht benetzende Flüssigkeit mit hoher Oberflächenspannung σ deren Kontaktwinkel γ zum Feststoff mehr als 90° beträgt. Daher kann Quecksilber nur unter Druck in Poren eindringen. Der Zusammenhang zwischen aufzuwendendem Druck p und Porenradius r wird durch die Washburn-Gleichung (2.29) wiedergegeben.

$$r_p = \frac{2\sigma \cdot \cos\gamma}{p} \quad (2.29)$$

Zur Bestimmung einer Porengrößenverteilung wird der Druck stufenweise erhöht und das in die Probe eingedrungene Quecksilbervolumen registriert. Für die Bestimmung der Porenöffnungsradien wurde ein Gerät der Fa. Fisons Instruments vom Typ Pascal 440 genutzt.

2.6.13 Sauerstoffpermeation

Mit Hilfe des Permeationsprüfstands des IEK-1 wurden ausgewählte geträgerte Membranen hinsichtlich der Sauerstoffpermeation charakterisiert. Die Permeationsrate j_{O_2} ist der Sauerstofffluss über die Fläche A und wird entsprechend Gleichung (2.30) aus der Sauerstoffkonzentration $x_{O_2 \text{ Perm}}$ im Permeatfluss F_{Perm} und der aktiven Membranfläche A berechnet.

$$j_{O_2} = x_{O_2 \text{ Perm}} \cdot \frac{F_{\text{Perm}}}{A} \quad (2.30)$$

Für die Messung wird die Membrane in einen Quarzglasrezipienten eingebaut. Hier werden durch die Membran zwei Gasräume voneinander getrennt (Abb. 2.24). Der Rezipient wird für die Messung in einen Ofen der Firma Nabertherm GmbH vom Typ RS100 eingebaut, um die Membran auf die nötige Betriebstemperatur aufzuheizen. Die Dichtung erfolgt über Goldringe, mit einem Durchmesser von 15mm und einer Drahtstärke von 1mm. Die Abdichtung erfolgt bei 1000°C mithilfe einer Federkraft. Auf der sauerstoffreichen Feed-Seite kann die

Membrane mit Luft oder Luft-Sauerstoff-Gemischen unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke angeströmt werden. Die Messungen wurden mit einem Feed-Durchfluss von $F_{\text{Feed}}=250$ ml_n/min durchgeführt. Messungen mit reinem Sauerstoff als Feed-Gas wurden, aufgrund der Limitierung des Sauerstoffmassendurchflussreglers, mit einem Durchfluss $F_{\text{Feed}}=200$ ml_n/min durchgeführt. Aufgrund der Verwendung reinen Sauerstoffs ist eine Beeinflussung der Permeation durch den geringeren Durchfluss nicht zu erwarten. Auf der sauerstoffarmen Permeat-Seite wird der permeierte Sauerstoff durch einen Argon Sweep-Gasstrom abtransportiert.

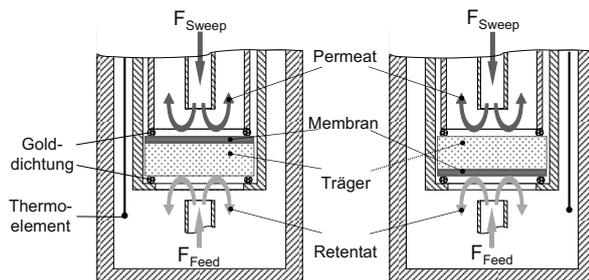


Abb. 2.24 Schematische Anordnungen der asymmetrischen Membran im Rezipienten. Links: Typ 1 mit dem Träger auf der Feed-Seite, rechts: Typ 2 mit der Membranschicht auf der Feed-Seite.

Für die Untersuchung der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur wurde ein konstanter Sweep-Durchfluss von $F_{\text{Sweep}}=50$ ml_n/min verwendet. Für Messungen der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p_{\text{O}_2}^{\text{Ret}}/p_{\text{O}_2}^{\text{Perm}})$ wurde der Argon Durchfluss in den Schritten $F_{\text{Sweep}}=50, 100, 200, 300$ ml_n/min variiert. Alle Gasströme werden durch kalibrierte Massedurchflussregler gesteuert. Der Abstand zwischen Membran und Sweep-Gasauslass beträgt 5mm. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement in ca. 5mm Entfernung von der Membran gemessen und aufgezeichnet. Zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration im Permeat wird ein Quadrupol Massenspektrometer der Fa. Pfeiffer Vacuum vom Typ OmniStar verwendet. Ein Teil des Permeats wird durch eine Turbomolekularpumpe in die Analysatorkammer gesaugt, dort ionisiert und anschließend beim durchlaufen der Quadrupol Stabelektroden selektiert und detektiert. Bei den detektierten Ionenströmen handelt es sich um Ar, O₂ und N₂. Letzteres dient zur Bestimmung der Leckage. Zur Kalibrierung des Massenspektrometers wurde Kalibriergas mit 1% O₂ und 0,1% N₂ in Argon verwendet. Im Fall von Leckagen, wurde die Permeationsrate unter der Annahme korrigiert, dass O₂ und N₂ im Verhältnis des Feed-Gases durch die Undichtigkeit in das Permeat eintreten (z.B. bei Luft: 79% N₂ zu 21% O₂). Hierdurch ergibt sich für die Sauerstoffpermeation folgende Korrektur:

$$j_{O_2} = \left(x_{O_2 \text{Perm}} - x_{N_2 \text{Perm}} \cdot \frac{x_{O_2 \text{Feed}}}{x_{N_2 \text{Feed}}} \right) \cdot \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{F_{\text{Sweep}}}{1 - x_{O_2 \text{Sweep}} - x_{N_2 \text{Sweep}}} \right) \quad (2.31)$$

mit der O₂ Konzentration x_{O_2} , der N₂ Konzentration x_{N_2} im Permeat (Perm), bzw. im Feed-Gas (Feed) sowie des Sweep-Durchfluss F_{Sweep} . Da der Sauerstoffpartialdruck im Retentat $p_{O_2}^{\text{Ret}}$ nicht direkt gemessen werden kann, muss dieser über die Massenbilanz berechnet werden. Dabei wird der durch die Membran permeierte O₂ Fluss $F_{O_2}^{\text{Permeiert}}$ (nicht zu verwechseln mit dem Permeatfluss F_{Perm}) vom Sauerstoffgehalt des Feed-Gasstroms entsprechend Gleichung (2.32) abgezogen.

$$p_{O_2}^{\text{Ret}} = \frac{x_{O_2 \text{Feed}} \cdot F_{\text{Feed}} - F_{O_2}^{\text{Permeiert}}}{F_{\text{Feed}} - F_{O_2}^{\text{Permeiert}}} \quad (2.32)$$

Zur Charakterisierung asymmetrischer Membranen stehen, wie Abb. 2.24 zeigt, zwei Rezipiententypen zur Verfügung. Typ 1 ermöglicht es, den Träger mit Feed-Gas anzuströmen, während die Membranschicht auf der Sweep-Seite liegt. Beim Rezipienten vom Typ 2 liegt die Membran auf der Feed-Seite und der Träger auf der Sweep-Seite. Durch die unterschiedlichen Anordnungen und die Verwendung von reinem Sauerstoff als Feed-Gas, lassen sich gezielt Konzentrationspolarisationen auf der Feed-Seite minimieren.

Eine weitere Messmodifikation wurde am IEK-2 verwendet. Hierzu wird anstelle eines Sweep-Gases ein Vakuum zum O₂ Abtransport auf der Permeat-Seite verwendet. Hierdurch lassen sich auch Konzentrationspolarisationen auf der Sweep-Seite minimieren. Das Prinzip ist in Abb. 2.25 gezeigt.

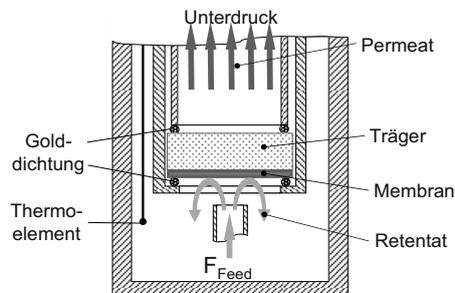


Abb. 2.25 Schematische Darstellung der Membran im Rezipienten bei Vakuumbetrieb (3-End Betrieb).

Hierbei wurde die Membranoberfläche mit einem $F_{\text{Feed}}=250\text{ml}_n/\text{min}$ mit technischer Luft ($x_{O_2}^{\text{feed}}=0,2$, $x_{N_2}^{\text{feed}}=0,8$) angeströmt. Auf der Seite des Trägers wurde das Permeat durch ein Grobvakuum von 150mbar abgesaugt. Hinter der Vakuumpumpe wird das Permeat mit Argon verdünnt und dem Massenspektrometer zugeführt, wo die O₂ Konzentration x_{O_2} und N₂ Konzentration x_{N_2} detektiert wird. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite wird um die Leckage des Stickstoffs korrigiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ausgangsmaterial

Die Pulver zur Herstellung von BSCF Membranen wurden von der Fa. Treibacher AG bezogen. Die Synthese des Pulvers erfolgte über eine Festkörperreaktion in der die Karbonate gemischt und ausgelagert wurden. Das Aufmahlen erfolgt in einer Gegenstrahlmühle. Das Ergebnis ist ein kompaktes, dichtes Korn mit einer spezifischen Oberfläche des Pulvers von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Kornmorphologie ist in Abb. 3.1 gezeigt. Das Pulver verfügt über eine monomodale Partikelgrößenverteilung mit $d_{10}=0,7\mu\text{m}$, $d_{50}=1,7\mu\text{m}$ und $d_{90}=3,2\mu\text{m}$.

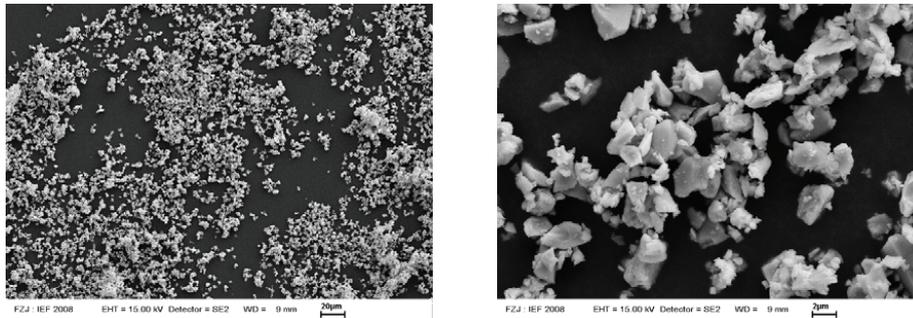


Abb. 3.1 Pulvermorphologie des BSCF Pulvers der Fa. Treibacher im Lieferzustand.

Um die Grenzen für mögliche Sintertemperaturen aufzuzeigen, wurden Sinterversuche an bei 1000°C , 1120°C und 1150°C durchgeführt. Die bei 1150°C gesinterten Proben weisen an den Korngrenzen Ausscheidungen auf, die bei einer Sinterung bei 1000°C und 1120°C nicht auftreten. Die Draufsicht auf eine solche Probe mit Fremdphase ist in Abb. 3.2 dargestellt.

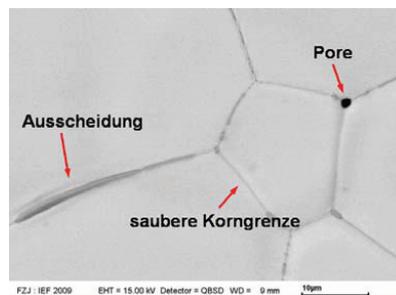


Abb. 3.2 REM-Materialkontrastaufnahme der Oberfläche einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe mit Ausscheidungen an den Korngrenzen.

Um zu klären, ob es sich dabei um eine Korngrenzphase handelt, oder eine Ausscheidung, wurden Untersuchungen mittels TEM an dünnen Lamellen durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden an allen drei Gefügen durchgeführt. Die Untersuchung der Zusammensetzung erfolgte über TEM/EDX.

Anhand der TEM Aufnahmen an dünnen Lamellen konnte bestätigt werden, dass die Ausscheidungen lediglich an den bei 1150°C gesinterten Proben auftreten. Hierbei sind die Dreiphasengrenzen zweier Körner und der Gasphase betroffen, an denen diese Ausscheidungen auftreten. Die Korngrenzen bleiben, wie Abb. 3.3 zeigt, unbeeinflusst. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen ist in Abb. 3.3c dargestellt. Diese bestehen aus Kobalt-Oxid mit geringen Anteilen an Barium und oder Strontium. Eine Veränderung der Zusammensetzung im Vollmaterial kann nicht beobachtet werden.

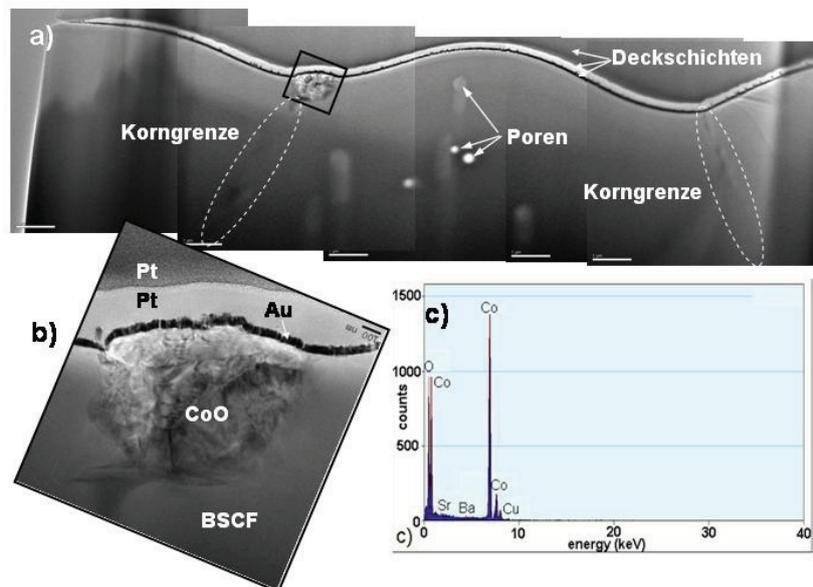


Abb. 3.3 TEM Aufnahme der a) Korngrenzen einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe, b) Vergrößerung der Kobalt-Oxid Ausscheidung und c) EDX Spektrum der Kobalt-Oxid Ausscheidung.

Ursache für die Bildung der Kobalt-Oxid Ausscheidungen ist ein inkongruentes Aufschmelzen von BSCF während der Sinterung. Oberhalb von 900°C liegt freies Kobalt als CoO vor. Durch Barium-Oxid (BaO) wird die Schmelztemperatur von CoO von 1830°C auf ca. 1100°C verringert [CHER99]. Dieses inkongruente Aufschmelzen wurde durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) Untersuchungen an Pulver bestätigt, wie Abb. 3.4 zeigt. Oberhalb von 1130°C weist das Material einen endothermen Peak auf, der auf die Bildung der Co-reichen Schmelzphase zurückgeht.

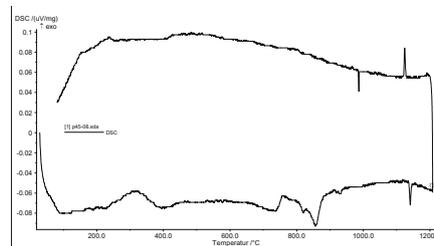


Abb. 3.4 DSC-Messung einer BSCF Pulverprobe. Links: Pulverprobe der Fa. Treibacher.

Die Konzentration der Kobalt-Oxid Ausscheidung an der Probenoberfläche kann mit dem Kornwachstum und dem Abbau von Oberflächen- und Grenzflächenenergie erklärt werden. Hierbei wird die Flüssigphase in die Dreiphasengrenzen, wie z.B. Poren oder die Probenoberfläche gedrückt.

Eine Beeinflussung der Sauerstoffpermeation ist aufgrund der unveränderten Zusammensetzung im Vollmaterial nicht zu erwarten. Um Einflüsse der Schmelzphase auf die Sauerstoffpermeation zu vermeiden, wird die Oberfläche vor der Untersuchung angeschliffen. Für die Herstellung geträgerter Membranen wird eine Sintertemperatur von mehr als 1100°C vermieden.

Das Sinterverhalten des kommerziell erhältlichen BSCF Pulvers wurde mittels Dilatometrie bestimmt. Hierzu wurden trocken gepresste, zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 6mm verwendet. Das Pressen erfolgte unter einem Druck von 80 MPa, Die dabei erzielte Gründichte wurde geometrisch bestimmt und beträgt, mit 3,3 g/cm³, ca. 60% der theoretischen Dichte. Der Verlauf der Sinterschwindung ist in Abb. 3.5 gezeigt. Die Aufheiz- und Abkühlrate beträgt 300K/h. BSCF zeigt oberhalb von 850°C eine hohe Sinterschwindungsrate, die bei ca. 1000°C das Maximum erreicht. Innerhalb der 5h Haltezeit bei 1120°C beträgt die lineare Sinterschwindung lediglich 2% Punkte.

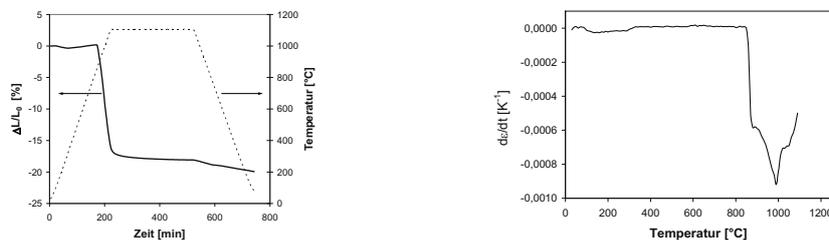


Abb. 3.5 Sinterverhalten eines Presslings aus Treibacher BSCF. Links: lineare Sinterschwindung bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5K/min. Rechts: Sintergeschwindigkeit beim Aufheizen mit 5K/min.

3.2 Membranen aus Vollmaterial

Zur Untersuchung von Mikrostruktureinflüssen auf die Sauerstoffpermeation wurden Vollmaterialmembranen unterschiedlicher Korngrößen hergestellt. Der Einfluss der Porosität auf die Sauerstoffpermeation von 1mm dicken, gasdichten BSCF Membranen wurde in [SCHU08] und [BAUM10b] bereits untersucht. 2% - 15% geschlossene Porosität zeigten keinen messbaren Einfluss auf die Sauerstoffpermeation. Die mittlere Korngröße dieser Membranen betrug $10\mu\text{m}$.

Der Sauerstofftransport kann bevorzugt über das Kristallgitter, über die Korngrenzen, oder ohne jegliche Bevorzugung durch das Kristallgitter und die Korngrenzen erfolgen. Die graphische Darstellung der Transportpfade ist in Abb. 3.6 gezeigt. In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben über den in BSCF bevorzugten Transportweg.

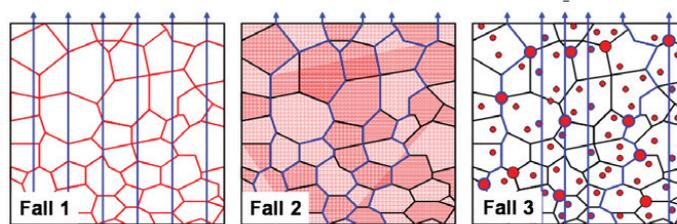


Abb. 3.6 Mögliche Transportpfade für Sauerstoff in einer Sauerstofftransportmembran [ZWIC08].

Im Fall 1 erfolgt der Transport über das Kristallgitter schneller, als über Korngrenzen. Hierbei behindern Korngrenzen den Sauerstofftransport durch die Membran. Mit steigender Korngröße sinkt die Anzahl der, vom Sauerstoffion zu passierenden, Korngrenzen. Eine Vergrößerung der Körner sollte somit zu einer Erhöhung der Sauerstoffpermeation führen [WANG05]. Im Fall 2 kann der Transport über die Korngrenzen schneller erfolgen (z.B. durch eine höhere Defektdichte) als über das Kristallgitter. Dabei steigt die Anzahl der möglichen Transportpfade mit einer Abnahme der Korngröße. Eine Vergrößerung der Körner führt somit zu einer Abnahme der Sauerstoffpermeation [ZWIC08, BOUW07]. Im Fall 3, gibt es keinen Einfluss der Korngröße auf die Sauerstoffpermeation. Lediglich Poren stellen ein Hindernis für den Transport dar. Der Einfluss der Porosität konnte jedoch bereits ausgeschlossen werden [BAUM10b].

Um den Korngrößeneinfluss auf die Sauerstoffpermeation zu untersuchen, wurden Proben aus kommerziell erhältlichem BSCF Pulver gepresst und bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert um gezielt Kornwachstum anzuregen.

3.2.1 Gefügecharakterisierung

Die Einstellung der Korngröße erfolgte über die Sinterparameter. Hierzu wurden Proben mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet, die mit einem Druck von 80MPa trocken gepresst wurden. Um gleiche Ausgangszustände zu erzeugen, wurden die Proben mit 300K/h auf 1000°C geheizt und für 12h gesintert. Um gezielt Kornwachstum zu erzeugen, wurde ein Teil der Proben im Anschluss mit einer Rate von 10K/h bis auf 1120°C, bzw. 1150°C aufgeheizt. Die Sinterprogramme sind in Abb. 3.10 gezeigt. Die Korngröße der Gefüge wurde graphisch an thermisch geätzten Querschliffen bestimmt. REM Aufnahmen der Proben unterschiedlicher Korngröße sind in Abb. 3.7 bis Abb. 3.9 gezeigt. Porosität und Korngröße der unterschiedlich gesinterten Proben ist in Tab. 3.1 aufgeführt.

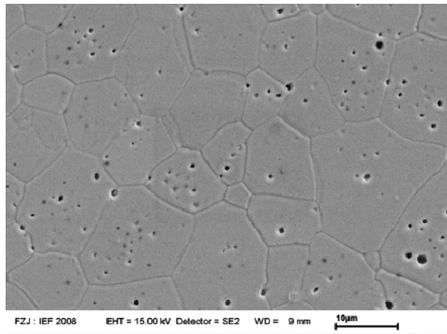


Abb. 3.7 Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1000°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=10\mu\text{m}$).

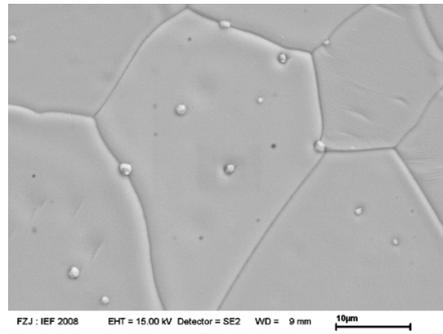


Abb. 3.8 Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1120°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=30\mu\text{m}$).

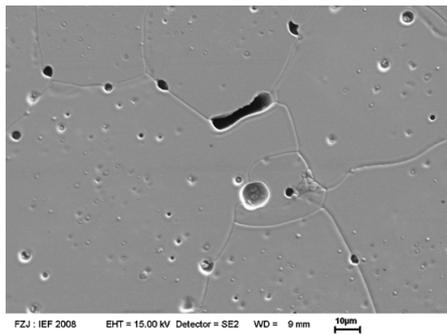


Abb. 3.9 Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=45\mu\text{m}$).

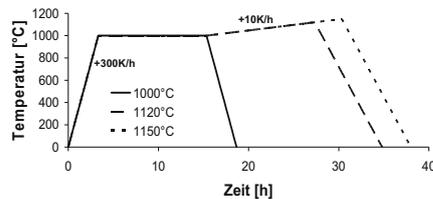


Abb. 3.10 Sinterprogramme zur Beeinflussung der Korngröße.

Tab. 3.1 Mikrostrukturparameter der unterschiedlich gesinterten BSCF Proben.

Sintertemperatur	Porosität	mittlere Korngröße	Korngrößenbereich
1000°C	2,7 %	10 µm	1-30µm
1120°C	2,3 %	30 µm	5-55µm
1150°C	1,6 %	45 µm	5-200µm

Durch die Wärmebehandlung wurden Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 10µm bis 45µm erzeugt. Die bei 1150°C gesinterten Gefüge zeigten überdies vereinzelt Riesenkorngrowth mit Körnern >200µm. Ursache für das Riesenkorngrowth kann, die bei 1130°C auftretende, Flüssigphase sein.

3.2.2 Einfluss des Gefüges auf die Sauerstoffpermeation

Um die Frage der bevorzugten Transportwege für die Sauerstoffpermeation in BSCF Vollmaterialmembranen zu klären, wurde die O₂-Permeationsrate j_{O_2} an L=1mm dicken Membranen bestimmt. Die Permeationsmessungen wurden mit Umgebungsluft als Feed-Gas und Argon als Sweep-Gas mit den Durchflüssen $F_{Feed}=100$ ml_n/min und $F_{Sweep}=50$ ml_n/min durchgeführt. Um gleiche geometrische Oberflächen zu gewährleisten, wurden die Proben mit P1200er Schleifpapier angeschliffen. Hierdurch wurden ebenfalls CoO-Ausscheidungen an der Oberfläche der bei 1150°C gesinterten Membran entfernt. Das Ergebnis der Permeationsmessung ist in Abb. 3.11 gezeigt.

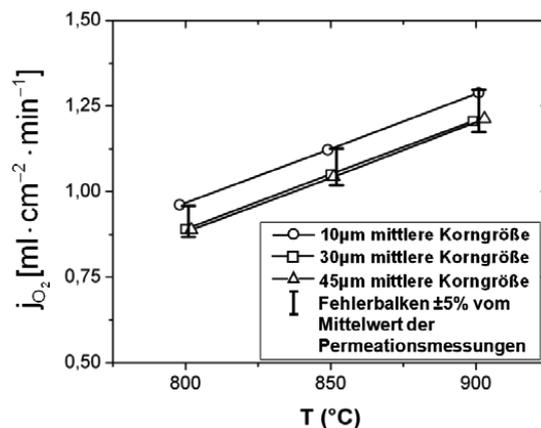


Abb. 3.11 Vergleich der Permeationsrate der 1mm Membranen mit verschiedenen mittleren Korngrößen d_{50} . $F_{Feed}=100$ ml_n/min, $F_{Sweep}=50$ ml_n/min.

Die Probe mit der kleinsten mittleren Korngröße von $10\mu\text{m}$ zeigt die höchste Permeationsrate. Für den Sauerstofftransport ergibt sich bei Variation der Korngröße von $30\mu\text{m}$ und $45\mu\text{m}$ mittlerer Korngröße kein Unterschied. Alle drei Membranen liegen innerhalb des technischen Messfehlers der Anlage von $\pm 5\%$. Ein Einfluss der Korngröße auf die Sauerstoffpermeation kann im mittleren Korngrößenbereich von $10\mu\text{m}$ bis $45\mu\text{m}$ nicht festgestellt werden. Ein Einfluss der Korngröße ist bei asymmetrischen Membranen nicht zu erwarten, da die Korngröße durch die Membranschichtdicke limitiert ist und im hier betrachteten Korngrößenbereich liegt. Des Weiteren nehmen Oberflächentransportvorgänge mit einer Verringerung der Membrandicke zu, wodurch der Effekt der Korngröße für die Permeationsrate weiter an Bedeutung verliert.

3.2.3 Schlussfolgerung

Die Korngröße von BSCF Membranen kann durch Erhöhung der Sintertemperatur gesteigert werden. Bei Temperaturen von ca. 1130°C schmilzt BSCF inkongruent auf und bildet eine Co-Oxid Flüssigphase mit geringen Ba bzw. Sr Anteilen. Diese Fremdphase tritt lediglich an der Dreiphasengrenze auf. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Membranvollmaterials wird durch die Ausscheidungen nicht beeinflusst. Ein Einfluss auf die Korngrenzen kann nicht festgestellt werden. Um dennoch einen Einfluss der Ausscheidungen auszuschließen, werden Sintertemperaturen $\leq 1100^\circ\text{C}$ verwendet. Die Variation der Korngröße im Bereich von $10\mu\text{m}$ bis $45\mu\text{m}$ der mittleren Korngröße zeigt keinen Einfluss auf die Sauerstoffpermeation. Innerhalb dieses untersuchten Korngrößenbereichs liegt die Membranschichtdicke der geträgerten Membranen, wodurch Untersuchungen mit höheren Korngrößen nicht notwendig sind. Mögliche Einflüsse der Korngröße können sich dagegen für Membranschichten mit Korngrößen im Nanometerbereich ergeben. Diese werden in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

3.3 Entwicklung poröser, arteigener Träger

In Kapitel 2.3.1 wurde der Sauerstofftransport durch einen Mischleiter durch die Wagner-Gleichung beschrieben. Hiernach nimmt die Permeationsrate linear mit Reduzierung der Membrandicke bis zu einer charakteristischen Dicke L_c zu. Demnach ist es sinnvoll, zur Steigerung der Sauerstoffpermeation die Membrandicke möglichst zu minimieren. Für eine ausreichende mechanische Stabilität müssen diese dünnen Membranen durch einen Träger gestützt werden. Um zu untersuchen, inwieweit der Träger die Sauerstoffpermeation beeinflusst, wurden verschiedene Trägertypen mit unterschiedlichen Durchströmbarkeiten und ausreichenden mechanischen Festigkeiten entwickelt.

3.3.1 Herstellung und Sinterverhalten der Träger

Die Einflussgrößen auf den Sauerstofftransport durch einen porösen Träger wurden in Kapitel 2.3.3 durch verschiedene Transportmodelle aufgezeigt. Allen Modellen ist gemeinsam, dass die Transportgeschwindigkeit im Wesentlichen von den Mikrostrukturparametern Porosität ϵ , dem Porendurchmesser d_p sowie der Tortuosität τ des Trägers abhängt.

Die Herstellung der Träger erfolgte über Foliengießen im Doctor Blade Verfahren. Hierfür wurden Gießschlicker mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Herstellung und Zusammensetzung der Gießschlicker sind in Kapitel 2.5.1 erläutert.

Zur Untersuchung des Einflusses des Porenradius wurden die unterschiedlichen Porenbildner Reis-, Mais- und Kartoffelstärke verwendet. Die verschiedenen Stärketypen sind in Kapitel 2.5.1 beschrieben, die Porengrößenverteilung ist in Abb. 2.17 gezeigt. Zur Untersuchung des Porositätseinflusses wurde Gießschlicker mit Porenbildneranteilen von 15 Masse-Prozent (m%), 20 m%, 25 m% und 30 m%, bezogen auf das keramische Pulver hergestellt. Die Bezeichnung der Träger mit den dazugehörigen Porenbildnertypen setzt sich aus den Anfangsbuchstaben und dem Gehalt des Porenbildners zusammen (z.B. R15: Porenbildner: Reisstärke mit 15m% Anteil im Gießschlicker, bezogen auf das keramische Pulver).

Der Porenbildner, sowie alle organischen Bestandteile des Gießschlickers werden vor der Sinterung ausgebrannt. Hierdurch bleiben Poren in der Folie zurück, die das Sinterverhalten der Träger maßgeblich beeinflussen. Das Sinterverhalten der Träger wurde durch Dilatometerversuche untersucht und ist in Abb. 3.12 gezeigt. Während des Aufheizens kommt es zur Pyrolyse. Hierbei Brennen die organischen Bestandteile der Grünfolie aus. Dies führt bei ca. 300°C zu einer Dehnung der Probe. Nach der Pyrolyse wurden die Proben mit einer Heizrate von 2K/min bis auf 1120°C aufgeheizt. Der Beginn der Sinterschwindung liegt bei allen Proben bei ca. 850°C. Das Sinterverhalten, sowie die erreichbare lineare Sinterschwindung variiert mit der Porenbildnerart und dem Porenbildneranteil.

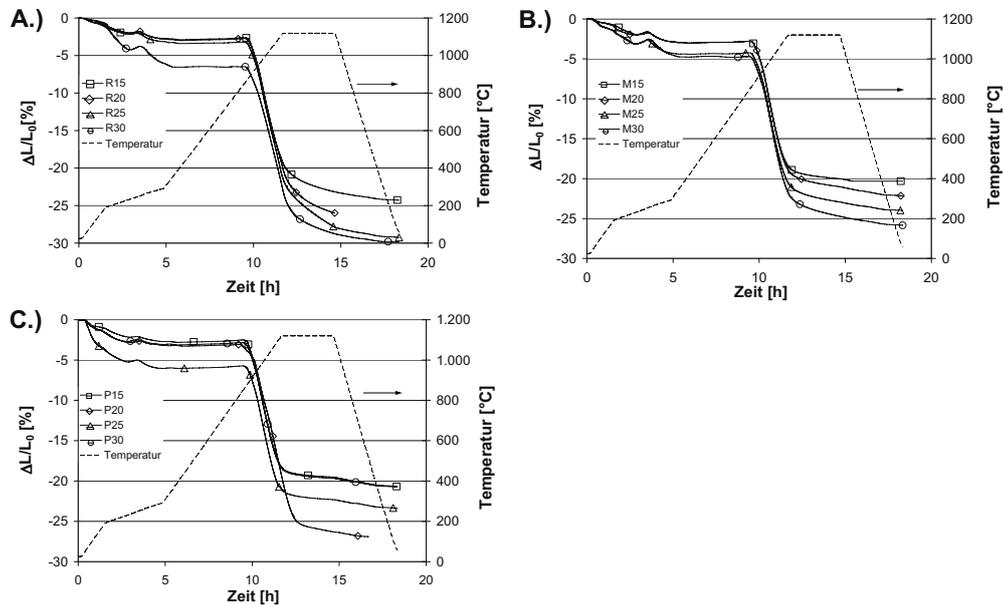


Abb. 3.12 Untersuchung zum Sinterverhalten der Träger mit unterschiedlichen Porenbildnertypen und Anteilen. Porenbildner A) Reisstärke, B) Maisstärke, C) Kartoffelstärke.

Die Sinterschwindung ist abhängig von der Sinteraktivität des Trägers und dem vorhandenen Porenvolumen. Die Sinteraktivität ist von der Feststoff-Feststoff-Grenzfläche sowie der Feststoff-Gas-Grenzfläche abhängig. Durch die Verwendung identischer Ausgangspulver (und somit gleicher Feststoff-Feststoff-Grenzflächen) zeigen alle Träger im Anfangsstadium der Sinterung bei der Kontaktbildung und dem Kornwachstums ähnliches Schwindungsverhalten. Im Mittelstadium und Endstadium der Sinterung wird Oberflächenenergie abgebaut. Dies geschieht durch Porenwachstum und Porenausheilung. In diesem Sinterstadium wird die Sinterschwindung durch die Porengröße und den Porenanteil beeinflusst. Beides wurde durch die verwendeten Porenbildner vorgegeben. Wie Abb. 3.13 zeigt, führt ein höherer Porenbildneranteil zu einer höheren linearen Sinterschwindung. Ebenfalls wird die lineare Sinterschwindung durch die Größe des Porenbildners beeinflusst. Die Sinteraktivität ist dabei umso höher, je kleiner der Porenbildner ist. Ursache ist die Sinteraktivität, die durch den Porenbildner vorgegeben wird. Da kleine Poren eine höhere Oberfläche als große Poren besitzen, steigt die Oberflächenenergie mit abnehmender Porengröße wodurch die Sinteraktivität des Trägers zunimmt. Definiert man Sinteraktivität als Schwindungsrate, so können kleine Poren schneller ausheilen als große. Folglich sintern Gefüge mit kleinen Poren, bei gleicher Sinterdauer und Sinterzeit, dichter als Gefüge mit großen Poren.

Träger in denen Kartoffelstärke als Porenbildner verwendet wurde (K-Träger) zeigen ein nicht reproduzierbares Sinterverhalten. Bei der Verwendung von Kartoffelstärke als Poren-

bildner kommt es zu Rissbildung und Verwerfungen des Trägers während der Sinterung. Weiterhin ist der Großteil der Porosität geschlossen, so dass dieser Trägertyp nicht für die Herstellung geträgerter Membranen in Frage kommt. Träger in denen Reisstärke als Porenbildner verwendet wurde (R-Träger), zeigen die höchste lineare Sinterschwindung. Eine Erhöhung der Porosität kann durch die Verwendung von Maisstärke (M-Träger) erreicht werden. In beiden Fällen kann die Porosität, zusätzlich durch einen höheren Anteil an Porenbildner, gesteigert werden.

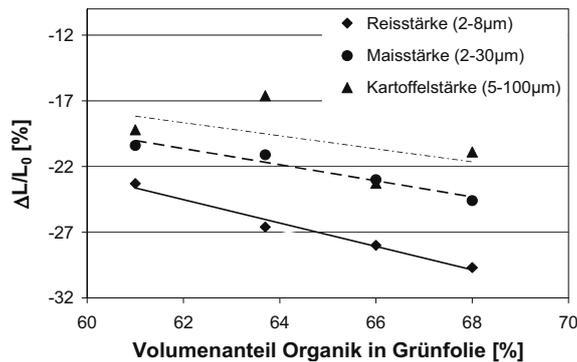


Abb. 3.13 Lineare Sinterschwindung in Abhängigkeit von Porenformertyp und Porenformerteil nach Sinterung bei 1120°C, 3h, ±2K/min .

3.3.2 Mikrogefüge und Durchströmbarkeit der Träger

Die Gefügecharakterisierung der unterschiedlichen Trägertypen erfolgte an Proben die bei 1100°C für 3h gesintert wurden. Die Bestimmung der Porosität erfolgte graphisch anhand von Querschliffen. Der mittlere Porenöffnungsradius wurde durch Hg-Porosimetrie bestimmt. Der mittlere Porenöffnungsradius entspricht dabei nicht dem tatsächlichen Porenradius, sondern der kleinsten Öffnung eines Porenkanals. Die Gasdurchströmbarkeit der verschiedenen Trägertypen erfolgte an ca. 0,9mm dicken Scheibenproben. REM Aufnahmen sind für Querschliffe der R-Träger in Abb. 3.14, für M-Träger in Abb. 3.15 und K-Träger in Abb. 3.16 gezeigt.

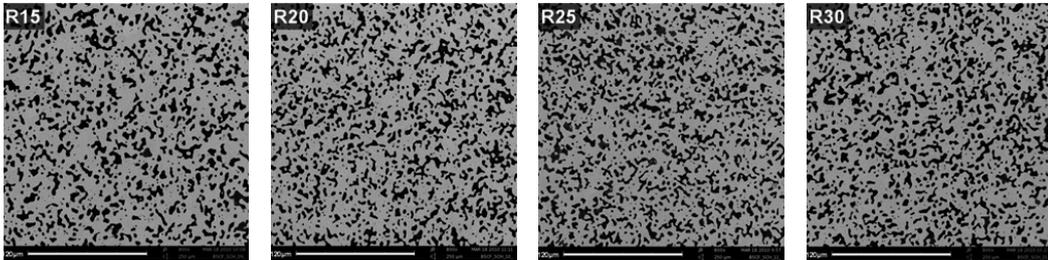


Abb. 3.14 Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Reisstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.

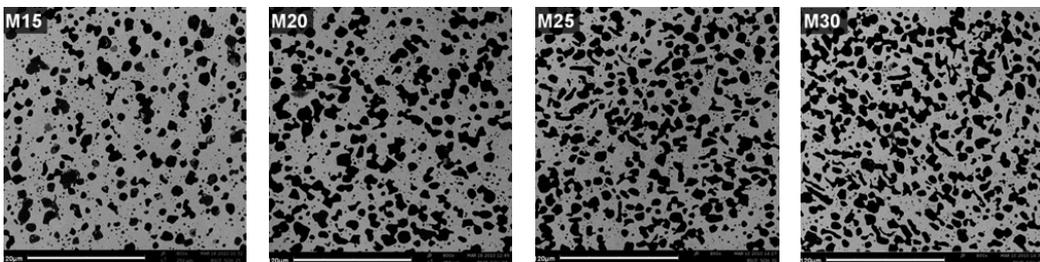


Abb. 3.15 Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Maisstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.

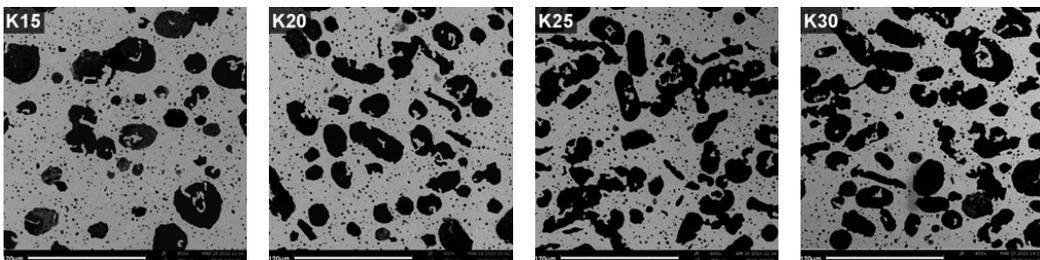


Abb. 3.16 Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Kartoffelstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.

Durch die Verwendung verschiedener Porenbildnertypen und Porenbildneranteile wird die Mikrostruktur deutlich beeinflusst. Durch die Erhöhung des Porenbildneranteils, kann die Porosität der Träger deutlich gesteigert werden. Dies ist für alle Porenbildner in den Abb. 3.14 bis Abb. 3.16 zu erkennen. Die graphisch ermittelten Porositätswerte, die mittleren Porenöffnungsradien und die mit Hg-Porosimetrie bestimmten Porositäten sind in Tab. 3.2 angegeben. Bei den Porositäten, die über Hg-Porosimetrie bestimmt wurden, handelt es sich um offene Porosität, während bei der grafischen Bestimmung die Gesamtporosität erfasst wird. Hieraus lässt sich der Anteil der offenen Porosität an der Gesamtporosität errechnen. Dieser Anteil der offenen Porosität ist ebenfalls in Tab. 3.2 aufgeführt. Es bleibt anzumerken,

Ergebnisse und Diskussion

dass bei der Methode der Hg-Porosimetrie Porenwände aufgrund des Drucks bersten können und die erfasste offene Porosität somit überschätzt werden kann.

Neben der Erhöhung der Gasamtporosität bei Steigerung des Porenbildneranteils, nimmt auch die Vernetzung der Poren untereinander zu. Dies schlägt sich in einem Anstieg der offenen Porosität nieder. Die höchsten offenen Porositäten zeigen Proben mit dem Porenbildner Maisstärke (M-Träger). Ursache ist jedoch nicht die gute Vernetzung der Poren, sondern die höhere Gasamtporosität. Die R-Träger zeigen eine niedrigere Gasamtporosität und geringere offene Porosität als die entsprechenden M-Träger.

Für die Anwendung als Träger sind sowohl die Gasamtporosität, als auch die offene Porosität von entscheidender Bedeutung. Während sich aus der Gasamtporosität die offene Membranfläche für die Sauerstoffpermeation ergibt, sorgt offene, durchgängige Porosität für einen Gasaustausch. Dieser Gasaustausch zwischen Membranoberfläche und Gasraum wird für das aufrechterhalten der Triebkraft benötigt. Beide Werte müssen hinsichtlich eines Gastransportes maximiert werden.

Tab. 3.2 Mikrostrukturparameter der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger.

Träger- bezeichnung	R15	R20	R25	R30	M15	M20	M25	M30	K15	K20	K25	K30
Gesamtporosität (graphisch)	26%	27%	29%	32%	28%	34%	38%	41%	27%	38%	37%	35%
offene Porosität (Hg-Porosimetrie)	19%	24%	25%	30%	24%	30%	34%	35%	19%	28%	30%	36%
Anteil der offenen Porosität an Ge- samtporosität	70%	89%	86%	94%	86%	88%	89%	85%	70%	74%	81%	-
Durchmesser der Porenöffnung	0,88 µm	1,09 µm	1,09 µm	1,35 µm	1,35 µm	1,67 µm	2,07 µm	1,67 µm	1,35 µm	3,18 µm	3,18 µm	3,95 µm

Zur genaueren Charakterisierung der Porenstrukturen und Bewertung der offenen Porosität wurden alle Träger hinsichtlich der Gasdurchströmbarkeit untersucht. In Abb. 3.17 ist der Gasdurchfluss durch den Träger in Abhängigkeit vom entstehenden Druckverlust bei der Durchströmung aufgetragen. Bei Porenbildneranteilen von 15m% zeigen R15 Träger, trotz weniger offener Porosität, eine bessere Durchströmbarkeit als M15 Proben. Hierbei ist der mittlere Porenöffnungsradius entscheidend. Ist dieser viel kleiner als der eigentliche Porendurchmesser, wirkt die Porenöffnung wie eine Drossel. M-Träger besitzen hier ein deutlich schlechteres Verhältnis von Porenradius zu Porenöffnungsradius als die R-Träger. K15 Träger zeigen keine Durchströmbarkeit, trotz mittels Hg-Porosimetrie bestimmter offener Porosität. Da die in Abb. 3.16 abgebildeten Mikrogefüge keine offene Porosität zeigen, ist zu vermuten, dass Porenwände bei der Messung mittels Hg-Porosimetrie zerstört und somit offene Porositäten falsch erfasst wurden.

Bei 20m% Porenbildner zeigen die M20 Träger eine wesentlich höhere Durchströmbarkeit als R20 Träger. Ursache ist die um 6%-Punkte höhere, offenen Porosität und der größere Porenöffnungsradius. Durch die weitere Erhöhung des Porenbildners kann die offene Porosität weiter gesteigert werden, was zu einer besseren Durchströmbarkeit aller Träger führt. Die beste Durchströmbarkeit zeigen dabei die Träger M30 und R30. Aufgrund der guten Durchströmbarkeit und der hohen Porosität ist der beste Gasaustausch bei Verwendung der Träger R30, M20, M25 und M30 zu erwarten.

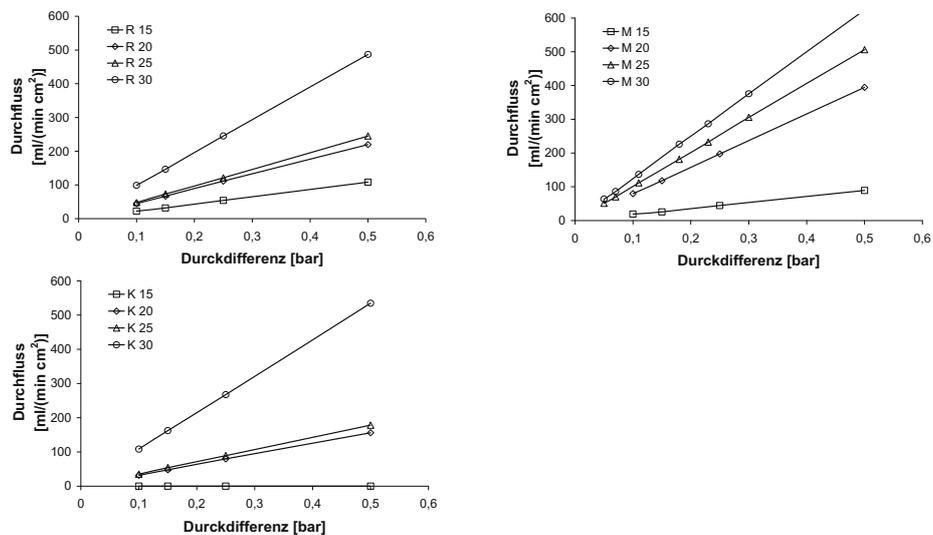


Abb. 3.17 Gasdurchströmbarkeit der Träger. A) Porenbildner Reisstärke, B) Maisstärke, C) Kartoffelstärke.

3.3.3 Schlussfolgerung

Das Sinterverhalten der foliengegossenen Träger kann durch den Porenbildner stark beeinflusst werden. Die erzielbare Porosität der Träger nach der Sinterung steigt dabei mit der Größe des Porenbildners und dem Porenbildneranteil. Durch die Verwendung von Reis- und Maisstärke als Porenbildner können homogene, gut durchströmbare Mikrogefüge hergestellt werden. Kartoffelstärke dagegen ist als Porenbildner ungeeignet, da die Porosität größtenteils geschlossen vorliegt. Aufgrund der guten Durchströmbarkeit und der hohen offenen Porosität eignen sich die Träger R30, M20, M25 und M30 für Herstellung geträgerter Membranen.

3.4 Entwicklung geträgerter Membranen

Die Herstellung dünner ($<100\mu\text{m}$) Membranschichten erfolgte auf den arteigenen Trägern in denen Reis- und Maisstärke als Porenbildner verwendet wurden. Die Herstellung der Membranschicht erfolgte durch Siebdrucken bzw. asymmetrischen Foliengusses. Kriterien für die Eignung eines Verbundes aus Träger und Membranschicht sind Leckage, Trägerporosität und Krümmung.

3.4.1 Membranherstellung mittels Siebdruck

Bei der Herstellung geträgerter Membranschichten mittels Siebdruck wird die BSCF Paste mit einem Sieb der Nassschichtdicke $\text{NSD}=171\mu\text{m}$ auf einen vorgesinterten Träger aufgedruckt. Voruntersuchungen ergaben, dass es bei Siebdruck auf einem nicht entbindertem Träger zu Aufwölbungen und Rissen des Verbundes während der Sinterung kommt. Um dennoch ausreichend hohe mechanische Festigkeiten des Trägers zu gewährleisten, müssen diese bei 900°C für 3h vorgesintert werden.

Um das Verdichtungsverhalten der Schichten zu untersuchen, wurden diese auf entbinderte R15 Träger gedruckt. Im Anschluss wurden die geträgerten Membranen bei Sintertemperaturen von 1050°C und 1100°C für 0h, 1h, 2h, 3h, 4h und 5h gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug $5\text{K}/\text{min}$. Im Anschluss wurden die Proben mittels He-Lecktest und graphischer Mikrostrukturanalyse hinsichtlich der Leckage und der Porosität von Träger und Membranschicht untersucht.

Die niedrigsten Schichtporositäten von ca. 8%, bei gleichzeitig hoher Trägerporosität konnten bei einer Sintertemperatur von 1100°C mit einer Haltezeit von 3h erreicht werden. Durch eine längere Haltezeit während der Sinterung kann die Schichtporosität nicht deutlich verringert werden.

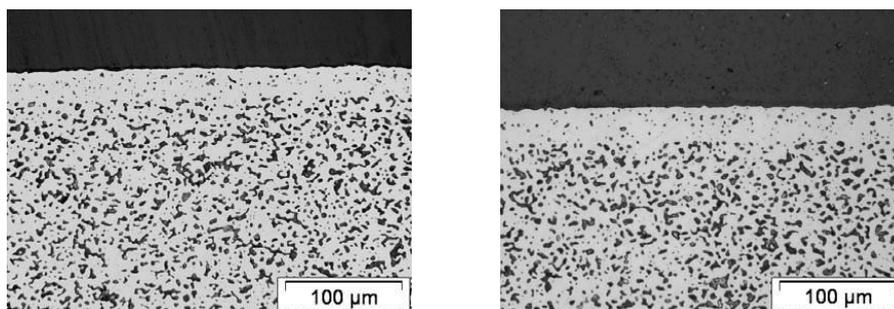


Abb. 3.18 Gefüge der gesinterten geträgerten Membranen mit R15 Träger und Siebdruckschicht. Sinterung Links: 1100°C , 3h, rechts: 1100°C , 5h.

Durch die höhere Sinterdauer kommt es jedoch zu einer weiteren Abnahme der Trägerporosität um 2% Punkte (Abb. 3.18). Die He-Leckagen, der für 3h gesinterten Proben, liegen

mit $<4 \cdot 10^{-4}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹ oberhalb des Zielwertes von 10^{-5} mbar·l·cm⁻²·s⁻¹ und können durch eine längere Haltezeit nicht verbessert werden. Die Dicke der Membranschicht beträgt $\sim 30\mu\text{m}$.

Da Träger unterschiedlicher Sinteraktivitäten verwendet werden, muss das Krümmungsverhalten der Membranschicht-Träger Kombinationen untersucht werden. Ziel ist es die Verbundkrümmung so weit wie möglich zu reduzieren. Das Krümmungsverhalten wurde an gesinterten Membranschicht-Träger Verbunden untersucht. Hierzu wurde die Membranschicht mittels Siebdruck auf entbinderte R-Träger, sowie M-Träger gedruckt. Anschließend wurden die Verbunde mit einer Aufheizrate von 5K/min auf 1100°C aufgeheizt und für 3h gesintert. Während der Sinterung kommt es zu einem Aufwölben des Verbundes. Ursache sind unterschiedliche Sinteraktivitäten von Träger und Membranschicht. Ist die Membranschicht verdichtet, schwindet der Träger weiter. Hierdurch entstehen Druckspannungen in der Membranschicht und Zugspannungen im Träger, was zur Krümmung der Verbunde führt. Die Krümmung der gesinterten Verbunde wurde mittels Lasertopographie erfasst. Hierbei zeigten alle Proben mit Reisstärke als Porenbildner eine starke Wölbung. Proben bei denen Maisstärke als Porenbildner verwendet wurde, weisen eine deutlich geringere Aufwölbung des Verbundes auf.

Grund für dieses Sinterverhalten ist die Verringerung der Sinteraktivität des Trägers bei Verwendung größerer Porenbildner (vergleiche Kapitel 2.5). Zur Verdeutlichung sind in Abb. 3.19 die Sinterkurven der Träger R30, M20 und M30 eingetragen (vergleiche auch Abb. 3.12).

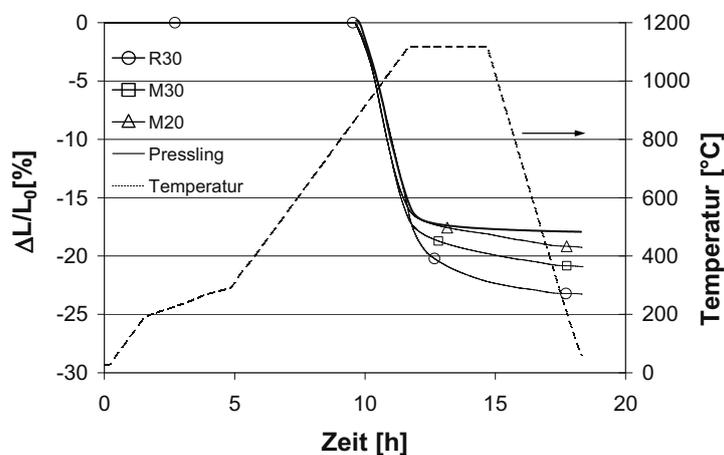


Abb. 3.19 Sinterverhalten ausgewählter Träger im Vergleich zu einem Pressling. Sinterkurven auf den Beginn der Sinterung bei 900°C normiert.

Da der Druck auf Träger erfolgt, die bei 900°C vorgesintert wurden, wurden die Sinterkurven bei einer Temperatur von 900°C auf eine Schwindung von 0% gesetzt. Das Sinterverhalten

dünnen Schichten kann durch Presslinge gleicher Gründichten bestimmt werden [MÜCK08]. Die Sinterkurve der Presslinge mit 60% der theoretischen Dichte ist ebenfalls in Abb. 3.19 eingetragen. Der Unterschied der linearen Sinterschwindung zwischen dem Pressling und dem Träger bei gleicher Temperatur ist dabei ein Maß für die potenziellen Verbundspannungen die zur Aufwölbung führen können. Bei 1120°C und 3h Haltezeit zeigt die Kombination aus Schicht und Träger R30 einen Unterschied von ca. 5% Punkten linearer Schwindung. Die Kombination aus Schicht und Träger M30 zeigt lediglich einen Unterschied von ca. 2% Punkten und die Kombination aus Schicht und M20 Träger zeigt weniger als 0,5% Punkte Unterschied in der linearen Sinterschwindung.

Die aus den unterschiedlichen Sinteraktivitäten resultierenden Verbundkrümmungen wurden mittels Lasertopographie ermittelt. In Abb. 3.22 sind beispielhaft die Verbundkrümmung der Kombinationen von Membranschicht und Träger R30 und Membranschicht und Träger M20 nach der Sinterung gezeigt. Hierbei zeigen die geträgerten Membranen mit R30 Träger mit 2,0 mm eine deutlich höhere Krümmung, als Membranen mit M20 Träger, die eine Krümmung von 0,3 mm aufweisen.

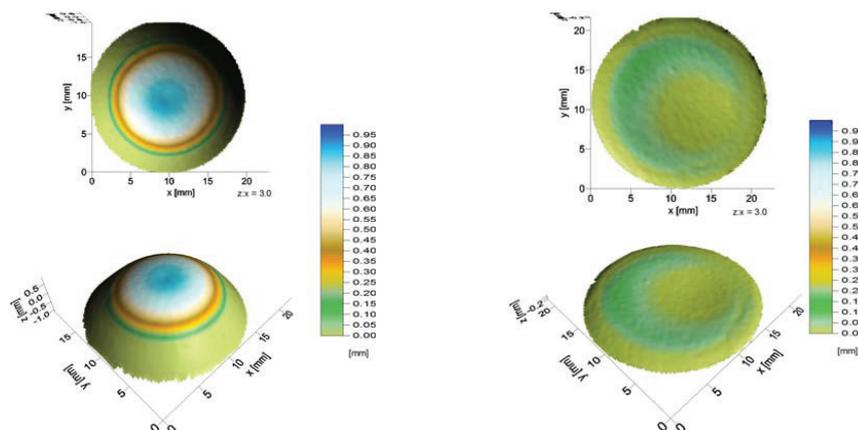


Abb. 3.20 Krümmung der gesinterten Membranschicht-Träger Verbunde (1100°C, 3h). Links: Träger R30+50µm Membranschicht , rechts: Träger M20+50µm Membranschicht.

Verbundspannungen haben neben der negativen Eigenschaft eine Krümmung des Verbundes zu bewirken auch positive Eigenschaften. Durch die Druckspannungen in der Membranschicht wird diese zusätzlich verdichtet. Dies ist am Mikrogefüge sichtbar und über die He-Leckrate messbar.

Membranschichten die mit dem R30 Träger gesintert wurden werden durch die Restschwindung des Trägers zusätzlich verdichtet. Hieraus ergeben sich He-Leckraten von $<10^{-5}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹. Membranschichten, die mit M20 Trägern gesintert wurden, besitzen eine höhere Leckage von $\sim 10^{-3}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹. Die Schichtverdichtung spiegelt sich auch im Mikrogefüge der Membranschicht wider. Hier zeigt die mit R30 Träger gesinterte Schicht mit

6% eine geringere Porosität, als die mit M20 Träger gesinterte Membranschicht (9% Porosität). Die Querschliffe der beiden geträgerten Membranen sind in Abb. 3.21 gezeigt.

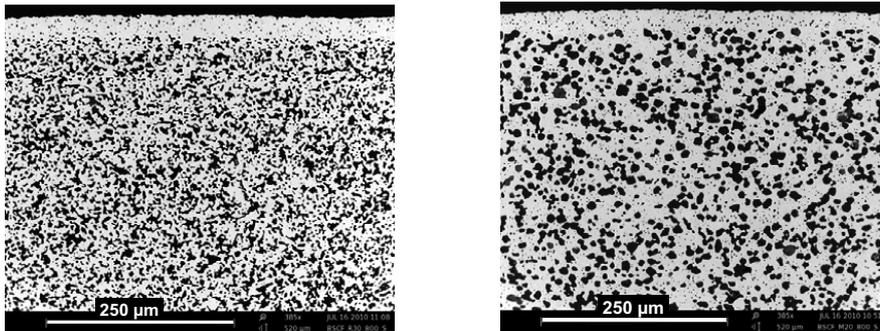


Abb. 3.21 REM-Aufnahmen der Querschliffe gesinterner Membranschicht-Träger Verbünde (1100°C, 3h). Links: Träger R30+30µm Membranschicht, rechts: Träger M20+30µm Membranschicht.

Um die Leckage der Membranen mit M-Träger zu verbessern, wurde die Vorsintertemperatur der M20 Träger auf 800°C gesenkt. Hierdurch ergibt sich eine höhere Nachschwindung des Trägers, die jedoch zu keiner Verbesserung der Leckagewerte führte.

Um Leckage verursachende Defekte in der Membranschicht zu schließen, wurde die Schicht zweifach bedruckt. Hierbei wurde die erste Schicht mit einer Nassschichtdicke von 171µm auf M-Träger gedruckt und für 3h bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Siebdruckschicht mit einer zweiten, dünneren Siebdruckschicht bedruckt, um Defekte zu überdecken. Für den zweiten Druck wurde ein Sieb der Nassschichtdicke von 21µm verwendet. Nach der Sinterung wiesen diese Membranen nur leicht verbesserte He-Leckagewerte $<9 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Die Schichtdicke erhöhte sich durch den zweifachen Druck auf ca. 35µm.

Durch die Schichtherstellung mittels Siebdruck werden die guten Eigenschaften der M-Träger, wie z.B. hohe Porosität, gute Durchströmbarkeit und gut abgestimmte Sinteraktivität mit der Membranschicht, zu Lasten der Leckage erkaufte. Um trotzdem M-Träger mit ihren guten Eigenschaften anwenden zu können und gleichzeitig geringe Leckagewerte der Membranschicht zu erhalten wurde das Verfahren des sequenziellen Foliengusses für die Membranherstellung verwendet.

3.4.2 Membranherstellung mittels sequenziellem Folienguss

Beim sequenziellen Folienguss werden Membranschicht und Träger in einem Verbund als Grünfolie übereinander gegossen. Hierdurch erfolgt die Entbinderung und Sinterung von Träger und Membranschicht in einem gemeinsamen Schritt, dem Co-Firing. Unterschiede in der Sinteraktivität des Trägers und der Membranschicht können nicht, wie beim Siebdrucken, durch die Vorsinterung des Trägers angeglichen werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Sinteraktivität von M-Trägern und Membranschicht, eignet sich diese Kombination für die Herstellung von geträgerten Membranen über den sequenziellen Folienguss besonders.

Die Herstellung der Membranen über den sequenziellen Folienguss erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die Membranschicht auf eine Polymerfolie abgegossen. Da die Polymerfolie eine ideale Unterlage darstellt, kann die Membranschicht dünn und defektfrei gegossen werden. Es wurden zwei unterschiedliche Membranschichtdicken von 20µm und 70µm (gesintert) hergestellt. Ein Abguss mit einem Rakelspalt von 50µm und einer Rakelgeschwindigkeit von 250 mm/min führt nach der Sinterung zu einer 20µm Schicht. Um die Dicke zu erhöhen, wurden zwei Abgüsse übereinander durchgeführt. Zuerst wurde die Membranschicht mit einem 50µm Rakelspalt abgegossen. Diese Grünfolie wurde nach dem Trocknen durch einen zweiten Abguss mit einem Rakelspalt von 100µm übergossen. Beide Abgüsse erfolgten mit einer Rakelgeschwindigkeit von 250mm/min und führen zu einer Dicke der gesinterten Membran von 70µm.

Nach der Trocknung der Membranschicht wird der Träger auf die Membranschicht gegossen. Für den Träger werden ein Rakelspalt von 1,9 mm und eine Rakelgeschwindigkeit von 250mm/min verwendet. Das im Gießschlicker des Trägers enthaltene Lösungsmittel löst die organischen Additive an, so dass Membranfolie und Trägerfolie nach der Trocknung durch den Binder und Plastifizierer stoffschlüssig miteinander verbunden werden. Aus dieser Verbundfolie werden nach der Trocknung die Proben auf Maß ausgeschnitten. Anschließend werden die Proben bei 600°C entbindert um organische Bestandteile auszutreiben.

Im direkten Anschluss an die Entbinderung wurden die Proben gesintert. Hierbei wurden eine Aufheiz- und Abkühlrate von 5K/min, eine Sintertemperatur von 1100°C und eine Sinterdauer von 3h verwendet.

Auf diese Weise wurden 20µm und 70µm dicke Membranenschichten auf M20- und M30-Träger hergestellt. Zum Vergleich wurden Proben des bisherigen Standardträgers R15 mit einer 20µm Schicht hergestellt. Diese 5 Membrankombinationen wurden hinsichtlich ihres Mikrogefüges, der Verbundkrümmung, der He-Leckage und der Sauerstoffpermeation charakterisiert. Auf die Sauerstoffpermeation wird gesondert in Kapitel 3.5 eingegangen.

Die Untersuchung des Mikrogefüges erfolgte an Querschliffen der Membranen. Bilder dieser Querschliffe sind für jede der hergestellten, geträgerten Membran in Abb. 3.22 gezeigt.

Die Trägerporosität entspricht nach der Sinterung mit Schicht der Porosität die bei der Sinterung ohne Schicht (vergleich Tab. 3.2) erreicht wird. R15 Träger weisen eine Porosität von 26%, M20 Träger eine Porosität von 34% und M30 Träger eine Porosität von 41% auf. Poro-

sitätsunterschiede über die Trägerdicke konnten nicht festgestellt werden. Ein Einfluss der Membranschicht auf das Sinterverhalten des Trägers war anhand der polierten Querschliffe nicht erkennbar. Die Porosität der Membranschicht liegt bei ca. 5% und ist bei allen Proben geschlossen.

Da Membranschichten in unterschiedlichen Dicken abgegossen wurden, besitzen nicht alle geträgerten Membranen nach der Sinterung die gleiche Höhe. Zusätzlich variiert die Dicke der gesinterten Träger geringfügig. Die Gesamtdicke des Verbundes liegt zwischen 0,87mm und 0,95mm.

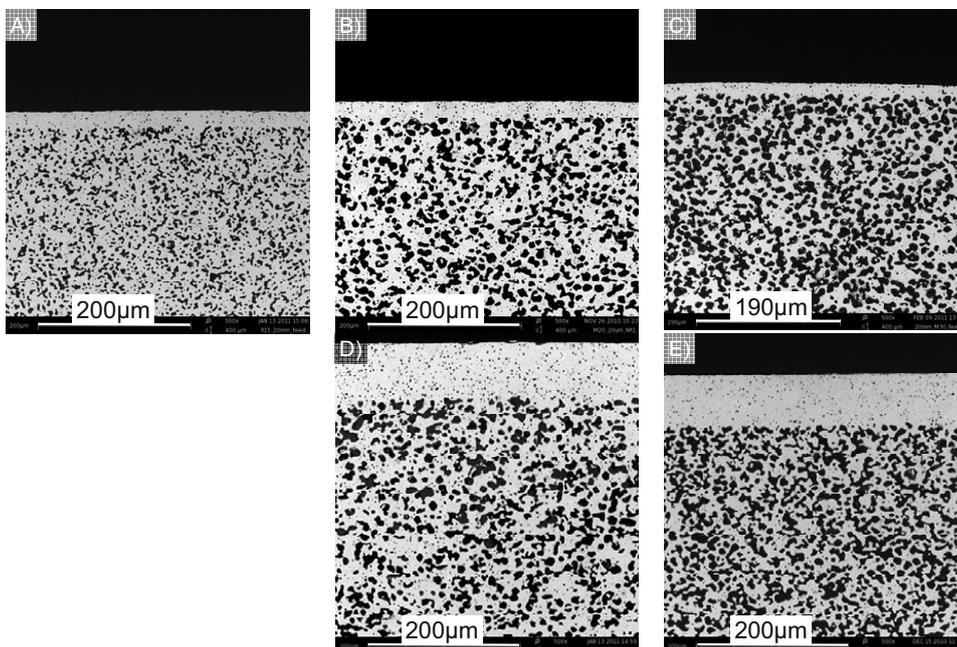


Abb. 3.22 REM Aufnahmen der Membranquerschliffe A) R15 + 20µm Schicht, B) M20 + 20µm Schicht, C) M30 + 20µm Schicht, D) M20 + 70µm Schicht, E) M30 + 70µm Schicht.

Neben der Trägerporosität, zeigen Gefüge vereinzelt Defekte durch den Herstellungsprozess. Hierbei kann es beim Abguss des Trägers auf die getrocknete Membranfolie zu Lufteinschlüssen zwischen den beiden Folien kommen. Diese Luftblasen haften an der Oberfläche der Membranschicht und können nicht durch den Gießschlicker des Trägers aufsteigen. Nach der Sinterung bleiben diese Lufteinschlüsse als Defekte im porösen Trägergefüge zurück, wie Abb. 3.23 zeigt. Diese Poren verursachen keine Defekte in der Schicht und erhöhen somit nicht die Leckage. Allerdings sind sie aus Gründen der mechanischen Stabilität zu vermeiden.

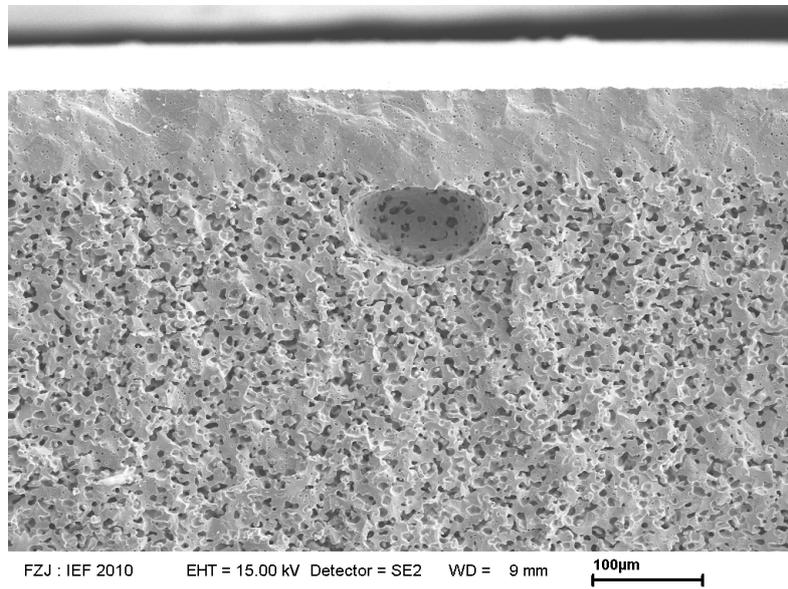


Abb. 3.23 REM Aufnahme einer Bruchfläche eines Luft einschlusses zwischen Membranschicht und Träger nach der Sinterung (1100°C, 3h).

Foliengegossene Membranschichten zeigen bei geringerer Schichtdicke eine niedrigere He-Leckrate als siebgedruckte Schichten. Die He-Leckagewerte der, in Abb. 3.22 gezeigten, foliengegossenen Membranen sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Zum Vergleich: siebgedruckte Schichten auf R30 Träger erreichten He-Leckraten $<10^{-5}$ [mbar·l·cm⁻²·s⁻¹] bei gleichzeitiger starker Verbundkrümmung, Siebdruckschichten auf M20 Träger erreichten lediglich He-Leckagewerte von 10^{-3} [mbar·l·cm⁻²·s⁻¹] bei Krümmungen von 0,3mm.

Tab. 3.3 He-Leckraten der foliengegossenen Membranverbunde.

Verbundkombination	R15+20µm Schicht	M20+20µm Schicht	M30+20µm Schicht	M20+70µm Schicht	M30+70µm Schicht
He-Leckrate [mbar·l·cm⁻²·s⁻¹]	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-6}$
Schichtdicke [µm]	20µm	21µm	20µm	58µm	54µm

Im Vergleich zwischen den foliengegossenen Membranen zeigen die Verbünde mit M20 Träger die höchsten Leckagewerte. Gleichzeitig zeigt dieser Trägertyp, von den verwendeten Trägern, die geringste lineare Schwindung. Diese entspricht in etwa der Schwindung der Membranschicht. Hierdurch findet keine zusätzliche Verdichtung der Membranschicht statt.

Durch ähnliche Sinteraktivität von Träger und Membranschicht werden dagegen Verbundspannungen reduziert. Hierdurch zeigt die Kombination aus M20 Träger und 20µm Membranschicht so gut wie keine Wölbung. Die Darstellung der Krümmung der gesinterten Memb-

ranen ist in Abb. 3.24 gezeigt. Die Proben wurden bei 1100°C für 3h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5K/min gesintert.

Bei einer Membranschichtdicke von 20µm zeigen die Membranen mit M20 und M30 Träger eine geringe Wölbung. M20 Träger mit 20µm Schicht besitzen 0,25mm, M30 Träger mit 20µm Schicht 0,56mm Aufwölbung. Bei Verwendung des R15 Trägers kommt es zu einer stärkeren Krümmung des Verbundes mit 1,4mm Aufwölbung. Auch hier sind unterschiedliche Sinteraktivitäten von Träger und Membranschicht für die Verbundspannungen und die damit einhergehende Krümmung verantwortlich (vergleich Kapitel 2.5). Neben der Sinteraktivität beeinflusst auch die Schichtdicke die Verbundkrümmung.

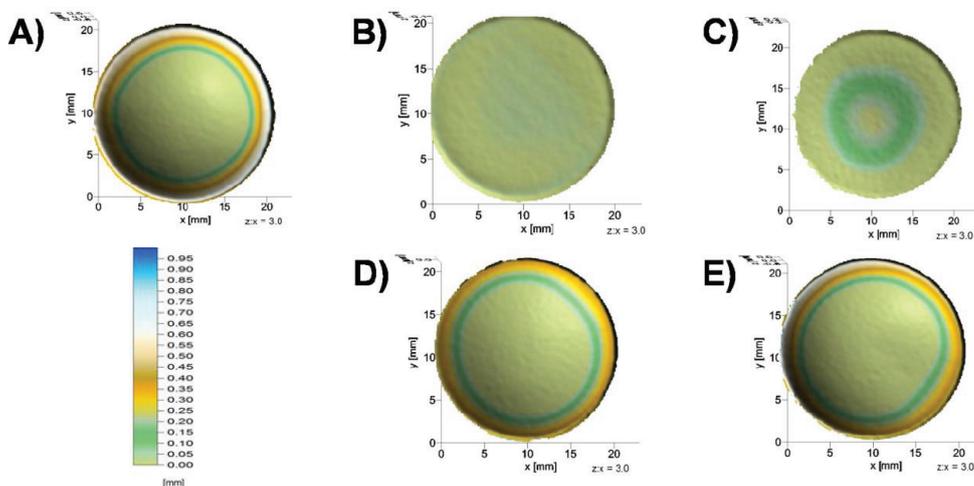


Abb. 3.24 Krümmung der Membranverbunde A) R15 + 20µm Schicht, B) M20 + 20µm Schicht, C) M30 + 20µm Schicht, D) M20 + 70µm Schicht, E) M30 + 70µm Schicht.

Membranen mit M20 und M30 Träger zeigen bei Verwendung einer 70µm Membranschicht eine deutlich höhere Verformung infolge der Verbundspannungen. M20 Träger mit 70µm Schicht besitzen eine Krümmung von 0,97mm, M30 Träger mit 70µm Schicht weisen eine 1,25mm Krümmung auf.

Diese Verbundspannungen entstehen durch unterschiedliche Sinterschwindungen von Träger und Membranschicht, wodurch im Verbund Biegemomente, sowie Zug- bzw. Druckkräfte gemäß Abb. 3.25 auftreten. Aufgrund der Tatsache, dass der Träger eine höhere Sinterschwindung als die Membranschicht aufweist, werden im Träger Zug- und in der Membranschicht Druckspannungen induziert.

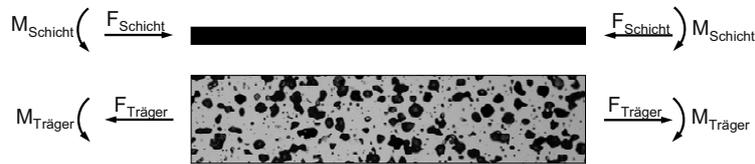


Abb. 3.25 Auftretende Kräfte und Momente zwischen Träger und Membranschicht nach dem gemeinsamen Sintern (co-firing).

Während der Sinterung und beim Abkühlen kommt es infolge der auftretenden Kräfte zur Krümmung der Membran. Die Krümmung ist dabei eine Funktion der verschiedenen Dehnungs- bzw. Schwindungsanteile. Hierbei kommt es neben Sinterschwindung $\varepsilon^{\text{Sinter}}$, zu einer elastischen Dehnung ε^{el} , einer Kriechdehnung $\varepsilon^{\text{Kriech}}$, sowie der thermischen Dehnung ε^{α} [VASS98]. Die thermische Dehnung ist für die Krümmung dieser Verbunde unbedeutend, da Träger und Membranschicht aus dem gleichen Material bestehen. Besonders bei Temperaturen oberhalb von 800°C zeigt BSCF eine hohe Kriechrate [RUTK11]. Geht man davon aus, dass Druckspannungen in die Membranschicht durch die höhere Sinterschwindung des Trägers eingebracht werden, so ist die Druckspannung umso höher, je dünner die Membranschicht ist. Durch die hohe Kriechrate werden diese Spannungen teilweise wieder abgebaut, weshalb Krümmungen mit der Schichtdicke abnehmen.

3.4.3 Aktivierungsschicht

Der Sauerstofftransport durch die Membranschicht kann durch eine Verringerung der Membranschichtdicke nach Gleichung (2.8) gesteigert werden. Erfolgt der Sauerstofftransport durch die Membranschicht schneller als der Ablauf der Oberflächenaustauschvorgänge an der Membranoberfläche, so werden diese für den Sauerstofftransport limitierend (Vergleich Kapitel 2.3.2). Um eine Limitation durch die Oberflächenaustauschvorgänge zu minimieren, wurde die geometrische Oberfläche der Membran erhöht. Hierzu dient eine poröse siebgedruckte Schicht aus BSCF. Für die Herstellung der Schicht wurde die in Kapitel 2.5.2 beschriebene Siebdruckpaste verwendet. Um die geometrische Oberfläche während der Wärmebehandlung zu erhalten, erfolgte der Siebdruck der Aktivierungsschicht auf vollständig gesinterten Membranen. Hierdurch wird eine zusätzliche Verdichtung durch die Schwindung der Membran vermieden.

Der in Frage kommende Temperaturbereich für die Sinterung der Aktivierungsschicht muss so gewählt werden, dass:

- die geometrische Oberfläche möglichst hoch ist,
- ein Gasaustausch innerhalb der Aktivierungsschicht durch eine offenporöse Struktur und geringe Dicke sichergestellt ist,
- eine gute Anbindung der Schicht an die Oberfläche erfolgt,
- die Schicht ausreichend stabil gegen abrasive Einflüsse ist und
- Spannungen zwischen Aktivierungsschicht und Membran vermieden werden.

Die Punkte 3 und 5 können durch die Verwendung von arteigenem Material aus BSCF gewährleistet werden.

Zur ersten Untersuchung der Mikrostruktur wurden siebgedruckte Schichten mit einer NSD=171 μ m hergestellt. Die Organik wurde bei 600°C aus der Siebdruckschicht ausgetrieben und im Anschluss bei 800°C, 850°C und 900°C für 5h gesintert. Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte an Querschliffen der Membran mit Aktivierungsschicht. REM Aufnahmen der Querschliffe sind in Abb. 3.26 gezeigt.

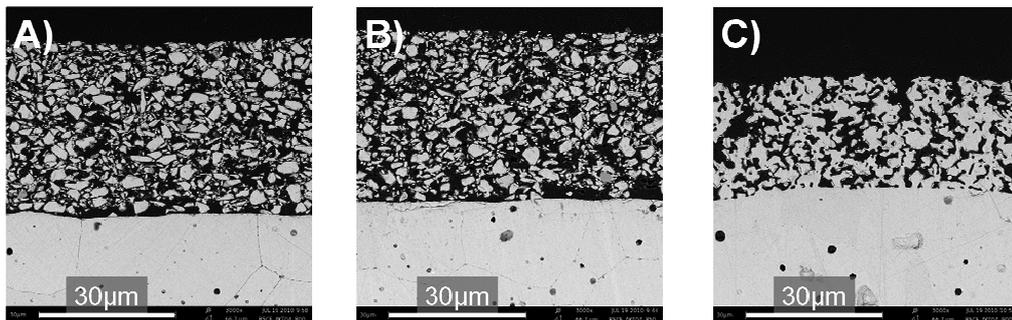


Abb. 3.26 BSCF Aktivierungsschicht nach A) 800°C, 5h, B) 850°C, 5h und C) 900°C, 5h Sinterung.

Die bei 800°C und 850°C gesinterten Proben zeigen keine Versinterungen der Pulverpartikel. Eine so gesinterte Aktivierungsschicht besitzt keine ausreichende Stabilität gegen mechanische Belastungen. Weiterhin gibt es keine erkennbare Anbindung der Aktivierungsschicht an die Oberfläche. Diese ist nötig, um einen Sauerstoffionen- und Elektronentransport zwischen Aktivierungs- und Membranschicht zu gewährleisten.

Die bei 900°C gesinterte Schicht weist dagegen eine offenporöse Struktur mit ausreichend hoher Versinterung der Partikel auf. Weiterhin ist eine gute Schichtanbindung an die Membran erkennbar. Durch eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur und -zeit ist eine Abnah-

Ergebnisse und Diskussion

me der geometrischen Oberfläche zu erwarten, so dass 900°C und 5h für die Sinterung der Aktivierungsschicht gewählt wurden.

Für die Anwendung muss eine Aktivierungsschicht ausreichend dünn hergestellt werden, um Konzentrationspolarisationen in der Schicht zu vermeiden. Dies ist nötig um Transportwege in der Gasphase kurz zu halten, so dass ein hinreichender Gasaustausch stattfinden kann. Hierzu wurde die Siedruckschicht mit einem Sieb der NSD=15µm aufgebracht. Hierdurch ergibt sich nach der Sinterung bei 900°C für 5h eine Dicke der Aktivierungsschicht von 6µm.

Die Bruchfläche einer solchen Aktivierungsschicht auf einer 20µm Membranschicht mit M30 Träger ist in Abb. 3.27 dargestellt.

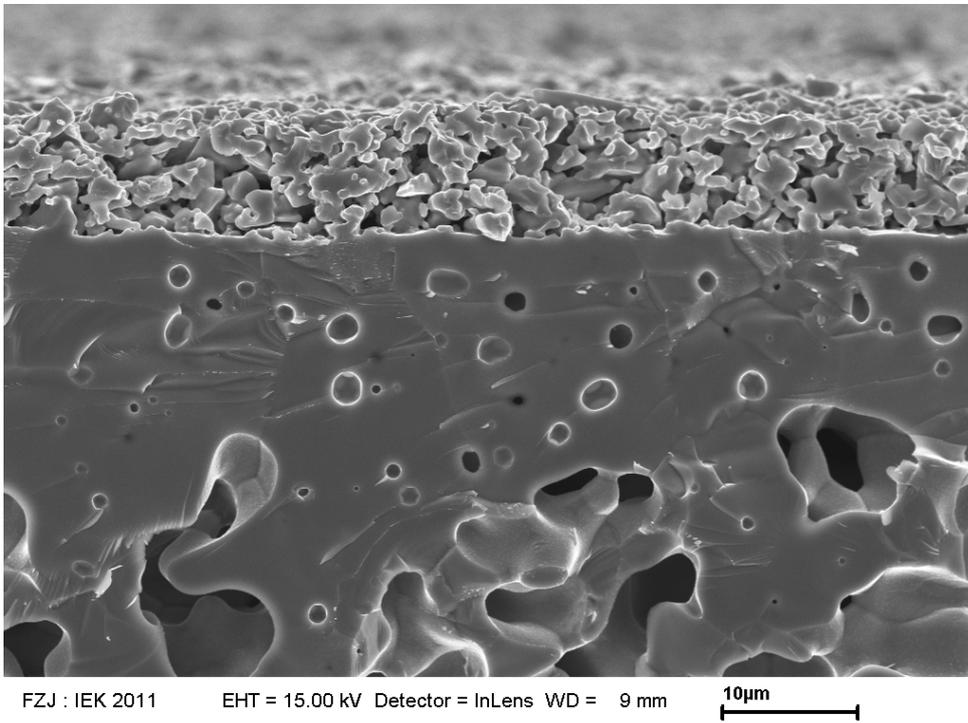


Abb. 3.27 REM Aufnahme einer Membranbruchfläche: Träger M30 mit 20µm Membranschicht und Aktivierungsschicht.

3.4.4 Schlussfolgerung

Sinterversuche an siebgedruckten Membranschichten (NSD 171 μ m) auf porösem Trägern zeigten, dass bei einer Sinter Temperatur von 1100°C für 3h die höchste Trägerporosität bei ausreichend guter Schichtverdichtung erreicht wird. Die M-Träger weisen eine geringere Sinteraktivität auf als R-Träger, wodurch Verbundkrümmungen minimiert werden können. Durch die Herstellung der geträgerten Membranen über sequenziellen Folienguss und anschließendes Co-Firing können dichte Membranen mit geringer Krümmung hergestellt werden. In diesem Verfahren können Trägerporositäten von bis zu 41% und Membranschichtdicken von 20 μ m reproduzierbar hergestellt werden. Die He-Leckraten der foliengegossenen Verbünde liegen, wie angestrebt, unter 10⁻⁵ [mbar·l·cm⁻²·s⁻¹] und sind somit für eine Anwendung ausreichend dicht.

Durch das Aufbringen einer Siebdruckschicht auf bereits gesinterte Membranen kann die geometrische Oberfläche der Membran erhöht werden. Durch Sinterung bei 900°C für 5h lässt sich ein offenporöses Gefüge erzeugen, das gut an die Membranoberfläche angebunden ist.

3.5 Sauerstoffpermeation der geträgerten Membranen

Die Permeation von Sauerstoff wurde an Membranen mit 20µm und 70µm Membranschichtdicke gemessen (mit R15 Träger nur 20µm Membranschicht). Als Träger wurden drei Modifikationen gewählt welche die Bandbreite der einstellbaren Trägerporosität wiedergeben. Der Träger R15 weist mit $\varepsilon=26\%$ die geringste, der Träger M20 mit $\varepsilon=34\%$ eine mittlere und der Träger M30 mit $\varepsilon=41\%$ die höchste Porosität auf. Hieraus ergeben sich, die in Abb. 3.22 gezeigten, 5 Membrankonfigurationen. Die Sauerstoffpermeation durch die Membran wurde jeweils mit dem Träger auf der Sweep-, bzw. dem Träger auf der Feed-Seite untersucht (Vergleich Abb. 2.24). Zur Untersuchung des Einflusses von Oberflächentransportvorgängen wurden 20µm Membranen auf M20 und M30 Träger mit Aktivierungsschicht untersucht. Bei dieser Anordnung befindet sich der Träger auf der Feed- und die Aktivierungsschicht auf der Sweep-Seite. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Trägerdicke an einem 0,87mm dicken und einem 0,5mm dicken Verbund mit 20µm Schicht und M30 Träger auf der Feed-Seite untersucht. Der Einfluss der Betriebsart wurde durch eine Messung im 3-End Betrieb (Vergleich Abb. 2.25) an einem Verbund mit 20µm Membranschicht und M20 Träger am IEK-2 untersucht. Die Messungen wurden zum einen bei konstanten F_{Feed} von 250 ml_n/min Luft und F_{Sweep} von 50 ml_n/min Argon gemessen. Während der Messungen wurde die Temperatur zwischen 1000°C und 750°C in 50°C Schritten variiert. Zum anderen wurde mit konstantem F_{Feed} von 200 ml_n/min Sauerstoff und konstanter Temperatur von 900°C gemessen. Die Triebkraft wurde durch den Sweep-Durchfluss, in den Schritten $F_{\text{Sweep}}= 50, 100, 200, 300$ ml_n/min, variiert.

3.5.1 Einfluss der Membranschichtdicke

Der Vergleich der Sauerstoffpermeation für geträgerte Membranen mit 20µm und 70µm Schichtdicke ist in Abb. 3.28 gezeigt.

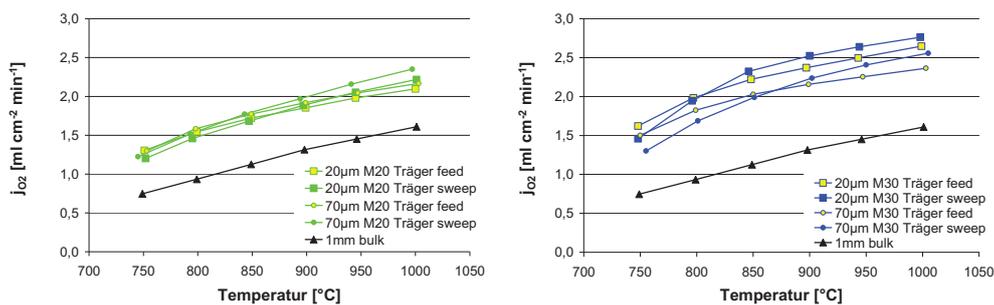


Abb. 3.28 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm und 70µm Membranschicht. Links Träger M20, rechts Träger M30, jeweils mit dem Träger auf Feed- bzw. Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.

Bei Verwendung des Trägers M30 kann ein leichter Einfluss der Membranschichtdicke festgestellt werden. Hierbei führt eine dünnere Membranschicht zu einer höheren Sauerstoffpermeation. Bei Verwendung des Trägers M20 dagegen liegen die Unterschiede der Permeationsraten innerhalb der Messunsicherheit des Messverfahrens. Dies zeigt, dass bei Verwendung des Trägers M20 die Sauerstoffpermeation durch den Träger limitiert ist. Diese Limitierung ist bei Verwendung des M30 Trägers bei 70µm Membranschichten noch nicht gegeben. Bei Reduzierung der Membranschichtdicke von 70µm auf 20µm bei Verwendung des Trägers M30 kann die Permeation bei 900°C um ca. 15% gesteigert werden. Dies liegt weit unter den durch die Wagner Gleichung (Gleichung (2.8)) beschriebenen Werten. Entsprechend können Oberflächentransportvorgänge oder der Träger limitierend wirken.

3.5.2 Nachuntersuchung Membranschicht

Da die Membran über mehrere Tage Sauerstoffgradienten bei Temperaturen im Bereich von 1000°C-750°C ausgesetzt war, wurden die Membranschichten nachcharakterisiert. Die Nachuntersuchung der BSCF Membranen erfolgte standardmäßig an Querschliffen mittels REM. Anhand der Querschliffe konnte kein Einfluss der Permeationsmessung auf das Gefüge der Membranschichten, wie z.B. Fremdphasen, Degradation oder andere Schädigungen festgestellt werden. Nach der Permeationsmessung konnte anhand von Bruchflächen ein dünner Belag auf der Membranoberfläche identifiziert werden. Die Bruchfläche einer solchen Membran ist in Abb. 3.29 gezeigt.

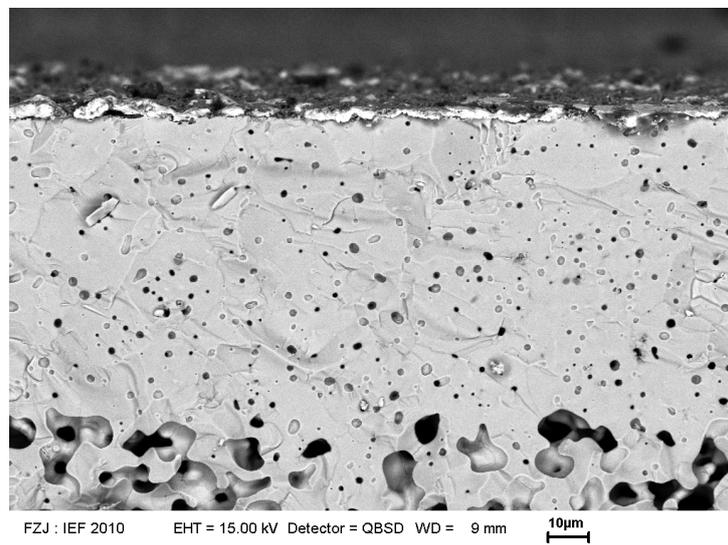


Abb. 3.29 REM Aufnahme der 70µm Membranbruchflächen nach der Permeationsmessung im Materialkontrast.

Dieser Belag ist weniger als $0,1\mu\text{m}$ dick und scheint nicht fest an die Membranoberfläche gebunden zu sein. Ursache für diesen Belag können Partikel aus der Verrohrung, dem Rezipienten, der verwendeten Druckluft oder von Dichtungen sein. Diese können sich bei der Anströmung auf der Oberfläche niederschlagen und haften bleiben. Eine Beeinflussung der Sauerstoffpermeation durch eine solche Schicht konnte nicht nachgewiesen werden.

3.5.3 Trägereinfluss

Ausgangspunkt der Trägeruntersuchung ist der Vergleich des Einflusses der Trägerporosität auf die Sauerstoffpermeation. Abb. 3.30 zeigt den Vergleich einer $20\mu\text{m}$ Membranschicht auf verschiedenen Trägern. Hierbei ist die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich wurde der Permeationsverlauf einer ähnlich dicken 1mm Vollmaterialmembran (bulk) eingetragen. Gegenüber der 1mm Vollmaterialmembran zeigen alle geträgerten Membranen eine gesteigerte Sauerstoffpermeation. Dabei steigt die Permeationsrate mit der Trägerporosität. Der Permeationsanstieg bleibt dabei aber unter den Werten, die nach der Wagner-Gleichung (Gleichung (2.8)) zu erwarten sind. Nach der Wagner-Gleichung hätte eine Reduzierung der Membrandicke von $1000\mu\text{m}$ auf $20\mu\text{m}$ eine fünfzigfache Sauerstoffpermeation zur Folge.

Aufgrund der Membranschichtdicke von ca. $20\mu\text{m}$ können Oberflächentransportvorgänge eine Rolle für den Sauerstofftransport spielen. Nach [ENGE10] entspricht eine Membrandicke von $20\mu\text{m}$, bei 900°C der charakteristischen Dicke L_c . Bei Erreichen von L_c ist der Sauerstofftransport gleichermaßen durch die Diffusion durch den Festkörper und durch die Oberflächentransportvorgänge limitiert. Ist dies der Fall, so ergibt sich bei der Reduzierung der Membrandicke von $1000\mu\text{m}$ auf $20\mu\text{m}$ nach der modifizierten Wagner-Gleichung (Gleichung (2.12)) [BOUW96] eine Steigerung der Sauerstoffpermeation um das siebzehnfache.

Die tatsächliche Steigerung der Sauerstoffpermeation ist wesentlich geringer, was auf weitere limitierende Prozesse hinweist. Bei Verwendung einer geträgerten Membran mit $20\mu\text{m}$ Membranschicht und Träger M30 ergibt sich bei 900°C eine Permeationssteigerung um ca. 90%.

Verantwortlich für den geringen Anstieg der Sauerstoffpermeation bei Reduzierung der Membrandicke von $1000\mu\text{m}$ auf $20\mu\text{m}$ ist, neben Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge, der poröse Träger. Hier zeigten geträgerte BSCF Membranen mit einer Trägerporosität von 22% und einer Membranschichtdicke von $120\mu\text{m}$ bei 900°C eine geringere Permeation als Vollmaterial Membranen mit einer Dicke von $300\mu\text{m}$ [BETZ10a]. Die Limitierung durch den porösen Träger wird durch die in Abb. 3.30 gezeigte Messungen bestätigt. Hierbei führt eine höhere Trägerporosität zu einem Anstieg der Sauerstoffpermeation. Da alle Randbedingungen der Messung gleich gehalten wurden, ist das Trägermikrogefüge für die Unterschiede in den Permeationsraten verantwortlich.

Eine Erhöhung der Porosität führt, wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt, zu einer besseren Vernetzung der Poren. Hierdurch sinkt die Tortuosität und der Anteil der offenen Porosität steigt. Durch die kürzeren Transportwege und die höhere offene Porosität kann der Transport von Sauer-

stoff durch den Träger gemäß Kapitel 2.3.3 gesteigert werden. Neben dem schnelleren Transport im Träger führt eine höhere Porosität auch zu einer höheren offenen und somit zugänglichen Membranfläche auf der Trägerseite.

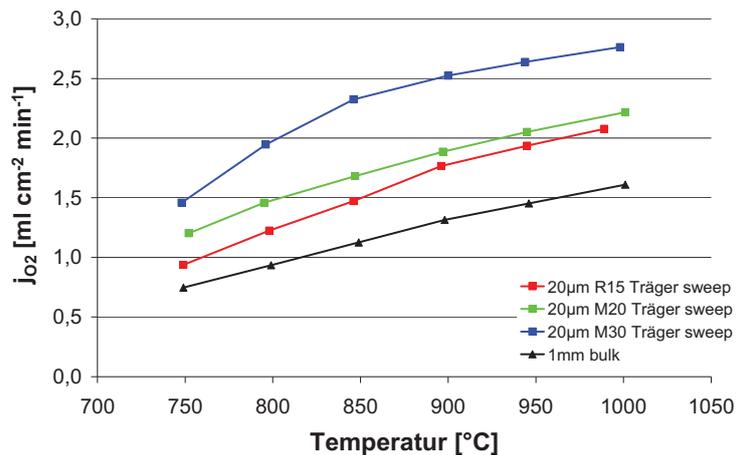


Abb. 3.30 Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht und R15, M20 und M30 Träger. Die Permeationsmessung erfolgte mit dem Träger auf der Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.

Neben der Trägermikrostruktur hat auch die Einbaurichtung des Trägers eine Wirkung auf die Sauerstoffpermeation. So zeigen Verbunde mit dem Träger auf der Feed-Seite bei niedrigen Temperaturen eine geringfügig niedrigere Sauerstoffpermeation als bei Einbau auf der Sweep-Seite. Bei hohen Temperaturen zeigen dagegen Verbunde mit dem Träger auf der Sweep-Seite eine höhere Permeation. Dieser Effekt ist in Abb. 3.31 gezeigt.

Hierbei kommt es zu einer Änderung der limitierenden Faktoren mit der Temperatur. Ein Unterschied in der Gas-Gas Transportgeschwindigkeit auf der Sweep-, bzw. Feed-Seite ist unwahrscheinlich, da der Unterschied der Gasdiffusionskoeffizienten zu gering ist. Diese wurden nach der Methode von Fuller-Schettler und Giddings bei 900°C bei 1 bar berechnet und betragen für Sauerstoff-Luft (Feed-Seite) $D_{O_2-Luft} = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und für Sauerstoff in Argon (Sweep-Seite) $D_{O_2-Argon} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [VDI06].

Bei niedrigen Temperaturen ist die Sauerstoffpermeation bei Trägereinbau auf der Feed-Seite höher. Diese Abweichung ist möglicherweise auf die höhere geometrische Oberfläche des Trägers zurückzuführen. Diese führt zu einer Minimierung der Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge. Der Anstieg der Sauerstoffpermeation bei Membraneinbau mit dem Träger auf der Sweep-Seite weist auf eine Verbesserung des Sauerstoffabtransports durch den Träger bei höheren Temperaturen hin. Hierzu muss ein, für die Gasphasendiffusion,

günstigerer Sauerstoffpartialdruckgradient über den Träger herrschen, als bei Einbau des Trägers auf der Feed-Seite.

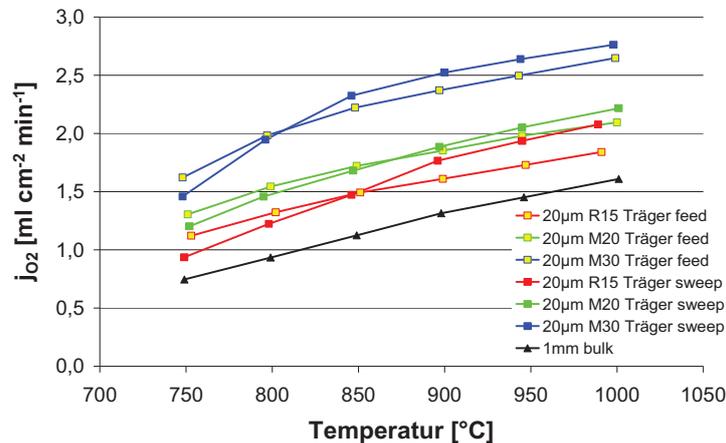


Abb. 3.31 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht und R15, M20 und M30 Träger, mit dem Träger auf Feed- bzw. Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.

Um den Einfluss der Trägerporosität zu verdeutlichen, wurde die Sauerstoffpermeation an 20µm Membranen mit dem Träger auf der Feed-Seite bestimmt. Als Feed-Gas wurde dabei Sauerstoff verwendet. Die Triebkraft wurde durch die Variation des Sweep-Durchflusses von 50-300ml_n/min Argon verändert. Durch die Verwendung von Sauerstoff werden auf der Feed-Seite Limitationen durch Konzentrationspolarisationen in der Gasphase, Oberflächentransportvorgänge, sowie Konzentrationspolarisationen im Träger minimiert. Transportlimitationen sollten somit lediglich durch die Membranschicht, bzw. durch die Oberflächentransportvorgänge und Gasphasenpolarisationen auf der Sweep-Seite erfolgen. Die Oberflächentransportvorgänge können bei allen drei Membrantypen als ähnlich angenommen werden, da alle Membranen über die gleiche Dicke verfügen und mit ähnlichen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen gemessen wurden. Ist der Transport durch den Träger limitiert, so sollte der Permeationsanstieg proportional zur Trägerporosität, bzw. der offenen Membranfläche sein. Der Verlauf der Permeation ist in Abhängigkeit vom Durchfluss des Sweep-Gases in Abb. 3.32 dargestellt. Hierbei ist ein deutlicher Anstieg der Sauerstoffpermeation mit der Trägerporosität zu erkennen.

Weiterhin ist bei einem Anstieg des Sweep-Gas Durchflusses von $F_{\text{Sweep}}=200\text{ml}_n/\text{min}$ auf $F_{\text{Sweep}}=300\text{ml}_n/\text{min}$ ein weitaus geringerer Anstieg der Permeation zu erkennen. Hier besteht die Möglichkeit, dass ungünstige Anströmungsbedingungen zu Konzentrationspolarisationen in der Gasphase führen [ENGE10]. Eine weitere mögliche Limitierung kann durch die Oberflächentransportvorgänge verursacht werden, deren Einfluss mit steigender Sauerstoffpermeationsrate zunimmt.

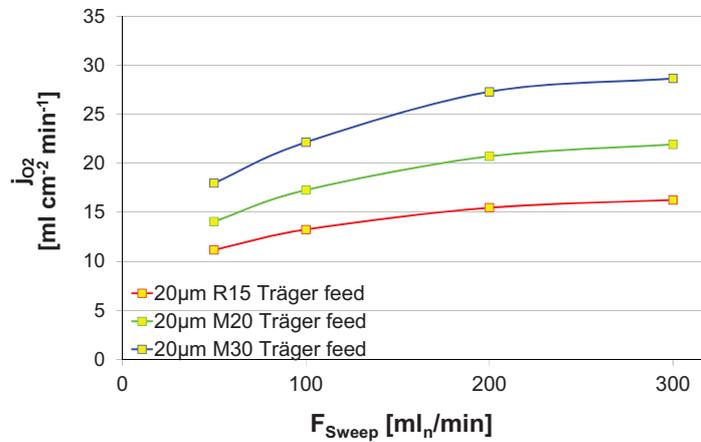


Abb. 3.32 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht und R15 ($\epsilon=26\%$), M20 ($\epsilon=34\%$) und M30 ($\epsilon=41\%$) Träger auf der Feed-Seite in Abhängigkeit vom Sweep-Gas Durchfluss bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C.

Der Porositätseinfluss des Trägers kann durch eine Normierung der Permeationsrate auf die Porosität verdeutlicht werden. Um die Sauerstoffpermeation zu normieren, wurde diese durch die Porosität dividiert. Die Auftragung der normierten Sauerstoffpermeation über dem Sweep-Durchfluss ist in Abb. 3.33 dargestellt.

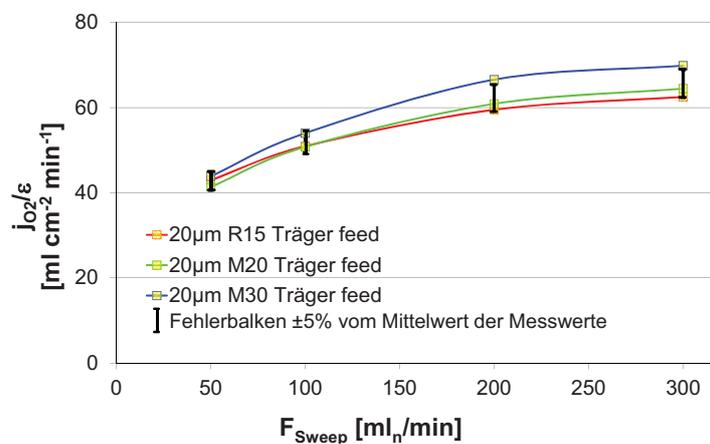


Abb. 3.33 Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht normiert auf die Trägerporosität in Abhängigkeit vom Sweep-Durchfluss. Messung erfolgte mit dem Träger auf der Feed-Seite in Abhängigkeit mit Sauerstoff als Feed-Gas bei 900°C.

Diese Auftragung zeigt, dass die Sauerstoffpermeation proportional zur Porosität ist. Die normierte Sauerstoffpermeation der Membran mit M30 Träger und 20µm Schicht liegt bei hohen Sweep-Durchflüssen und damit hohen Triebkräften im Vergleich zu den beiden anderen Membranen um ca. 8% höher. Hier können mögliche Ursachen eine geringere Tortuosität oder eine höhere spezifische Oberfläche des Trägers sein. Eine geringere Tortuosität führt zu einem geringeren Druckabfall über den Träger und somit zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck an der Membran. Der genaue Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität ist in diesen Trägern unbekannt. Eine höhere spezifische Oberfläche kann mögliche Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge reduzieren. Aufgrund der Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas ist jedoch mit keiner Oberflächentransportlimitierung auf der Feed-Seite zu rechnen. Aufgrund der Unsicherheit durch die Permeationsmessung von $\pm 5\%$, sowie eine Unsicherheit bei der grafischen Bestimmung der Porosität ist diese Abweichung nicht als signifikant zu betrachten. Es wird daher ein linearer Zusammenhang von Sauerstoffpermeation und Porosität angenommen.

Zur Untersuchung der Konzentrationspolarisationen im Träger wurde eine weitere Messung an einem Verbund mit 20µm Membranschicht und M30 Träger durchgeführt. Hierzu wurde die Trägerseite bis auf eine Gesamtverbunddicke von 0,5mm herunter geschliffen. Die Dicke der originalen Membran beträgt 0,87mm. Der Vergleich der Sauerstoffpermeation bei Verwendung von Luft als Feed-Gas von 0,5mm und 0,87mm Verbund ist in Abb. 3.34 gezeigt. Durch die Verringerung der Trägerdicke um ca. 40% kann bei 900°C eine Permeationssteigerung von 25% erreicht werden.

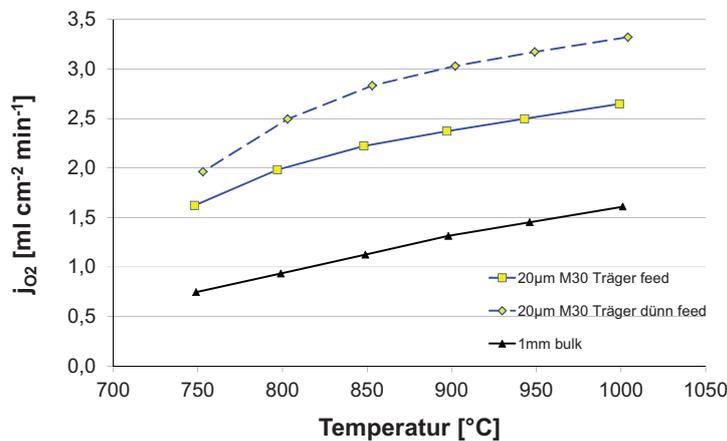


Abb. 3.34 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht und 0,48mm dickem Träger, sowie 0,85mm dickem M30 Träger auf der Feed-Seite. Feed-Gas: Luft.

Bei Durchführung der Permeationsmessung mit reinem Sauerstoff als Feed-Gas und dem Träger auf der Feed-Seite, sollten Limitierungen durch Konzentrationspolarisationen im Träger ausgeschlossen sein. Die Trägerdicke sollte demnach keinen Einfluss auf die Sauerstoffpermeation zeigen. Trotzdem führt die Dickenreduzierung des Trägers zu einem deutlichen Anstieg der Sauerstoffpermeation (Abb. 3.35). Im stationären Zustand wird der permeierte Sauerstoff durch den Träger nachgeführt. Wird der nachzuführende Gasstrom im Träger als Rohrströmung angesehen, so entsteht nach Hagen-Poiseuille ein Druckabfall über der Trägerdicke in Abhängigkeit von der Sauerstoffpermeation. Bei Anströmung des Trägers auf der Feed-Seite mit reinem Sauerstoff kommt es durch die Reibungsverluste zu einem geringeren Absolutdruck an der Membranoberfläche als im Feed-Gas. Dieser Druckverlust über dem Träger steigt proportional mit der Sauerstoffpermeationsrate an, wodurch der stärkere Anstieg der Sauerstoffpermeation bei Erhöhung der scheinbaren Triebkraft für die dünne (0,5mm) Membran mit 0,48mm dickem Träger, in Abb. 3.35 erklärbar ist.

Auch hier führt die Erhöhung der scheinbaren Triebkraft durch die Erhöhung des Sweep-Gas Durchflusses von $F_{\text{Sweep}}=250\text{mln/min}$ auf $F_{\text{Sweep}}=300\text{mln/min}$ Argon zu keinem Anstieg der Sauerstoffpermeation. Ursache können die Limitierungen auf der Sweep-Seite sein. Diese Limitationen können durch Oberflächentransportvorgänge oder Gasphasenpolarisationen hervorgerufen werden. Die scheinbare Triebkraft wurde aus den Sauerstoffpartialdrücken im Retentat (p'_{O_2}) und Permeat (p''_{O_2}) bestimmt.

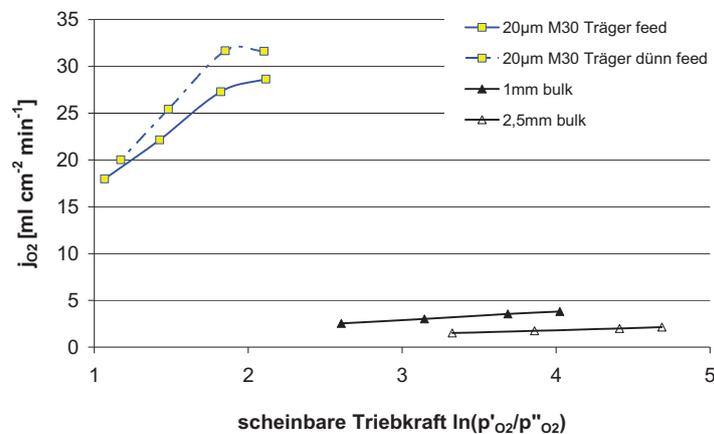


Abb. 3.35 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit einer Dicke von 0,87mm und 0,5mm, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{\text{O}_2}/p''_{\text{O}_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

3.5.4 Nachuntersuchung Träger

Während der Permeationsmessungen unterliegen die porösen Träger für mehrere Tage hohen Temperaturen im Bereich von 1000-750°C. Hierbei sind Versinterungen und Alterungserscheinungen möglich. Um Veränderungen im Träger und mögliche Effekte auf die Sauerstoffpermeation zu erfassen, wurden die Träger nachcharakterisiert.

Durch die quantitative Gefügeanalyse anhand von Querschliffen, konnte für die verwendeten R15, M20 und M30 Träger keine Veränderungen der Porosität durch die Permeationsmessung festgestellt werden.

Der vorher-nachher Vergleich der Trägermikrogefüge zeigt nach der Permeationsmessung an den Korngrenzen des Trägers Ausscheidungen. Die Mikrogefüge eines M30 Trägers vor und nach der Permeationsmessung sind in Abb. 3.36 dargestellt. Der Träger befand sich während der Permeationsmessung auf der Feed-Seite. Diese Ausscheidungen an den Korngrenzen konnten auch nach der Permeationsmessung mit dem Träger auf der Sweep-Seite im gleichen Umfang beobachtet werden. Über die Trägerhöhe konnte ebenfalls kein Unterschied der Häufigkeit der Korngrenzausscheidungen festgestellt werden.

Da die Korngrenzausscheidungen unabhängig vom Partialdruck auftreten, ist die Ursache in der thermischen Geschichte der Proben zu suchen. Müller et. al. haben für BSCF einen Zerfall des Materials bei Temperaturen unterhalb 800°C an Luft nachgewiesen. Hierbei zerfällt BSCF in eine hexagonale Phase und eine kubische Phase. Beide Phasen zeigen perowskitische Struktur. Die Kristallite der hexagonalen Phase bilden lamellare Strukturen, die an den Korngrenzen der BSCF Körner entstehen [MUEL10], wie auch in Abb. 3.36 zu sehen. Eine vollständige Belegung der Korngrenzen durch die hexagonale Phase kann an der Bruchfläche nicht festgestellt werden. Diese tritt lediglich an der Drei-Phasen-Grenze zwischen zwei Körnern und dem Gasraum auf.

Nach Shao et.al. verfügt diese hexagonale Phase über eine geringere Sauerstoffpermeabilität als die ursprüngliche BSCF Zusammensetzung und beeinflusst somit die Permeation unterhalb von 800°C [SHAO00]. Auf die hier durchgeführten Kurzzeitmessungen hat die Bildung der hexagonalen Phase keinen Einfluss. Bei Temperaturen oberhalb von 800°C bildet sich aus der kubischen und hexagonalen Phase wieder die kubische Phase mit der ursprünglichen Zusammensetzung. Oberhalb von 800°C ist daher kein Einfluss dieser Phase auf die Sauerstoffpermeation zu erwarten.

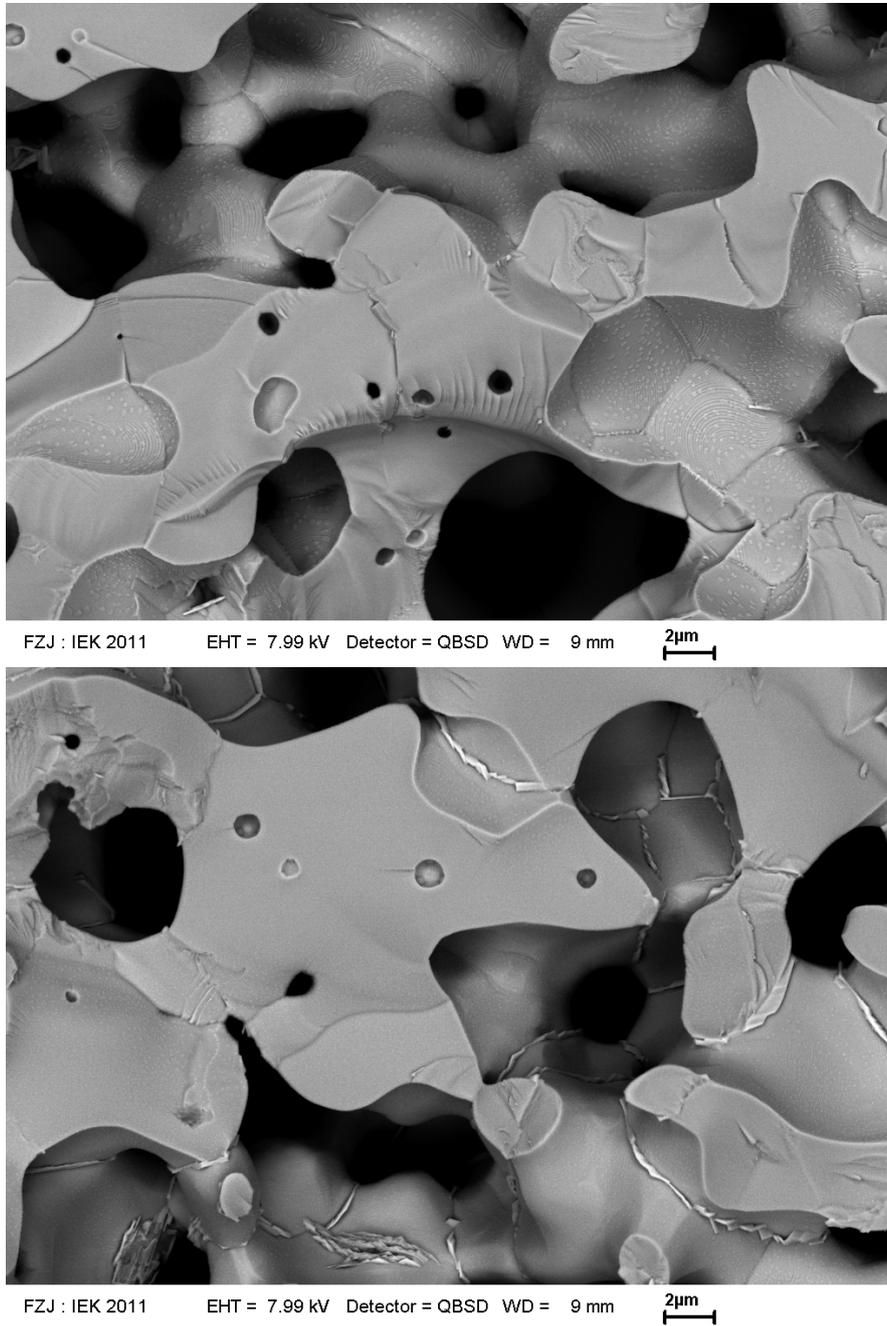


Abb. 3.36 REM Aufnahme der M30 Trägerbruchflächen vor (oben) und nach (unten) der Permeationsmessung im Materialkontrast.

3.5.5 Einfluss der Oberflächentransportvorgänge

Um die Limitationen durch Oberflächentransportvorgänge an Membranen mit M30 Träger nachzuweisen, wurde Sauerstoff als Feed-Gas verwendet. Durch die Verwendung des reinen Gases werden Konzentrationspolarisationen im Träger und der Gasphase minimiert. Auch Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge werden auf der Feed-Seite aufgrund der hohen Oberfläche des Trägers und des hohen Sauerstoffpartialdrucks verringert. Der Sauerstofffluss sollte daher nur durch Effekte auf der Sweep-Seite limitiert sein. Weiterhin wurden Vergleichsmessungen an 1mm und 2,5mm Vollmaterial (bulk) Proben durchgeführt. Wie auch zur Untersuchung des Trägereinflusses, wurde die scheinbare Triebkraft über den Sweep-Gas Durchfluss eingestellt. Die Messungen erfolgten bei 900°C und sind in Abb. 3.37 gezeigt.

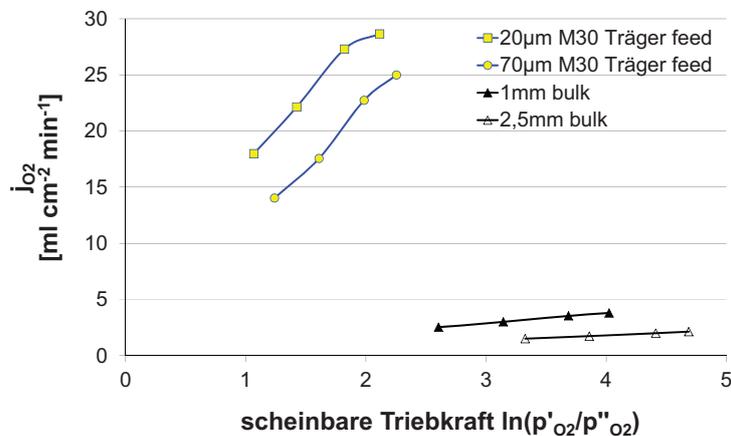


Abb. 3.37 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M30, 70µm M30, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

Wie im Vergleich zwischen Vollmembran und geträgerter Membran zu erkennen (Abb. 3.37) werden limitierende Faktoren auf der Feed-Seite durch die Verwendung von Sauerstoff minimiert. Hierbei zeigen geträgerte Membranen eine deutlich höhere Permeationsrate bei kleineren scheinbaren Triebkräften, als Vollmaterialmembranen. Die kleineren scheinbaren Triebkräfte sind daher auf den schnelleren Sauerstofftransport und somit den höheren Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite p''_{O_2} zurückzuführen.

Als limitierende Faktoren kommen, bei einer Anströmung mit Sauerstoff auf der Feed-Seite, Oberflächentransportvorgänge und Konzentrationspolarisationen in der Gasphase auf der Sweep-Seite in Frage. Oberflächentransportvorgänge werden dabei mit abnehmender Membrandicke zunehmend geschwindigkeitsbestimmend. Ausreichend dicke Membranen, wie die 2,5mm Vollmaterialmembran, unterliegen keiner Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge, da hier der Transport durch die Membranschicht geschwindigkeitsbestimmend

ist. In Abb. 3.38 wurde die Permeationsrate, durch Multiplikation mit der Membrandicke, normiert und über der scheinbaren Triebkraft aufgetragen.

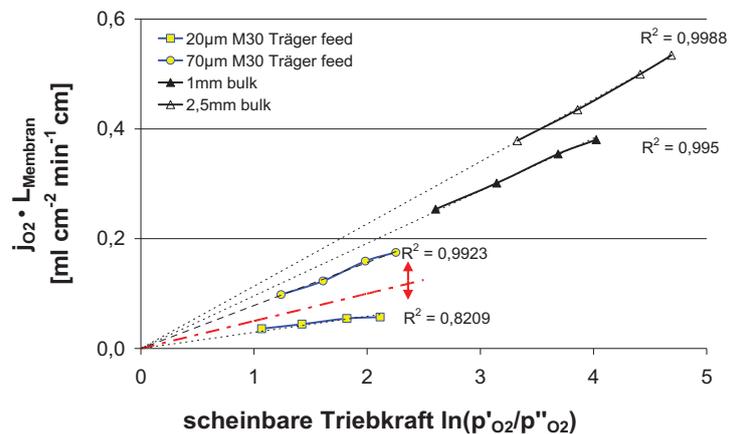


Abb. 3.38 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M30, 70µm M30, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

Bei einer reinen Limitierung des Sauerstofftransportes durch den Festkörper gilt die Wagner-Gleichung. Entsprechend liegen die Permeationswerte in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft auf einer Ursprungsgeraden. Dies ist bei der 2,5mm Membran der Fall. Mit abnehmender Membrandicke kommt es zu Überlagerungen verschiedener Transportmechanismen. Andere Transportmechanismen, wie zum Beispiel Gasphasendiffusion oder Oberflächentransportvorgänge gehorchen anderen Gesetzmäßigkeiten und können nicht mehr durch die Wagner-Gleichung beschrieben werden. Der Verlauf der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft weicht daher von der Ursprungsgerade ab. Als Maß für diese Abweichung dient der Bestimmtheitsmaß R^2 .

Wie in Abb. 3.38 zu sehen, sinkt das Bestimmtheitsmaß R^2 mit der Membranschichtdicke. Besonders groß ist die Änderung in der Abweichung von der Ursprungsgerade beim Schritt von der 70µm auf die 20µm Membranschicht. Dies weist deutlich auf einen Wechsel der Transportlimitierung von Festkörperdiffusion zu Oberflächentransportvorgängen im Dickenbereich von 70µm-20µm hin. Membranen mit 20µm und 70µm Membranschichtdicke auf M20 Träger zeigen den selben Trend (Abb. 3.39).

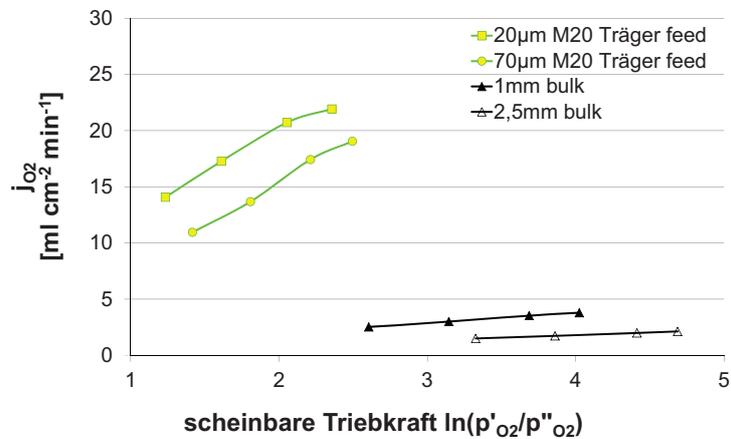


Abb. 3.39 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M20, 70µm M20, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

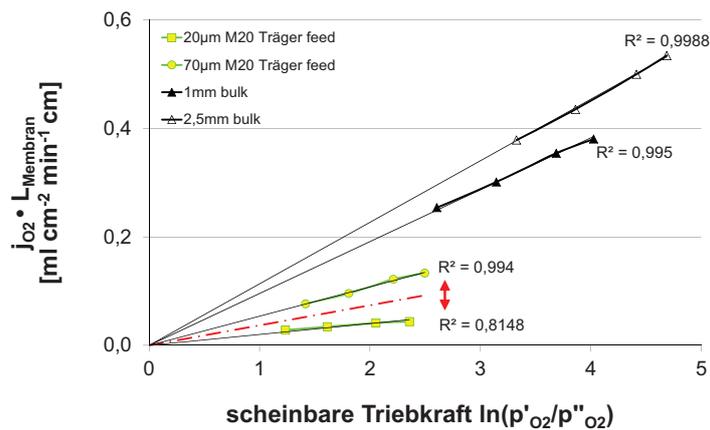


Abb. 3.40 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M20, 70µm M20, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

Um Limitierungen der Oberflächentransportvorgänge zu verringern wurde eine 20µm Membranschicht mit M30, sowie M20 Träger mit einer porösen BSCF Schicht bedruckt (Vergleich Abb. 3.27). Wie gezeigt, erfolgt die Limitierung des Sauerstofftransports bei 20µm Membranschichten durch Oberflächentransportvorgänge. Diese Limitierung sollte durch eine Erhöhung der geometrischen Oberfläche verringert, bzw. ganz abgestellt werden.

Der Einbau der Membran erfolgte mit dem Träger auf der Feed- und der Aktivierungsschicht auf der Sweep-Seite. Das Ergebnis der Messung mit Luft als Feed-Gas bei Variation der Betriebstemperatur ist in Abb. 3.41 dargestellt.

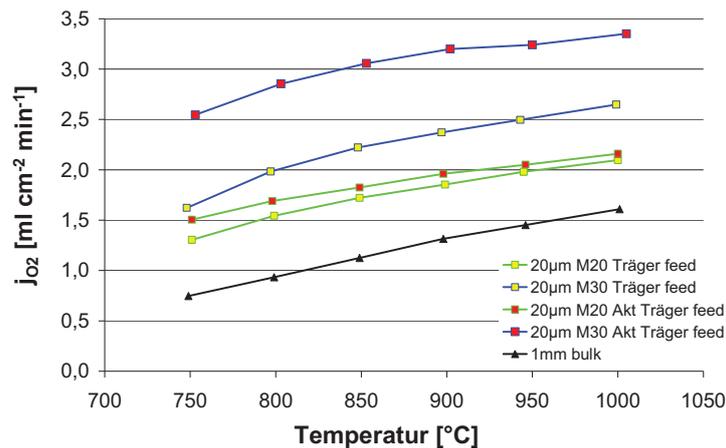


Abb. 3.41 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit und ohne Aktivierungsschicht. Die Messung erfolgte mit dem Träger auf der Feed- und der aktivierten Oberfläche auf der Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.

Der Vergleich des aktivierten Membranverbunds mit 20µm Schicht und M20 Träger mit der nicht aktivierten Membran zeigt nur eine geringe Steigerung der Sauerstoffpermeation. Diese liegt insbesondere oberhalb von 800°C innerhalb der Unsicherheit des Messverfahrens. Die maximale Steigerung der Sauerstoffpermeation bei 700°C an 20µm M20 Membranen beträgt 15%. Wie in Kapitel 3.5.3 gezeigt, erfolgt die Limitation für diesen Membrantyp rein durch den Träger.

Bei M30 Trägern ist die Limitierung durch den Träger weniger stark ausgeprägt. Entsprechend kann durch die Aktivierung der Membranoberfläche bei 900°C eine Permeationssteigerung von 33% erreicht werden.

Um Limitationen durch den Träger auszuschalten wurde die aktivierte 20µm M30 Membran mit dem Träger auf der Feed-Seite mit Sauerstoff angeströmt. Der Vergleich der Sauerstoffpermeation einer aktivierten und einer 20µm M30 Membran ohne Aktivierung ist in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft in Abb. 3.42 dargestellt.

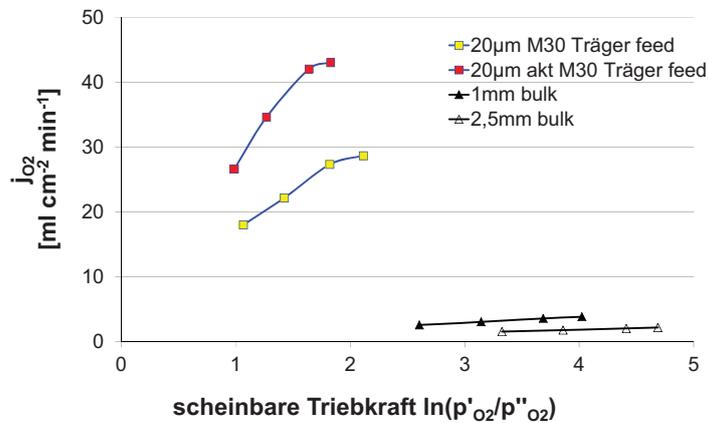


Abb. 3.42 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit und ohne Aktivierungsschicht, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

Hierbei beträgt die Zunahme der Sauerstoffpermeation durch die Aktivierungsschicht ca. 50%. Um die Güte der Aktivierung zu bestimmen, wurde auch hier die dickennormierte Sauerstoffpermeation über der scheinbaren Triebkraft in Abb. 3.43 aufgetragen. Der Sauerstofftransport zeigt trotz Aktivierung keine Wagner-Abhängigkeit, wie am Bestimmtheitsmaß R^2 in Abb. 3.43 zu erkennen ist.

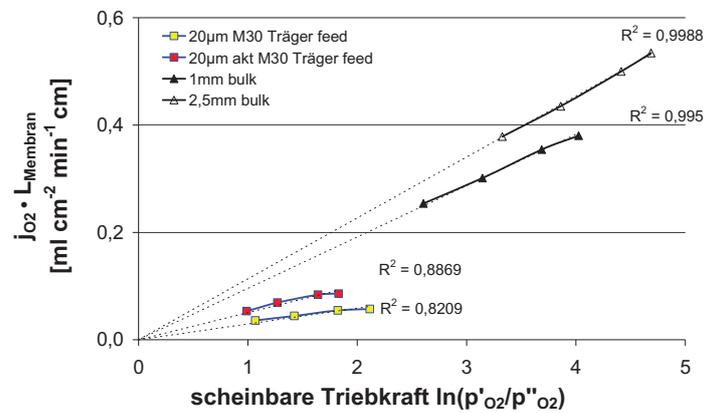


Abb. 3.43 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit und ohne Aktivierungsschicht, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.

Hieraus kann geschlossen werden, dass die geometrische Oberfläche der Aktivierungsschicht für die ablaufenden Oberflächentransportvorgänge nicht ausreichend hoch ist. Ursache ist die Versinterung der Aktivierungsschicht durch den Abdichtvorgang im Rezipienten bei über 1000°C.

3.5.6 Nachuntersuchung Aktivierungsschicht

Aufgrund der hohen Oberfläche besitzen die Aktivierungsschichten ein hohes Potenzial für eine weitere Verdichtung während des Betriebes. Die hergestellten Aktivierungsschichten wurden bei 900°C für 5h gesintert. Durch die im Rezipienten nötige Abdichtung der Membran mittels Goldringen, wird die Aktivierungsschicht einer Temperatur von gut 1000°C ausgesetzt. Auch durch den Untersuchungszeitraum von ca. 200h bei einer Temperatur von 900°C kann es zu Änderungen in der Mikrostruktur kommen. Hierbei kommt es zu Sintereffekten und somit zu einer Verringerung der Oberfläche. Während der Permeationsmessung ist die Aktivierungsschicht verhältnismäßig kleinen Sauerstoffpartialdruckgradienten ausgesetzt. Eine Beeinflussung der Aktivierungsschicht durch den Sauerstoffpartialdruck (0,21-1 bar) ist nicht zu erwarten. In Abb. 3.44 ist die Aktivierungsschicht vor einer Permeationsmessung (oben) und nach einer Permeationsmessung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es zu einer deutlichen Verdichtung der Schicht kommt. Hierdurch nimmt die geometrische Oberfläche für die Aktivierung stark ab. Gleichzeitig versintert die Aktivierungsschicht auf der Membranoberfläche und vergrößert damit die Membrandicke geringfügig.

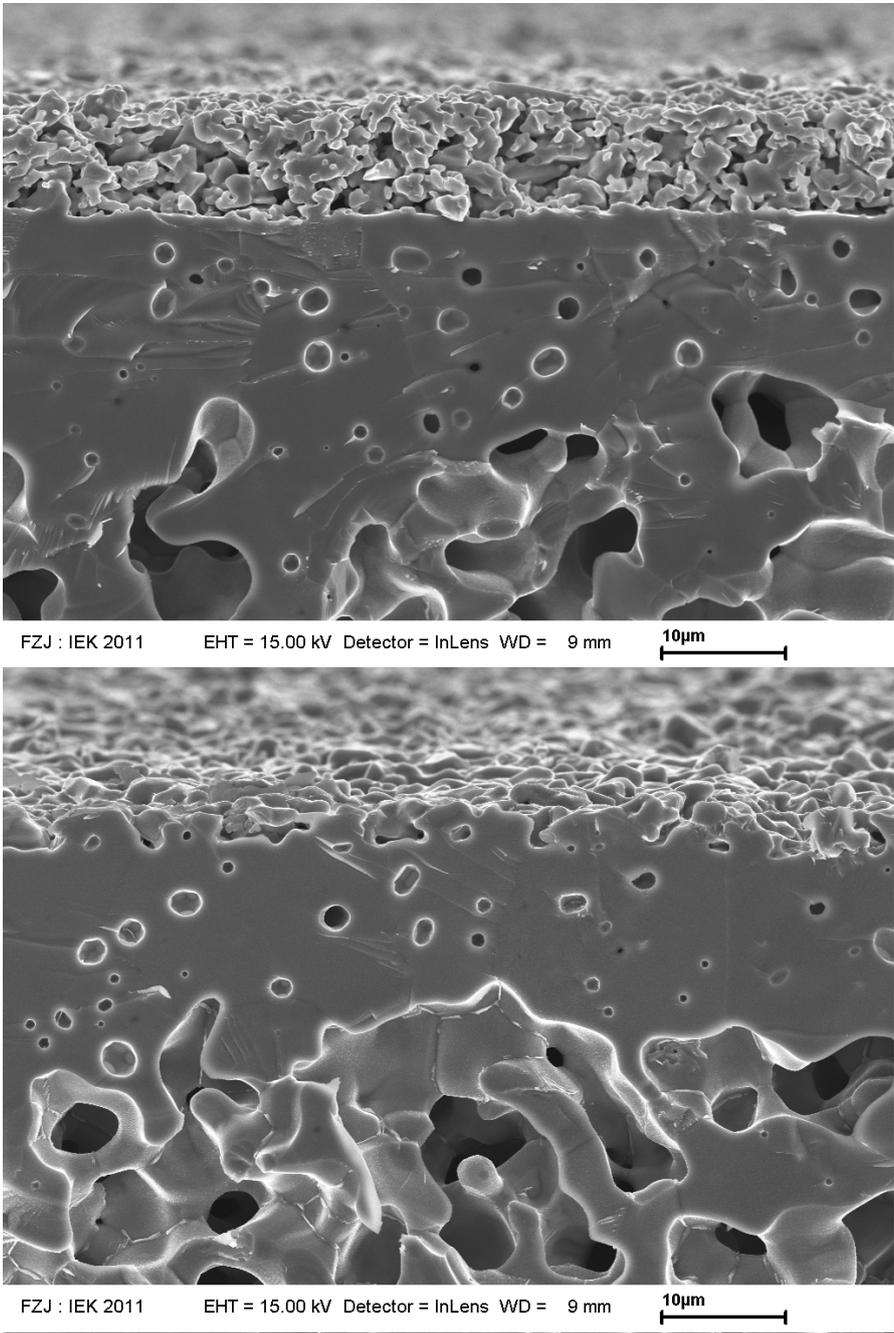


Abb. 3.44 REM Aufnahme der Membranbruchflächen mit Aktivierungsschicht vor (oben) und nach (unten) der Permeationsmessung.

Trotz der Verdichtung der Aktivierungsschicht ist die geometrische Oberfläche offensichtlich ausreichend hoch, um die Permeationsrate zu erhöhen. Eine vollständige Aufhebung der Limitierung durch Oberflächenaustauschvorgänge ist jedoch nicht gegeben (Vergleich Abb. 3.42).

Ob sich die Aktivierungsschicht während des Abdichtvorgangs oder erst während der Permeationsmessung verändert, wurde durch eine Auslagerung der Proben mit Aktivierungsschicht geklärt. Eine Veränderung während der Permeationsmessung führt zu einem nicht stationären Zustand. Hierbei würde sich der Einfluss der Oberflächentransportvorgänge über die Messdauer ändern, was eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge hätte. Bei Verdichtung der Aktivierungsschicht während des Dichtvorgangs im Rezipienten stellt sich ein stationärer Zustand ein, da die Oberfläche während der Messdauer konstant bleibt.

Die Bewertung der Mikrogefüge erfolgte an Querschliffen der ausgelagerten Proben. Hierbei zeigten Proben, die bei 1000°C für 5h ausgelagert wurden (Abb. 3.45) eine deutliche Verringerung der geometrischen Oberfläche. Durch eine zusätzliche Auslagerung der Proben im Anschluss bei 900°C für ca. 160 Stunden, konnte keine weitere Veränderung der Aktivierungsschicht festgestellt werden (Abb. 3.46).

Somit ist die Abdichtung Ursache für die Abnahme der geometrischen Oberfläche der Aktivierungsschicht. Während der Permeationsmessung ist daher die Schicht stabil.

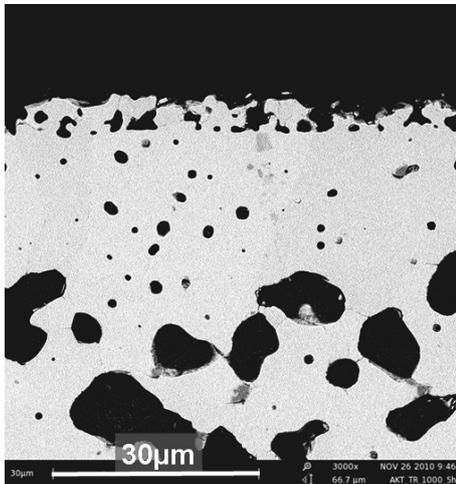


Abb. 3.45 REM Aufnahme eines Querschliffs einer Aktivierungsschicht nach Auslagerung bei 1000°C für 5h.

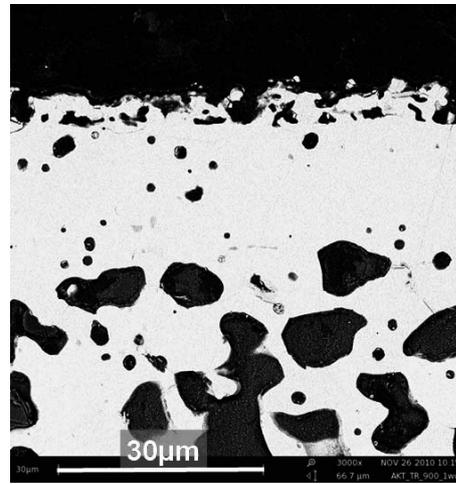


Abb. 3.46 REM Aufnahme eines Querschliffs einer Aktivierungsschicht nach Auslagerung bei 1000°C für 5h und anschließend 900°C für 1 Woche.

Hieraus ergeben sich weitere Anforderungen an die Aktivierungsschicht. Gerade im Hinblick auf die Fügung (z.B. Herstellung von Modulen) müssen Aktivierungsschichten ausreichend stabil gegenüber thermischen Einflüssen sein. Weiterhin müssen Aktivierungsschichten auch bei Langzeitanwendungen bei Betriebstemperaturen ihre Struktur beibehalten. Wichtiger Punkt für Herstellung und Auslegung solcher offenporösen Aktivierungsschichten ist ein geeignetes Verfahren zur Charakterisierung der Mikrostruktur. Hierfür eignen sich tomographische Verfahren zur Ermittlung der tatsächlichen, geometrischen Oberfläche und der Bewertung der Porenstrukturen.

3.5.7 Einfluss der Betriebsart – Vergleich 3-End- & 4-End-Betrieb

Die Bestimmung der Sauerstoffpermeation erfolgt in den vorangegangenen Untersuchungen über das Anströmen der Membran mit einem Feed- und einem Sweep-Gas. Dieses Messverfahren entspricht prinzipiell dem 4-End Betrieb der Membran (Vergleich Kapitel 2.2). Der Sauerstofftransport durch den Träger wird dabei erheblich von den Anströmbedingungen beeinflusst. Zum jetzigen Zeitpunkt existieren jedoch keine Modelle, die den Zusammenhang zwischen Anströmbedingungen und Gastransport innerhalb des Trägers präzise abbilden.

Der Einfluss der Anströmung kann auf der Permeat-Seite durch den 3-End-Betrieb aufgehoben werden. Hierzu wird der permeierte Sauerstoff durch einen Unterdruck von der Permeat-Seite abgeführt. Wird die Membran mit dem Träger auf der Permeat-Seite eingebaut, entsteht beim Abführen des Sauerstoffs durch den Träger ein geringer Druckabfall, der durch Durchströmungsuntersuchungen bei Raumtemperatur abgeschätzt werden kann (Vergleich Kapitel 3.3.2). Gasphasenpolarisationen auf der Permeat-Seite sind aufgrund des geringen Volumenstroms nicht zu erwarten.

Um die Eignung des 3-End-Betriebs zu untersuchen, wurde eine Messung mit einer 20µm Membranschicht mit M20 Träger durchgeführt. Der Träger M20 zeigte im Sweep-Gas Betrieb eine deutliche Limitierung des Sauerstoffflusses (Vergleich Kapitel 3.5.3). Der Messaufbau für den 3-End Betrieb ist in Abb. 2.25 gezeigt und wurde am IEK-2 der FZ-Jülich GmbH durchgeführt.

Der Vergleich der Messung mit Sweep-Gas und der Messung mit Vakuum ist in Abb. 3.47 dargestellt. Durch den 3-End Betrieb können Konzentrationspolarisationen im Träger erfolgreich verringert werden. Die Sauerstoffpermeation im 3-End Betrieb liegt bei 900°C, um 30% höher als im Sweep-Betrieb. Dennoch liegt die Permeation unter den nach Wagner zu erwartenden Werten. Dies liegt voraussichtlich an der Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge, wobei Konzentrationspolarisationen im Feed-Gas nicht ausgeschlossen werden können.

Die höhere Sauerstoffpermeation im 3-End Betrieb wird bei gleichzeitig niedrigeren scheinbaren Triebkräften erzielt. Wird die Sauerstoffpermeation auf die scheinbare Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ normiert, so ergibt sich ein weitaus höherer Anstieg durch Verwendung des Va-

kuum-Betriebs (Abb. 3.48). Ursache für die geringeren Triebkräfte ist die Verminderung von Konzentrationspolarisationen im Träger bei Verwendung eines Vakuums. Hier entspricht der Sauerstoffpartialdruck im Träger weitestgehend dem Sauerstoffpartialdruck im Permeat. Bei Verwendung eines Sweep-Gases dagegen, kommt es zu einem Sauerstoffpartialdruckgradienten und Konzentrationspolarisationen im Träger, der die Triebkraft an der Membranschicht für eine gleiche Permeationsleistung erhöht.

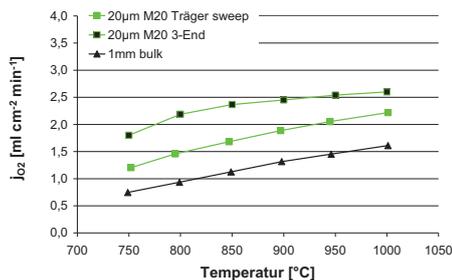


Abb. 3.47 Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur eines Verbundes mit 20µm Membranschicht und M20 Träger im 4-End und 3-End Betrieb.

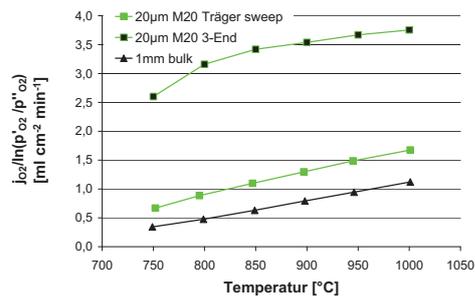


Abb. 3.48 Auf die scheinbare Triebkraft normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur eines Verbundes mit 20µm Membranschicht und M20 Träger im 4-End und 3-End Betrieb.

3.5.8 Schlussfolgerung

Anhand von Untersuchungen zur Sauerstoffpermeation durch Membranverbunde in Abhängigkeit von der Temperatur mit Luft als Feed-Gas konnte keine Abhängigkeit nach Wagner (Gleichung (2.8)) festgestellt werden. Ursache ist eine Überlagerung von verschiedenen limitierenden Faktoren. Limitierungen durch den Träger sowie Limitierungen durch Oberflächen-transportvorgänge konnten nachgewiesen werden. Die Transportlimitierung durch den Träger kann durch die Steigerung der Trägerporosität, sowie die Reduzierung der Trägerdicke erreicht werden. Hierbei zeigt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Sauerstoffpermeation und Trägerporosität. Eine Reduzierung der Trägerdicke führt zu einem Anstieg der Sauerstoffpermeation aufgrund kürzerer Transportwege durch den Träger.

Bei 20µm dicken Membranschichten findet eine vollständige Limitierung durch Oberflächen-transportvorgänge statt. Diese kann durch eine poröse Aktivierungsschicht reduziert werden. Eine vollständige Aufhebung der Limitation wurde nicht erreicht, da die Aktivierungsschicht bei der Abdichtung des Rezipienten bei ca. 1000°C versintert und die aktive Oberfläche abnimmt. Hier ist die Entwicklung von Strukturen mit hoher Oberfläche nötig, die einer thermischen Belastung standhalten.

Neben der Membranmodifizierung zeigt der Vakuum-Betrieb deutliche Vorteile gegenüber dem Sweep-Betrieb der geträgerten Membran. Durch die Verwendung des Trägers auf der Permeat-Seite konnten Limitierungen durch den Träger im Vergleich zum Sweep-Betrieb verringert werden. Dies führt zu einer höheren Sauerstoffpermeation bei gleichzeitig geringeren scheinbaren Triebkräften

Die Mikrostruktur der Träger zeigte nach der Permeationsmessung keine Veränderung der Porosität. An den Dreiphasengrenzen der Träger kommt es zu Ausscheidungen, die auf die Bildung der hexagonalen Phase zurückgeführt werden können. Eine Beeinflussung der Sauerstoffpermeation ist aufgrund der kurzen Messdauer nicht zu erwarten. Für die Anwendung bedeutet dies jedoch, dass Temperaturen oberhalb von 800°C für den Membranbetrieb benötigt werden.

Anhand von Querschliffen und Bruchflächen von Membranschichten konnte keine Fremdphase beobachtet werden. Auch Degradation oder Risse waren in den dünnen Membranschichten nicht zu erkennen. Auf der anströmseitigen Oberfläche der Membran konnte ein dünner Partikelfilm identifiziert werden. Hierbei kann es sich um Partikel aus der Messapparatur oder dem Gas handeln. Ein Einfluss dieser Partikel auf die Sauerstoffpermeation kann nicht nachgewiesen werden.

3.6 Transportmodell für geträgerte Membranen

Die Sauerstoffpermeation durch eine geträgerte Membran wird von einer Vielzahl von Effekten beeinflusst. Einige dieser Effekte wirken sich dabei negativ auf die Triebkraft an der Membranschicht aus. Die geträgerte Membran kann in Zonen unterteilt werden, in denen unterschiedliche Transportmechanismen vorliegen. Dieses Zonenmodell ist in Abb. 3.49 für eine dünne Membranschicht mit Träger dargestellt. Jede einzelne dieser Zonen kann für den Transport von Sauerstoff limitierend wirken. Eine Limitierung liegt dann vor, wenn die Triebkraft durch einen Einzeltransportvorgang so verringert wird, dass andere Transportmechanismen vernachlässigbar werden. Die Abfolge der Zonen hängt von den Betriebsbedingungen und der Einbaurichtung der geträgerten Membran ab. In Abb. 3.49 ist die Abfolge der Zonen für den 4-End Betrieb mit dem Einbau der Membranschicht auf der Feed-Seite (links) und dem Einbau des Trägers auf der Feed-Seite (rechts) dargestellt.

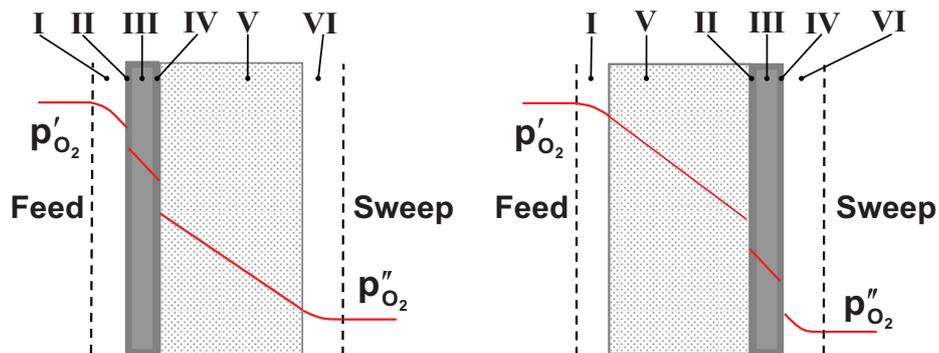


Abb. 3.49 Zonenmodell für geträgerte Membranen im 4-End Betrieb. Der Verlauf des chemischen Potentials ist schematisch dargestellt. Links: Membranschicht feedseitig eingebaut, rechts: Membranschicht sweepseitig eingebaut.

In Zone I und VI können Konzentrationspolarisationen in den entsprechenden Gasräumen auftreten. Wie in Kapitel 2.3.4 erläutert, treten diese Effekte bei einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr, bzw. Sauerstoffabfuhr zum Membranverbund auf. Auch ungünstige Anströmungsbedingungen führen zu Unterschieden in der Sauerstoffpermeation. Konzentrationspolarisationen in der Gasphase führen dabei zu einem unerwünschten Sauerstoffpartialdruckgradienten zwischen Gasraum und Membranverbund. Auch entlang der Überströmungslänge kann es zu Sauerstoffpartialdruckgradienten im Gasraum aufgrund von Verarmung (Feed-Seite), bzw. Anreicherung (Sweep-Seite) von Sauerstoff kommen.

Zone II und IV stellen die Grenzfläche zwischen Gasphase und Membranschicht dar. An diesen Grenzflächen laufen die, in Kapitel 2.3.2 beschriebenen, Oberflächenaustauschreaktionen ab. Oberflächenaustauschreaktionen werden dann zunehmend limitierend, wenn der

Sauerstoffionentransport durch die Membranschicht schneller abläuft als der Sauerstoffein- und Ausbau. Die Sauerstofflückenstellen im Material werden nicht schnell genug besetzt, so dass das chemische Potenzial nicht ausgeschöpft werden kann.

Der Träger wird durch Zone V dargestellt. Der Einfluss des Trägers ist, wie in den Kapiteln 3.5.3 und 3.5.7 aufgezeigt, von der Betriebsart und der Mikrostruktur abhängig. So kann es während des Betriebs im Träger zu Konzentrationspolarisationen kommen. Bei Einbau des Trägers auf der Feed-Seite und Anströmung mit einem Gasgemisch kann nur Sauerstoff die Membran passieren. Bei einem unzureichenden Gasaustausch im Träger reichern sich die restlichen Gaskomponenten an. Es kommt dann zu einem Sauerstoffpartialdruckabfall vom Feed-Gas hin zur Membranoberfläche. Bei Einbau des Trägers auf der Sweep-Seite führt ein unzureichender Sauerstoffabtransport zu Konzentrationspolarisationen und zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck an der Membran als im Sweep-Gas (z.B. Rauchgas). Alternativ kann die Membran im 3-End Verfahren betrieben werden. Hierbei wird auf der Permeat-Seite der Sauerstoff durch einen Unterdruck abgeführt. Hierbei können Konzentrationspolarisationen verringert werden, wodurch sich ein geringerer Sauerstoffpartialdruckgradient über den Träger als im Sweep-Betrieb ergibt. Der dabei entstehende Partialdruckanstieg hin zur Membranoberfläche entspricht dabei lediglich dem Strömungsverlust durch den Träger, der im Weiteren von der Trägermikrostruktur abhängig ist.

Zone III repräsentiert die Membranschicht, in der der Sauerstofftransport durch die Wagner Gleichung (Gleichung (2.8)) beschrieben werden kann.

Aufgrund der Kopplung aller aufgezählten Effekte ist die Annahme, dass die Triebkraft durch die Membran dem Partialdruckverhältnis von Sweep- zu Feed-Seite entspricht, falsch. Vielmehr muss der Gesamttransport durch die Membran als eine Vielzahl hintereinander geschalteter Transportvorgänge betrachtet werden. Diese zeigen nach Abklingen von Einschwingvorgängen stationäres Verhalten. Daher können Einzeltransportvorgänge formelmäßig, oder durch Kennlinien beschrieben werden. Die formelmäßige Beschreibung wird Kapitel 2.3 entnommen. Die Beschreibung über Kennlinien erfolgt durch Permeationsmessungen unter geeigneten Randbedingungen. Die Einzeltransportvorgänge entsprechen dabei den Zonen des Transportmodells in Abb. 3.49. Die Zusammensetzung des Gesamttransportvorgangs ist in Abb. 3.50 dargestellt. Hierbei führt jeder Transportschritt zu einer Verringerung des chemischen Potenzials. Über die Verknüpfung der Einzeltransportvorgänge kann der Gesamttransport beschrieben werden.

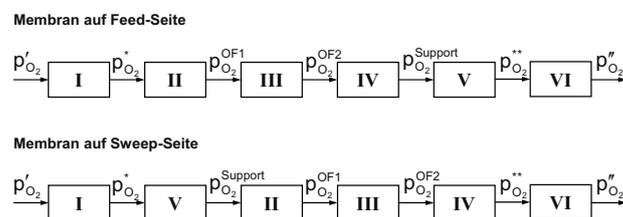


Abb. 3.50 Übertragung des Zonenmodells in eine Reihenschaltung von Einzeltransportvorgängen, analog zu Abb. 3.49.

Hierbei sind p'_{O_2} und p''_{O_2} die Sauerstoffpartialdrücke im Feed- und Sweep-Gas, $p^*_{O_2}$ und $p^{**}_{O_2}$ sind die Sauerstoffpartialdrücke an der Membran auf der Feed-, bzw. Sweep-Seite vor dem Auftreten von Oberflächentransportvorgängen, $p^{OF1}_{O_2}$ und $p^{OF2}_{O_2}$ sind die Sauerstoffpartialdrücke an der Membranoberfläche auf der Feed-, bzw. Sweep-Seite und $p^{Support}_{O_2}$ ist der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase des Trägers an der Membran.

Die Untersuchungen zur Klärung der einzelnen Transportvorgänge werden im Folgenden beschrieben.

Zone III – Membranschicht

Begonnen wird mit dem Transport durch die Membranschicht. Hierzu soll der Messaufbau definiert werden, dessen Randbedingungen für die Bestimmung eines Transportkoeffizienten geeignet sind. Dieser Transportkoeffizient soll die Sauerstoffpermeation für eine Membranschicht in Abhängigkeit von der Triebkraft beschreiben. Hierzu sind alle weiteren Einzeltransportvorgänge so weit wie möglich zu minimieren oder ganz zu beseitigen.

Um eine Limitierung der Oberflächentransportvorgänge auf beiden Membranseiten zu minimieren wird eine 2,5mm dicke Vollmaterialmembran verwendet. Bei einer Temperatur von 900°C ist der Sauerstofftransport vollständig durch den Transport durch das Kristallgitter limitiert. Oberflächenaustauschreaktionen spielen keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle [SCHL10, ESCO10]. Durch die Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas können darüber hinaus Konzentrationspolarisationen in der Feed-Gasphase vermieden werden. Konzentrationspolarisationen auf der Sweep-Seite kann man nicht ausschließen, sie werden aber auf Grund der relativ geringen Permeationsrate als untergeordnet erachtet. Hierdurch ergibt sich der in Abb. 3.51 dargestellte Verlauf des chemischen Potentials über die Membran mit dem dazugehörigen Schaltbild der Einzeltransportvorgänge.

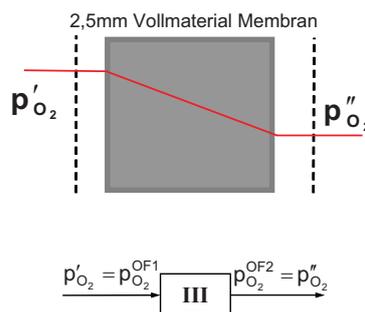


Abb. 3.51 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials (hier als Sauerstoffpartialdruck dargestellt) durch eine 2,5mm Vollmaterial-Membran bei Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas.

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der alleinigen Limitierung durch die Membran, kann ein Transportkoeffizient für die Membranschicht ermittelt werden. Fehler können durch eine Unsicherheit des Messverfahrens sowie eventuell auftretende Konzentrationspolarisationen in der Gasphase zurückzuführen. Der Transport kann entsprechend Gleichung (3.1) beschrieben werden.

$$j_{O_2} = K_{III} \cdot \frac{1}{L_{\text{Membran}}} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{OF1}}{p_{O_2}^{OF2}}\right) \quad (3.1)$$

Der Transportkoeffizient K_{III} entspricht der Geradensteigung der dickennormierten Sauerstoffpermeation über der Triebkraft. Aufgrund der alleinigen Limitierung durch die Membran wird angenommen, dass die tatsächliche Triebkraft $\ln\left(\frac{p_{O_2}^{OF1}}{p_{O_2}^{OF2}}\right)$ der scheinbaren Triebkraft

$$\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right) \text{ entspricht.}$$

Die Sauerstoffpermeation der 2,5mm Membran ist in Abb. 3.52 als dickennormierte Permeation über der Triebkraft aufgetragen. Der Verlauf der gemessenen Sauerstoffpermeation bei Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas stellt eine Ursprungsgerade mit Wagner-Abhängigkeit dar. Aus der Steigung des Permeationsverlaufs ergibt sich für den Transportkoeffizienten der Volumendiffusion K_{III} bei 900°C ein Wert von 0,1135 ml cm⁻¹ min⁻¹.

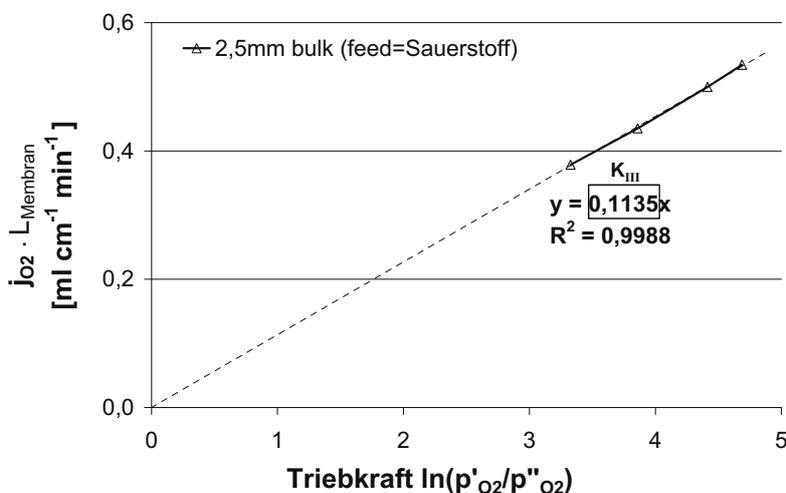


Abb. 3.52 Dickennormierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft für eine 2,5mm dicke Vollmaterialmembran bei 900°C. Feed-Gas: O₂, F_{Feed}=250ml_n/min, Sweep-Gas: Ar, F_{Sweep}=50-300 ml_n/min.

Zone V- poröser Träger

Der Trägereinfluss auf die Sauerstoffpermeation wird im Sweep-Gas Betrieb als molekulare Diffusion entsprechend Gleichung (3.2) angenommen.

$$j_{O_2} = K_V \cdot \Delta p_{O_2, \text{Träger}} \quad (3.2)$$

mit $\Delta p_{O_2, \text{Träger}}$ als Differenz der Sauerstoffpartialdrücke über den Träger und K_V als Transportkoeffizient für die molekulare Diffusion durch den Träger. Entsprechend Gleichung (2.20) ergibt sich für den Transportkoeffizienten K_V eine Abhängigkeit von der Porosität ε , der Tortuosität der Porenkanäle τ , der Temperatur T , der Trägerdicke $L_{\text{Träger}}$ und dem Sauerstoffdiffusionskoeffizienten $D_{O_2, i}$ in der Gaskomponente i .

$$K_V = K_V^* \cdot \frac{\varepsilon}{\tau \cdot L_{\text{Träger}}} = \frac{\varepsilon \cdot D_{O_2, i}}{R \cdot T \cdot \tau \cdot L_{\text{Träger}}} \quad (3.3)$$

Für die experimentelle Bestimmung des Transportkoeffizienten K_V müssen die Parameter Temperatur und Sauerstoffdiffusionskoeffizient konstant gehalten werden. Bei der Verwendung des Trägers auf der Feed-, bzw. Sweep-Seite muss der Sauerstoff durch Stickstoff (Feed-Gas: Luft), bzw. Argon (Sweep-Gas) diffundieren. Der Unterschied des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten bei 900°C ist mit $D_{O_2, N_2} = 0,000223 \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{O_2, Ar} = 0,000219 \text{ m}^2/\text{s}$ für die beiden Gase vernachlässigbar. Zur Bestimmung des Einzeltransportfaktors K_V wurden Permeationsmessungen mit dem Träger auf der Sweep-Seite durchgeführt. Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge und Gasphasenpolarisation auf der Feed-Seite werden durch die Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas minimiert, bzw. ausgeschlossen. Eine Limitierung der Oberflächentransportvorgänge auf der Sweep-Seite wird als untergeordnet angenommen.

Die Untersuchung zum Trägereinfluss wurde an 20µm und 70µm dicken Membranschichten mit R15, M20 und M30 Trägern bei 900°C durchgeführt.

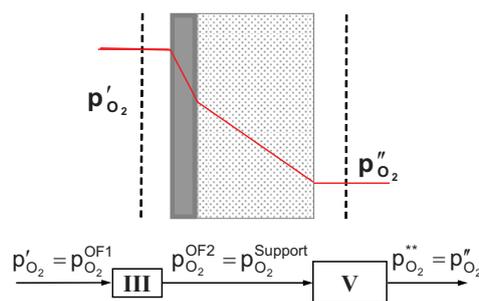


Abb. 3.53 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials Potentials (hier als Sauerstoffpartialdruck dargestellt) durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Sweep-Seite und Sauerstoff als Feed-Gas.

Ergebnisse und Diskussion

Der Träger befindet sich dabei auf der Sweep-Seite. Als Feed-Gas dient Sauerstoff mit 200ml_n/min, die Triebkraft wurde über den Sweep-Durchfluss in den Schritten 50, 100, 200 und 300ml_n/min Argon variiert.

Der Verlauf des chemischen Potentials und das Ersatzschaltbild der Einzeltransportvorgänge ist in Abb. 3.53 dargestellt.

Bei der Beschreibung des Sauerstofftransportes ist die Sauerstoffpartialdruckdifferenz über den Träger unbekannt. Der Sauerstoffpartialdruck zwischen Membranschicht und Träger $p_{O_2}^{Support}$ wird ebenfalls von der Permeationsleistung der Membranschicht beeinflusst. Die Sauerstoffpermeation durch Membran und Träger muss jedoch aufgrund der in Reihe geschalteten Einzeltransportvorgänge gleich sein. Somit ergibt sich für den Einbau des Trägers auf der Sweep-Seite folgender Zusammenhang

$$j_{O_2} = K_{III} \cdot \frac{1}{L_{Membran}} \cdot \ln \left(\frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}^{Support}} \right) = K_V \cdot (p_{O_2}^{Support} - p''_{O_2}) \quad (3.4).$$

Der Sauerstoffpartialdruck zwischen Membran und Träger $p_{O_2}^{Support}$ kann so durch den bekannten Sauerstoffpartialdruck auf der Feed-Seite p'_{O_2} , der gemessenen Sauerstoffpermeation j_{O_2} und dem Transportkoeffizienten K_{III} näherungsweise bestimmt werden. Die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft der Sauerstoffdiffusion durch die Gasphase innerhalb des Trägers ($p_{O_2}^{Support} - p''_{O_2}$) ist in Abb. 3.54 dargestellt.

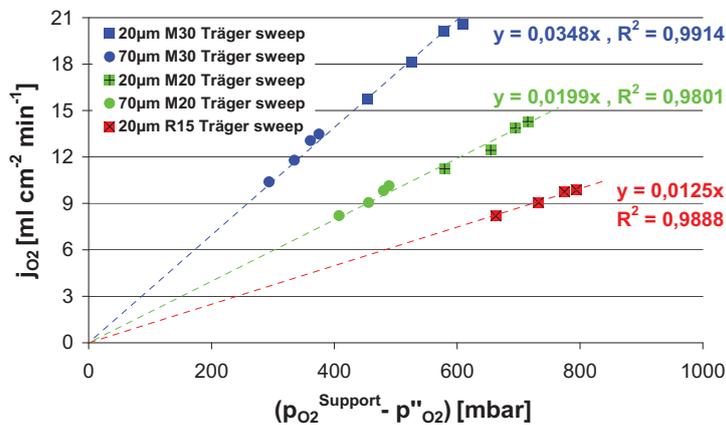


Abb. 3.54 Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz über den Träger bei 900°C. Feed-Gas Sauerstoff, Träger auf der Sweep-Seite, Sweep-Gas Argon mit 50-300ml_n/min.

Der Verlauf der Sauerstoffpermeation zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstofftransport in der Gasphase (Fick'sche Diffusion) und entspricht einer Ursprungsgeraden.

Die Berechnung des Sauerstoffpartialdruckes zwischen Membran und Träger $p_{O_2}^{\text{Support}}$ über Gleichung (3.1) ist hinreichend genau, um den Dickeneinfluss der Membranschicht auf den Sauerstoffpartialdruck zu erfassen. 20 μm und 70 μm Membranschichten liegen daher jeweils auf einer Ursprungsgeraden. Aus der Steigung der Ursprungsgeraden kann für jeden Träger eine Konstante K_V bestimmt werden. Entsprechend Gleichung (3.3) ist diese Konstante von den Mikrostrukturparametern Porosität und Tortuosität der Träger abhängig. Um den Mikrostruktureinfluss abzuschätzen wurde die Konstante K_V^* über der Trägerporosität in Abb. 3.55 aufgetragen. Die Trägerdicke beträgt 0,09 cm, für die Tortuosität wurde ein für poröse Katalysatoren üblicher Wert [KEIL99] von 2,2 verwendet.

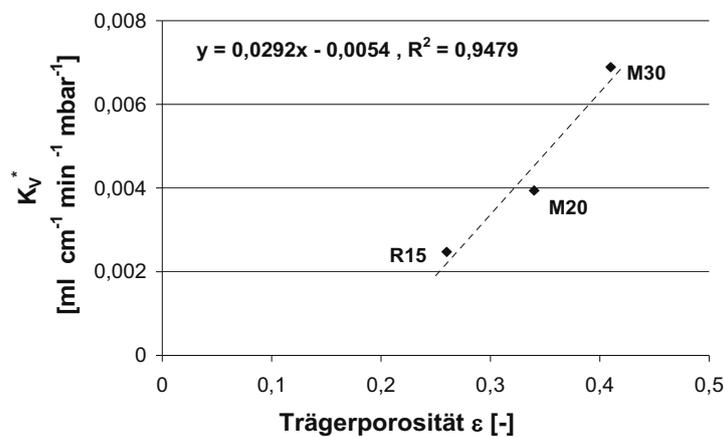


Abb. 3.55 Auftragung der mikrostrukturabhängigen Transportkonstante K_V^* in Abhängigkeit von der Trägerporosität.

Die Abweichung von K_V^* vom linearen Verlauf ist der Unsicherheit der Tortuosität geschuldet. Durch eine höhere Vernetzung der Poren untereinander bei zunehmender Porosität ϵ , nehmen die Porenkanallänge und damit auch die Tortuosität ab. Für die Berechnung von K_V^* wird die in Abb. 3.55 dargestellte Geradengleichung verwendet. Somit ergibt sich für die Berechnung der Sauerstoffpermeation durch den Träger:

$$j_{O_2} = K_V \cdot (p_{O_2}^{\text{Support}} - p_{O_2}^{\text{Träger}}) = \left(\frac{0,0292 \cdot \epsilon - 0,0054}{\tau \cdot L_{\text{Träger}}} \right) \cdot (p_{O_2}^{\text{Support}} - p_{O_2}^{\text{Träger}}) \quad (3.5)$$

Der Transportkoeffizient K_V besitzt die Dimension [$\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$]

Diese Gleichung gilt für die Anströmung des Trägers mit einem Gasgemisch bei 900°C. Eine Konvektionsgasströmung im Träger ist hier vernachlässigt worden.

Eine Modifikation der Ermittlung der Transportkonstante K_V ergibt sich bei Verwendung des Trägers auf der Feed-Seite in Verbindung mit Sauerstoff als Feed-Gas, sowie bei Verwendung des 3-End Betriebs bei gleichzeitigem Einbau des Trägers auf der Permeat-Seite.

Bei der Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas entspricht, im stationären Zustand, der Sauerstoffvolumenstrom durch die Membranschicht dem nachzuführenden Volumenstrom durch den Träger. Da die Trägerdurchströmung als Rohrströmung angenommen werden kann, kommt es zu einem Absolutdruckverlust über die Trägerdicke.

Ebenso verhält sich der Sauerstoffabtransport durch den Träger bei Verwendung eines Unterdrucks auf der Permeat-Seite im 3-End Betrieb. Durch den Unterdruck wird ein konvektiver Volumenstrom durch den Träger erzwungen, der der Sauerstoffpermeation durch die Membranschicht entspricht. Der dabei entstehende Druckverlust bei der Trägerdurchströmung korreliert ebenfalls mit der Sauerstoffpermeation.

Für den Transportkoeffizienten K_V im 3-End Betrieb, bzw. die Trägeranströmung mit reinem Sauerstoff als Feed-Gas ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K_V = K_V^{**} \cdot \frac{1}{L_{\text{Träger}}} \quad (3.6).$$

Der Zusammenhang zwischen Druckverlust im Träger und Volumenstrom des Sauerstoffs kann aus den Durchströmbarkeitsuntersuchungen der Träger mit Stickstoff bei Raumtemperatur in Kapitel 3.3.2 entnommen werden. Der formelmäßige Zusammenhang ergibt sich aus der Geradengleichung der Transportkonstanten K_V^{**} in Abhängigkeit von der Trägerporosität ε , wie sie in Abb. 3.56 dargestellt ist.

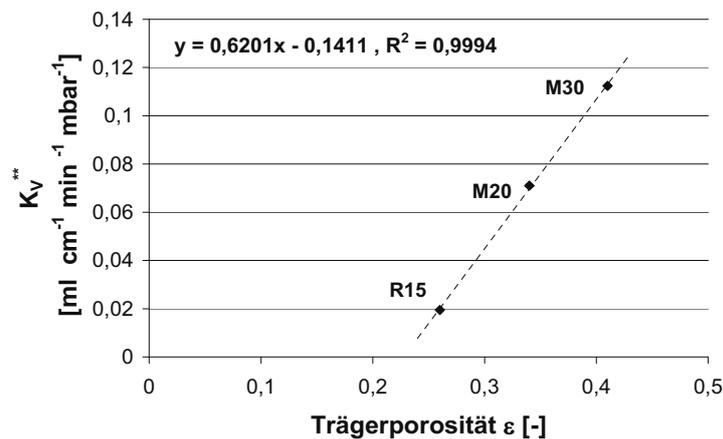


Abb. 3.56 Steigung der Trägerdurchströmbarkeit K_V^{**} (Vergleich Abb. 3.17) in Abhängigkeit von der Porosität bei Verwendung eines Vakuums oder reinem Sauerstoff.

Für die Sauerstoffpermeation j_{O_2} durch den Träger ergibt sich bei Verwendung von reinem Sauerstoff als Feed-Gas und gleichzeitiger Verwendung des Trägers auf der Feed-Seite:

$$j_{O_2} = \frac{K_V^{**}}{L_{\text{Träger}}} \cdot (p'_{O_2} - p_{O_2}^{\text{Support}}) = \left(\frac{0,6201 \cdot \varepsilon - 0,1411}{L_{\text{Träger}}} \right) \cdot (p'_{O_2} - p_{O_2}^{\text{Support}}) \quad (3.7).$$

Für die Sauerstoffpermeation durch den Träger j_{O_2} im 3-End Betrieb mit dem Träger auf der Permeat-Seite kann die Permeation wie folgt berechnet werden:

$$j_{O_2} = \frac{K_V^{**}}{L_{\text{Träger}}} \cdot (p_{O_2}^{\text{Support}} - p''_{O_2}) = \left(\frac{0,6201 \cdot \varepsilon - 0,1411}{L_{\text{Träger}}} \right) \cdot (p_{O_2}^{\text{Support}} - p''_{O_2}) \quad (3.8).$$

Der direkte Nachweis der Gültigkeit dieser Annahmen kann nicht erbracht werden, da in diesen beiden Konfigurationen der Träger keinen limitierenden Effekt zeigt. Alle Untersuchungen weisen entweder eine Limitierung durch die Membranschicht und/oder Oberflächenaustauschvorgänge auf. Diese Betrachtung eignet sich jedoch, um den Sauerstoffpartialdruck am Träger abzuschätzen.

Zone II & IV – Oberflächentransportvorgänge

Zur Bestimmung des Transportkoeffizienten für Oberflächentransportvorgänge müssen Membranschicht- und Trägereinfluss weitestgehend minimiert werden. Durch eine poröse Aktivierungsschicht sollte eine Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge auf einer Seite der Membran minimiert werden, so dass die Oberflächentransportvorgänge auf Sweep- und Feed-Seite isoliert betrachtet werden können. Dieser Ansatz ist aufgrund der Versinterung der porösen Aktivierungsschicht nicht gelungen. Aus diesem Grund wird ein kombinierter Transportkoeffizient K_{II-IV} bestimmt, der die Einzeltransportvorgänge **II**, **III** und **IV** umfasst.

Hierzu muss die Membran hinreichend dünn sein, um somit nicht limitierend auf den Sauerstofftransport zu wirken. Aus diesem Grund wurden für diese Untersuchung Membranen mit einer 20µm Membranschicht auf R15, M20 und M30 Träger verwendet. Zur Minimierung des Trägereinflusses, wird die Membran mit dem Träger auf der Feed-Seite eingebaut und mit Sauerstoff angeströmt. Der Druckverlust über den Träger und somit der Sauerstoffpartialdruck zwischen Träger und Membran $p_{O_2}^{\text{Support}}$ kann mit Hilfe des Transportfalls für die Anströmung mit reinem Sauerstoff aus Gleichung (3.7) ermittelt werden. Zur Variation der Triebkraft wurde der Sweep-Durchfluss in den Schritten 50, 100, 200, 300ml_n/min verändert. Gasphasenpolarisationen werden auf der Sweep-Seite als vernachlässigbar klein angenommen. Der Verlauf des chemischen Potenzials und das zugehörige Ersatzschaltbild für diese Messkonfiguration sind in Abb. 3.57 dargestellt.

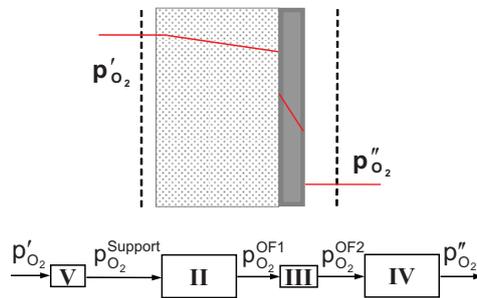


Abb. 3.57 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Feed-Seite und Sauerstoff als Feed-Gas.

Eine Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge ist dann gegeben, wenn es nach Gleichung (2.17) einen linearen Zusammenhang zwischen der Sauerstoffpermeation und der Differenz der Wurzeln des Sauerstoffpartialdrucks zu beiden Seiten der Membran gibt.

Wie in Kapitel 3.5.3 gezeigt, ist die Sauerstoffpermeation proportional zur Trägerporosität. Diese Proportionalität muss auch in der Ermittlung des Transportkoeffizienten K_{II-IV} berücksichtigt werden. Hierzu wird die Sauerstoffpermeation auf die Porosität normiert. Die Auftragung der porositätsnormierten Sauerstoffpermeation über der Triebkraft für Oberflächentransportvorgänge ist in Abb. 3.58 dargestellt. Der Transportkoeffizienten K_{II-IV} entspricht hierbei der Steigung der Ausgleichsgeraden aller Messpunkte.

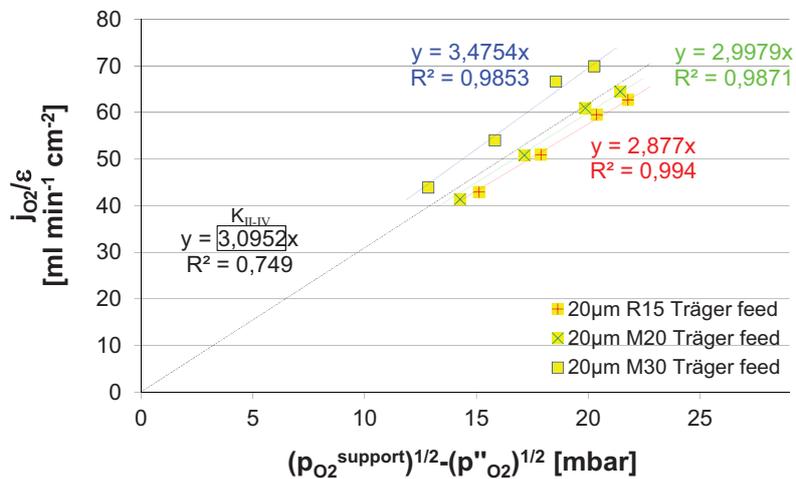


Abb. 3.58 Verlauf der porositätsnormierten Sauerstoffpermeation über der Triebkraft der Oberflächentransportvorgänge bei 900°C. Feed-Gas: Sauerstoff mit 200ml_n/min, Sweep-Gas: Argon 50-300ml_n/min.

Die Sauerstoffpermeation kann unter Kenntnis der Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten der Membran durch den kombinierten Transportkoeffizienten K_{II-IV} wie folgt beschrieben werden:

$$j_{O_2} = K_{II-IV} \cdot \varepsilon \cdot \left(\sqrt{p_{O_2}^{\text{Support}}} - \sqrt{p_{O_2}^r} \right) = 3,0952 \cdot \varepsilon \cdot \left(\sqrt{p_{O_2}^{\text{Support}}} - \sqrt{p_{O_2}^r} \right) \quad (3.9).$$

Der Faktor ε stellt hierbei die Porosität des Trägers und somit die offene Membranfläche dar bei Annahme eines inerten Trägers dar.

Gasphasenpolarisation – Zone I & VI

Gasphasenpolarisationen und Oberflächentransportvorgänge können messtechnisch nicht getrennt aufgelöst werden, da beide Vorgänge im selben Gasraum stattfinden und sich überlagern. Die Reynolds-Zahl kann für die Anströmung abgeschätzt werden, liegt aber mit $Re < 10$ deutlich im laminaren Bereich. Turbulente Strömungen sind daher bei den vorliegenden Anströmungsbedingungen nicht zu erwarten. Vielmehr sind Gradienten der Sauerstoffpermeation in radialer Richtung zu erwarten, da das Feed-, bzw. Sweep-Gas zentral auf die Membran geführt wird. Durch die Verarmung, bzw. Anreicherung mit Sauerstoff entlang des Strömungsweges in radialer Richtung kommt es so zu Konzentrationsunterschieden des Sauerstoffs im Gas, wodurch ein radialer Gradient der Sauerstoffpermeation entsteht. Ein Nachweis dieses Sauerstoffpermeationsgradienten konnte innerhalb dieser Arbeit nicht erbracht werden, da nur die Permeation der Gesamtmembranfläche erfasst werden kann. Erste Ansätze zur Berechnung der Gasphasenpolarisation mittels CFD-Simulation existieren bereits und sollten präzisiert und mit dem vorliegenden Modell verknüpft werden.

Überprüfung des Modells

Zur Überprüfung des Modells wurde ausgehend vom Sauerstoffpartialdruck im Feed-Gas p'_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite p''_{O_2} berechnet und mit den Messwerten verglichen. Für die Überprüfung wurden Membrankonfigurationen und Randbedingungen gewählt, in denen kein Transportvorgang ausgeschlossen werden kann. Die Anströmung erfolgte mit Luft, sowie auch mit Sauerstoff als Feed-Gas. Durch die Anordnung mit der Membranschicht auf der Feed-Seite kann es in allen Zonen der Membran zu Limitierungen kommen. Zur Triebkraftänderung wurde der Sweep-Gas Durchfluss zwischen 50 und 300 ml_r/min variiert.

Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks und das entsprechende Schaltbild sind in Abb. 3.59 gezeigt.

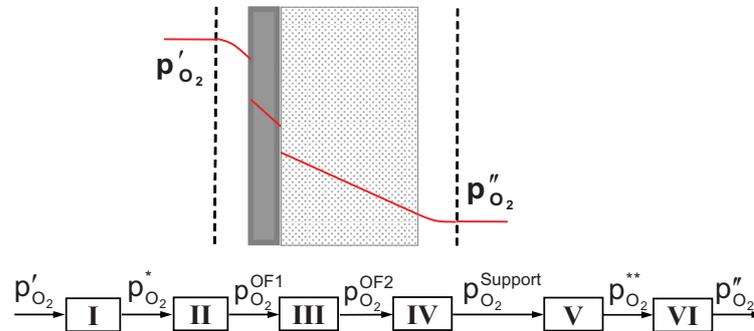


Abb. 3.59 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Sweep-Seite und Luft als Feed-Gas.

Für die Überprüfung wurden Membranen mit 70µm Membranschichtdicke und M20 sowie M30 Träger gewählt. Aufgrund zu erwartender Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge bei einer Membranschichtdicke von 70µm wurde der Sauerstoffpartialdruckabfall über die Membran mit Hilfe des kombinierten Transportkoeffizienten K_{II-IV} berechnet. Als Eingangsgrößen dienen die Sauerstoffpermeation und der Sauerstoffpartialdruck auf der Feed-Seite. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite p''_{O_2} wurde entsprechend Gleichung (3.8) aus dem Transportkoeffizienten K_V , den Mikrostrukturparametern der Träger und dem Sauerstoffpartialdruck zwischen Membran und Träger $p_{O_2}^{Support}$ berechnet.

Der Verlauf des berechneten Sauerstoffpartialdrucks auf der Sweep-Seite ist im Vergleich zum gemessenen Partialdruck über dem Sweep-Durchfluss in Abb. 3.60 aufgetragen. Für die Membran 70µm M30 ergeben sich Abweichungen von ca. 10% zwischen gemessenem und berechnetem p''_{O_2} . Für die Membran 70µm M20 nimmt die Abweichung mit hohen Sweep-Durchflüssen und damit höheren Triebkräften zu. Insgesamt wird durch die Berechnung für beide Membranen eine stärkere Abnahme des p''_{O_2} vorhergesagt als tatsächlich auftritt. Trotz der angenommenen Vereinfachungen bei der Bestimmung der Transportkonstanten, der Vernachlässigung der Gasphasenpolarisation sowie den Unsicherheiten der Messverfahren zur Bestimmung der Mikrostrukturparameter und der Sauerstoffpermeation können mit diesem Modell die Sauerstoffpermeation, bzw. Sauerstoffpartialdrücke in der Membran sinnvoll abgeschätzt werden.

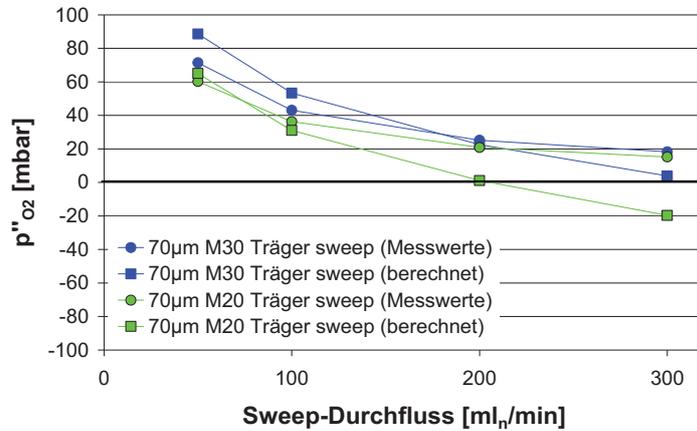


Abb. 3.60 Verlauf des gemessenen und des berechneten Sauerstoffpartialdrucks im Permeat in Abhängigkeit Sweep-Gas Durchfluss. $F_{\text{Feed}}=200\text{ml}_n/\text{min}$ Luft, $F_{\text{Sweep}}=50\text{-}300\text{ml}_n/\text{min}$ Argon.

Der Verlauf von berechnetem und gemessenem Sauerstoffpartialdruck bei Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas ist in Abb. 3.61 dargestellt. Auch hier wird eine Limitation durch Oberflächentransportvorgänge vorausgesetzt.

Hierbei ergeben sich durch das Modell nur geringfügige Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweep-Seite wird jedoch auch hier größer angenommen, als sich tatsächlich einstellt.

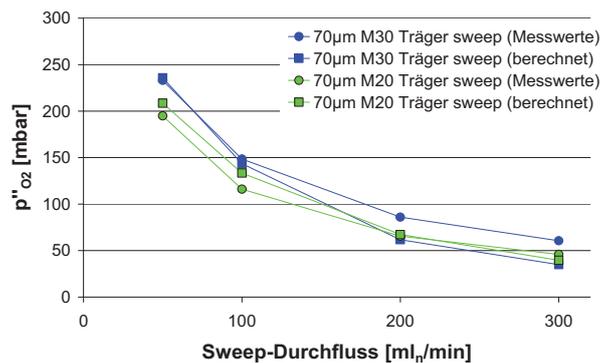


Abb. 3.61 Verlauf des gemessenen und des berechneten Sauerstoffpartialdrucks im Permeat in Abhängigkeit Sweep-Gas Durchfluss. $F_{\text{Feed}}=200\text{ml}_n/\text{min}$ Sauerstoff, $F_{\text{Sweep}}=50\text{-}300\text{ml}_n/\text{min}$ Argon.

3.6.1 Schlussfolgerung

Die Beschreibung des Sauerstofftransports durch Einzeltransportvorgänge entlang der Membran ist gelungen. Durch Verknüpfung der Einzeltransportvorgänge kann der Sauerstoffpartialdruck an jeder Stelle der Membran abgeschätzt werden. Konstanten für die Beschreibung der Einzeltransportvorgänge wurden aus Permeationsmessungen mit geeigneten Randbedingungen ermittelt. Hierbei entsprach der Sauerstofftransport weitestgehend den Transportmechanismen, wie sie in Kapitel 2.3 beschrieben wurden. Für die Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Sweep-Seite mit Hilfe der Transportkoeffizienten und dem Sauerstoffpartialdruck auf der Feed-Seite konnten realistische Werte erzielt werden. Gasphasenpolarisationen lassen sich messtechnisch nicht von Oberflächentransportvorgängen entkoppeln. Hier sind Simulationen und ergänzende Parameterstudien zu einzelnen Transportvorgängen nötig. Des Weiteren sollten die theoretischen Modelle zu den Einzeltransportvorgängen verfeinert und in das Modell implementiert werden. Permeationsmessungen eignen sich in der gezeigten Weise gut, um die Einzelmodelle vergleichend zu bewerten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Dichte, keramische Sauerstofftransportmembranen sind eine viel versprechende Möglichkeit Sauerstoff mit geringerem energetischem Aufwand zu gewinnen, als mit bisherigen Verfahren möglich. Dabei zeigt die Materialklasse der Perowskite eine sehr hohe Sauerstoffleitfähigkeit. Die höchste bisher beschreibbare Sauerstoffleitfähigkeit besitzt das System $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), das in dieser Arbeit verwendet wurde.

Vorbereitend auf die Entwicklung dünner geträgerter Membranen, wurde an 1mm dicken BSCF Vollmaterialmembranen der Einfluss der Mikrostruktur auf die Sauerstoffpermeation untersucht. Dabei sollten mögliche bevorzugte Transportpfade (z.B. entlang der Korngrenzen) identifiziert werden. Hierzu wurde Kornwachstum während des Sinterprozesses gezielt angeregt wodurch eine Variation der mittleren Korngröße von $10\mu\text{m}$ bis $45\mu\text{m}$ erreicht wurde. Innerhalb dieses Korngrößenbereichs konnte kein Einfluss der Korngröße auf die Sauerstoffpermeation festgestellt werden. Eine Erweiterung des Korngrößenbereichs wurde nicht vorgenommen, da die Korngröße bei geträgerten Membranen durch die Membranschichtdicke limitiert wird und die angestrebte Schichtdicke in diesem Bereich lag. Außerdem wurde festgestellt, dass BSCF bei einer Temperatur von ca. 1130°C inkongruent schmilzt. Hierbei kommt es an den Dreiphasengrenzen Korn-Korn-Gas zu Ausscheidungen, die aus Kobalt-Oxid mit geringen Anteilen Barium- und/oder Strontium-Oxid bestehen. Eine Änderung der Zusammensetzung im Vollmaterial konnte bei den gewählten Sinterparametern nicht festgestellt werden. Um einem eventuellen Einfluss der kobaltreichen Ausscheidung an der Membranoberfläche vorzubeugen, wurde für geträgerte Membranen Sintertemperaturen $\leq 1100^\circ\text{C}$ verwendet.

Um dünne Membranen herzustellen, wurden Träger mit unterschiedlicher Porosität und Porengröße entwickelt. Zur Beeinflussung der Porengröße wurden Reis-, Mais- und Kartoffelstärke als Porenbildner verwendet. Die Porosität wurde über die Volumenanteile des Porenbildners variiert. Die Herstellung der Träger erfolgte über Foliengießen, wobei die Träger mit einer Dicke von ca. $0,9\text{mm}$ hergestellt werden konnten. Die Porosität der Träger konnte zwischen 26% und 41%, der mittlere Porenöffnungsradius zwischen $0,88\mu\text{m}$ und $3,95\mu\text{m}$ variiert werden. Die Träger wurden hinsichtlich des Sinterverhaltens, des Mikrogefüges und der Gasdurchströmbarkeit charakterisiert.

Die Herstellung der Membranschicht-Träger Verbünde erfolgte über zwei Herstellungsrouten: den Siebdruck, bzw. den sequenziellen Folienguss. Der Siebdruck erfolgte auf vorgesinterten Trägern um Unterschiede in der Sinterschwindung, und damit einhergehende Aufwölbungen, auszugleichen. Beim sequenziellen Folienguss wird die Membranschicht auf eine glatte Polymerfolie abgegossen. Nach der Trocknung wird der Träger auf die Membranschicht aufgegossen und der Membranverbund co-gesintert. Ein Ausgleich der Sinterschwindung von Membranschicht und Träger ist hier nicht möglich. Die Anpassung der Sinterschwindung erfolgt über die Parameterauswahl der Porenbildnergröße, des Porenbildner-

anteils und der Sinterbedingungen. Durch die Verwendung von Maisstärke als Porenbildner konnten Membranaufwölbungen minimiert werden. Weiterhin führt das Verfahren des sequenziellen Foliengusses durch den defektfreien Abguss der Membranschicht zu deutlich dichteren Schichten. So konnten gasdichte geträgerte Membranen (He-Leckage $<10^{-5}$ [mbar·l·cm⁻²·s⁻¹]) mit tolerierbaren Krümmungen mit 70µm und 20µm Membranschichtdicke und verschiedenen Trägerporositäten hergestellt werden.

Bei Verringerung der Membranschichtdicke werden Oberflächentransportvorgänge für den Sauerstofftransport zunehmend limitierend. Um den ablaufenden Transportvorgängen eine ausreichend hohe Oberfläche bereit zu stellen, wurden poröse Aktivierungsschichten entwickelt. Diese Schichten wurden auf gesinterte Membranen mittels Siebdruck aufgebracht.

Die in dieser Arbeit entwickelten Membranen mit 20µm und 70µm Membranschicht und Träger mit 26% (R15), 34% (M20) und 41% (M30) Porosität wurden hinsichtlich der Sauerstoffpermeation untersucht. Dabei wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Permeationsmessung verwendet. Zum einen wurde die Sauerstoffpermeation bei konstantem Feed ($F_{\text{Feed}}=250\text{ml}_r/\text{min}$) und Sweep-Durchfluss ($F_{\text{Sweep}}=50\text{ml}_r/\text{min}$) durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur zwischen 1000°C und 750°C variiert. Zum anderen wurde die Permeationsmessung bei konstanter Temperatur bei 900°C mit unterschiedlichen Triebkräften durchgeführt. Hierzu wurde mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (0,21 – 1 bar) im Feed-Gas angeströmt. Weiterhin wurde die Triebkraft durch den Sweep-Durchfluss (50 – 300 ml/min) variiert. Die geträgerten Membranen wurden jeweils mit dem Träger auf der Feed- bzw. auf der Sweep-Seite untersucht.

Durch geeignete Randbedingungen in der Permeationsmessung konnten so gezielt einzelne Effekte minimiert werden. Durch die Permeationsmessungen konnten so der Einfluss der Membranschichtdicke, der Trägereinfluss sowie der Einfluss von Oberflächentransportvorgängen nachgewiesen werden. So findet bei einer Membranschichtdicke zwischen 70µm und 20µm in Kombination mit M20 Träger ($\epsilon=34\%$) eine Limitation durch den Träger statt, die durch die Erhöhung der Trägerporosität auf 41% verringert werden kann. Hier findet dann die Limitierung durch Oberflächentransportvorgänge statt, wie im Vergleich zu Vollmaterialmembranen nachgewiesen werden konnte. Durch die Verwendung poröser Oberflächenschichten konnte die Sauerstoffpermeation weiter erhöht werden. Eine komplette Aufhebung der Oberflächenlimitation durch die poröse Schicht gelang nicht. Grund dafür war eine Versinterung der Schicht mit einhergehendem Oberflächenabbau beim Abdichten der Membran bei 1000°C, wie durch Nachuntersuchungen der Membran gezeigt wurde.

Der Einfluss des Trägers ist bei den hier verwendeten Trägertypen linear abhängig von der Trägerporosität. Dies lässt den Schluss zu, dass die Permeation mit der offenen Membranfläche korreliert. Da der Träger ebenfalls mischleitend ist, ist ein Sauerstofftransport durch das Kristallgitter des Trägers nicht auszuschließen. In der Nachuntersuchung zeigten Träger an den Korngrenzen Ausscheidungen, die auf die Bildung einer hexagonalen Phase zurückzuführen sind. Ein Einfluss auf die Sauerstoffpermeation ist nicht zu erwarten, da diese reversibel oberhalb $T=800^\circ\text{C}$ wieder in die ursprüngliche kubische Phase übergeht.

Neben dem Mikrostruktureinfluss wurde der Einfluss der Betriebsart an einer 20µm Membran mit M20 Träger untersucht. Hierzu wurde die Sauerstoffpermeation im so genannten 3-End Betrieb gemessen. Hierbei wird der Sauerstoff auf der Permeatseite anstatt mit einem Sweep-Gas durch einen Unterdruck von 150mbar abgeführt. Im Sweep-Gas Betrieb war die Sauerstoffpermeation durch den porösen Träger limitiert. Durch die Verwendung eines Unterdrucks anstelle eines Sweep-Gases konnte diese Limitation aufgehoben werden, wodurch die Sauerstoffpermeation bei 900°C um 30% gesteigert werden konnte. Es ist anzunehmen, dass nach Aufhebung der Trägerlimitation Oberflächentransportvorgänge limitierend werden. Die für den 3-End Betrieb nötigen scheinbaren Triebkräfte lagen darüber hinaus deutlich niedriger als bei Verwendung eines Sweep-Gases.

Auf Basis dieser Untersuchungen wurde ein erstes Transportmodell entwickelt. Hierbei kann die Membran in Zonen unterteilt werden, in denen die einzelnen Transportvorgänge limitierend auf die Sauerstoffpermeation wirken können. Diese Zonen werden als Reihenschaltung betrachtet und sind über den Sauerstoffpartialdruck an den jeweiligen Grenzflächen verknüpft.

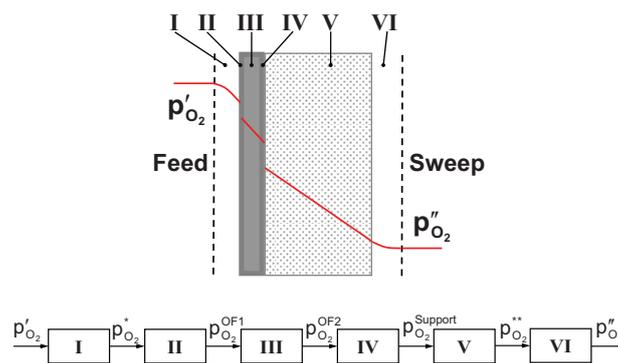


Abb. 4.1 Transportmodell zur Beschreibung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran.

Aus Messungen der Sauerstoffpermeation mit geeigneten Randbedingungen konnten der Membran- und der Trägereinfluss sowie der Einfluss der Oberflächentransportvorgänge isoliert betrachtet werden. Aus dem Verlauf der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft des Einzeltransportvorgangs wurden Transportkoeffizienten für den Sauerstofftransport bestimmt. Dieses Modell wurde anhand zweier Membranen, bei der kein Transportvorgang durch die Messparameter ausgeschlossen werden konnte, überprüft. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks kann mit diesem Modell sinnvoll abgeschätzt werden.

In Abhängigkeit vom limitierenden Transportvorgang können eine weitere Reduzierung der Membrandicke, eine effektive Oberflächenaktivierung sowie die Optimierung des Trägers

konkrete Ansätze für die Weiterentwicklung der geträgerten Membran sein. Wie Nachuntersuchungen zeigten, versintern Aktivierungsschichten aufgrund der hohen Oberfläche. Hier müssen poröse Schichten entwickelt werden, deren Oberfläche langzeitstabil ist und deren Mikrostruktur Temperaturschwankungen über die üblichen Anwendungsbedingungen herausverträgt. Diese Schichten müssen ausreichend dünn sein, um die Sauerstoffpermeation nicht zu behindern aber gleichzeitig eine ausreichend hohe Oberfläche bieten. Weiter sind katalytisch aktive Schichten zu untersuchen und ggf. mit porösen Schichten zu kombinieren.

Da die Sauerstoffpermeation proportional zur Porosität des Trägers steigt, muss die Trägerporosität weiter erhöht werden. Weiterhin führt die Verringerung der Trägerdicke zu einer weiteren Steigerung der Sauerstoffpermeation. Da eine Vergrößerung der Porosität bei gleichzeitiger Verringerung der Trägerdicke zur Verschlechterung der mechanischen Stabilität führt, ist ein gradierter Trägeraufbau anzuraten. Eine Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften des Trägers kann auch bei der Entwicklung eines Moduls erfolgen. Hier können beispielsweise stützende Strukturen auf metallischer Basis (wie z.B. Kanäle in einem planaren Modul) für die nötige mechanische Stabilität bei gleichzeitig guter Gaszu- bzw. -abfuhr sorgen. Um Limitierungen durch Oberflächentransportvorgänge der Membran auf der Trägerseite vorzubeugen, kann der Träger z.B. durch Infiltration ebenfalls katalytisch aktiviert werden.

Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Sauerstoffpermeation der geträgerten Membran stellen die Betriebsbedingungen dar. Hierzu sind weitere Untersuchungen im 3-End Betrieb nötig um das Transportmodell auf diese Betriebsart zu erweitern. Außerdem können in dieser Betriebsart Membranwerkstoffe wie BSCF verwendet werden, die in Rauchgas (Sweep-Gas in der Anwendung Oxyfuel-Kraftwerk) nicht stabil sind, wodurch die Materialauswahl deutlich vereinfacht wird.

Weiterhin müssen die theoretischen Modelle zu den Einzeltransportvorgängen weiter verfeinert werden und in das hier vorgestellte Gesamtmodell implementiert werden. Insbesondere die Vorgänge während des Oberflächenaustauschs sind derzeit noch nicht befriedigend geklärt. Außerdem sollten CFD-Simulationen genutzt werden, um die Konzentrationspolarisation in der Gasphase drei-dimensional zu ermitteln. Die Überprüfung der verfeinerten Modelle kann dann in der hier gezeigten Weise durch Permeationsmessungen erfolgen.

II Formelzeichen und Abkürzungen

a	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	chemische Aktivität
A	m^2	Fläche
c	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration
D	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizienten
d	m	Durchmesser
e'		freies, einfach, geladenes Elektron
F	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	Volumenstrom
h*		Elektronenloch
j	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Fluss / Permeation
k	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Austauschkoeffizient
K		Transportkoeffizient
l	m	Länge
L	m	Membrandicke
M	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molmasse
\dot{N}	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$	Molenstrom
O_x°		Sauerstoffion auf Sauerstoffgitterplatz
p	Pa	Druck
Q	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Leckrate
r	m	Radius
T	K	Temperatur
t	s / -	Zeit / Goldschmidt-Faktor
V	m^3	Volumen
$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$		Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter
x	- / m	Stoffmengenanteil / Ortskoordinate
z		Ladungsanzahl der Defekte

Griechische Buchstaben

δ		Sauerstoffunterstöchiometrie
ε	%	Porosität
ϕ	$\text{J}\cdot\text{C}^{-1}$	elektrisches Potenzial
γ	$^{\circ}$	Kontaktwinkel
η	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität
λ	$\text{m} / -$	mittlere freie Weglänge / Stöchiometriefaktor
μ	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	chemisches Potenzial
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte
σ	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Leitfähigkeit / mechanische Spannung
τ		Tortuosität

Abkürzungen

ASU	Air Separation Unit
BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Usage
CFD	Computational Fluid Dynamics
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
LZA	kryogene Luftzerlegung
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor
OTM	Oxygen Transport Membrane
PSA	Pressure Swing Adsorption

Konstanten

N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante ($N_A=6,0221429\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
R	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
F	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faraday-Konstante ($F=96485,3365 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

III Literaturverzeichnis

- [ACKM03] T.Ackmann, L.G.J.de Haart, W.Lehnert, D.Stolten, Modeling of Mass and Heat Transport in Planar Substrate Type SOFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (6), 2003, A783-A789.
- [ACKM04] T.Ackmann, Mikromodellierung einer keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, 4119, 2004, ISSN 0944-2952.
- [ANDE92] H.U.Anderson, Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other application. *Solid State Ionics*, 52, 1992, S.33-41.
- [ANHE05] M.Anheden, J.Yan, G.de Smedt, Denitrogenation (or Oxyfuel Concepts). *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 60 (3), 2005, S.485-495.
- [ARLT08] W.Arlt: Thermodynamical optimization of solvents for CO₂ absorption. Workshop CO₂-Capture, -Utilisation and -Sequestration, Status and Perspectives. Frankfurt a.M., Germany, Dechema, Januar 2008.
- [ARNO07] M.Arnold, H.Wang, A.Feldhoff, Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0,5}Sr_{0,5})(Co_{0,8}Fe_{0,2})O_{3-δ} membranes. *Journal of Membrane Science*, 293, 2007, S.44-52.
- [ARNO08] M.Arnold, T.M.Gesing, J.Martynczuk, A.Feldhoff, Correlation of the Formation and the Decomposition Process of the BSCF Perovskite at Intermediate Temperatures. *Chemistry of Materials*, 20, 2008, S.5851-5858.
- [ARNO09] M.Arnold, Q.Xu, F.D.Tichelaar, A.Feldhoff, Local Charge Disproportion in a High-Performance Perovskite. *Chemistry of Materials*, 21, 2009, S.635-640.
- [BALA98] U.Balachandran, B.Ma, P.S.Maiya, R.L.Mieville, J.T.Dusek, J.J.Picciolo, J.Guan, S.E.Dorris, M.Liu, Development of mixed-conducting oxides for gas-separation. *Solid State Ionics*, 108, 1998, S.363-370.
- [BAUM10a] S.Baumann, M.Czyperek, P.Zapp, H.Bouwmeester, M.Modigell, K.Ebert, I.Voigt, W.A.Meulenberg, L.Singheiser, D.Stöver, MEM-BRAIN – Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants. 11th International Conference on Inorganic Membranes and 20th annual Meeting of the North American Membrane Society (NAMS/ICIM 2010), 17.-22.07.2010, Washington D.C., USA.
- [BAUM10b] S.Baumann, F.Schulze-Küppers, S.Roitsch, M.Betz, M.Zwick, E.M.Pfaff, W.A.Meulenberg, J.Mayer, D.Stöver, Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF) oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science*, 359, 2010, S.102-109.

- [BAUM11] S.Baumann, J.M.Serra, M.P.Lobera, S.Escolástico, F.Schulze-Küppers, W.A.Meulenber, Ultrahigh Oxygen Permeation Flux Through Supported $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ Membranes. *Journal of Membrane Science*, 377, 2011, S.198-205.
- [BBB07] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesministerium für Bildung und Forschung: Entwicklungsstand und Perspektiven von CCS Technologie in Deutschland (Gemeinsamer Bericht des BMWi, BMU und BMBF für die Bundesregierung). Berlin, 2007.
- [BEGG09] F.Beggel, S.Engels, M.Modigell, N.Nauels, OXYCOAL-AC: Integration of High Temperature Membranes for Air Separation into Oxyfuel Power Plants. 1st Oxyfuel Combustion Conference, 8.-11. September 2009, Cottbus.
- [BETZ10a] M.Betz, Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen. *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Band 61, Jülich, 2010, ISBN: 9783893366187.
- [BETZ10b] M.Betz, F.Schulze-Küppers, S.Baumann, W.A.Meulenber, D.Stöver, Supported oxygen transport membranes for oxyfuel power plants. *Advances in Science and Technology*, 72, 2010, S.93-98.
- [BHAL00] A.S.Bhalla, R.Guo, R. Roy, The Perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4 (1), 2000, S.3-26.
- [BMW05] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie – Referat Kommunikation und Internet: Innovation und neue Energietechnologien – Das 5. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung. Berlin, 2005.
- [BMW07] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit – Referat Kommunikation und Internet, Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen. Berlin, 2007.
- [BOUW07] H.J.M.Bouwmeester, Mixed ionic-electronic conducting membranes for oxygen separation. 9. Jülicher Werkstoffsymposium, Jülich, 2007.
- [BOUW94] H.J.M.Bouwmeester, H.Kruidenhof, A.J.Burggraaf, Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides, *Solid State Ionics*, 72, 1994, S.185-194.
- [BOUW96] H.J.M.Bouwmeester, A.J.Burggraaf, Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation. In: A.J.Burggraaf (Hrsg.), L.Cot (Hrsg.) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, ISBN: 0444818774.
- [BRUN38] S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 1938, S.309-319.
- [BUCH06] E.Bucher, W.Sitte, G.B.Caraman, V.A.Cherepanov, T.V.Aksenova, M.V.Ananyev, Defect equilibria and partial molar properties of $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 177, 2006, S.3109-3115.

-
- [BURG96] A.J.Burggraaf, Transport and separation properties of membranes with gases and vapours. In: A.J.Burggraaf (Hrsg.), L.Cot (Hrsg.) Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, ISBN: 0444818774.
- [CARA03] R.Carapellucci, A.Milazzo, Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Professional Engineering Publishing, 2003, S. 505-517.
- [CARO09] M.F.Carolan, V.E.Stein, P.A.Armstrong, Development of Planar Ceramic Membranes for Tonnage Oxygen Production in Advanced Energy Applications. 10.Jülicher Werkstoffsymposium: Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants, 15-16 Juni 2009, Jülich, 2009.
- [CHAN08] X.Chang, C.Zhang, X.Dong, C.Yang, W.Jin, N.Xu, Experimental and modelling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes. Journal of Membrane Science, 322, 2008, S.429-435.
- [CHER99] V.A.Cherepanov, L.Y.Gavrilova, E.A.Filonova, M.V.Trifonova, V.I.Voronin, Phase equilibria in La-Ba-Co-O system. Material Research Bulletin, 24 (6), 1999, S.983-988.
- [CZYP10] M.Czyperek, P.Zapp, H.J.M.Bouwmeester, M.Modigell, K.Ebert, I.Voigt, W.A.Meulenbergh, L.Singheiser, D.Stöver, Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN. Journal of Membrane Science, 359, 2010, S.149-159.
- [DOU89] S.Dou, C.R.Masson, P.D.Pacey, Introduction Period for Oxygen Permeation through Calcia-Stabilized Zirconia Ceramic. Journal of the American Ceramic Society, 72 (7), 1989, S.1114-1118.
- [DULL79] F.A.L.Dullien, Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure. Second Edition. Academic Press, San Diego, 1991, ISBN: 0122236513.
- [EDWA76] D.K.Edwards, V.E.Denny, A.F.Mills, Transfer Processes. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1976
- [EFIM10] K.Efimov, Q.Xu, A.Feldhoff, Transmission Electron Microscopy Study of Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Perovskite Decomposition at Intermediate Temperature. Chemistry of Materials, 22, 2010, S.5866-5875.
- [EIA10] U.S.Energy Information Administration - U.S. Department of Energy, International Energy Outlook 2010. www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html [Stand: 10.04.2011].
- [ELSH95] J.E.ten Elshof, H.J.M.Bouwmeester, H.Verweij, Oxygen transport through La_{1-x}Sr_xFe_{3-δ} membranes. I. Permeation in air/He gradients. Solid State Ionics, 81, 1995, S.97-109.
-

- [ENGE10] S.Engels, M.Modigell, CFD-based inverse analysis of mass transfer through oxygen transfer membranes 11th International Conference on Inorganic Membranes and 20th annual Meeting of the North American Membrane Society (NAMS/ICIM 2010), 17.-22.07.2010, Washington D.C., 2010.
- [ESCO10] S.Escolástico, M.P. Lobera, S. Baumann, W.A.Meulenber, T. Markus, J.M. Serra, Catalytic surface activation of oxygen transport membranes based on BSFC. 11th International Conference on Inorganic Membranes and 20th annual Meeting of the North American Membrane Society (NAMS/ICIM 2010), 17.-22.07.2010, Washington D.C., 2010.
- [ETCH06] G.Etchegoyen, T.Chartier, P.Del-Gallo, Oxygen permeation in $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ dense membrane: effects of surface microstructure. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 2006, S.597-603.
- [FAVR07] E.Favre: Carbon dioxide recovery from post combustion process: Can gas permeation membranes compete with adsorption? *Journal of Membrane Science*, 294, 2007, S.50-59.
- [FIGU08] J.D.Figueroa, T.Fout, S.Plasynski, H.McIcrid, R.D.Srivastava, Advances in CO_2 capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 2008, S.9-20.
- [GELL92] P.J.Gellings, H.J.M.Bouwmeester, Ion and mixed conducting oxides as catalysts. *Catalysis Today*, 12, 1992, S.1-105.
- [GELL97] P.J.Gellings, H.J.M.Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, ISBN: 0849389569.
- [GERD07] K.Gerdes, D.Luss, Oxygen Flux Increase Trough MIEC Membranes by Enhanced Surface Exchange. *AIChE Journal*, 53, 2007, S.1389-1391.
- [GHAD10] A.Ghadimi, M.A.Alaei, A.Behrouzifar, A.A.Asadi, T.Mohammadi, Oxygen permeation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membrane: Experimental and modelling. *Desalination*, 2010, doi:10.1016/j.desal.201011.022.
- [GOLD26] V.M.Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente–Die Gesetze der Krystallochemie*. Bd.7. Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, 1926.
- [GREG06] E.Gregorová, W.Pabst, I.Bohačenko, Characterisation of different starch types for their application in ceramic processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2006, S.1301-1309.
- [GUPT03] M.Gupta, I.Coyle, K.Thambimuthu, CO_2 Capture Technologies and Opportunities in Canada. 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 18-19 September, Calgary Canada, 2003.
- [HASS04] B.A.van Hasselt, Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes. *Solid State Ionics*, 174, 2004, S.253-260.
- [HAYA99] H.Hayashi, H.Inaba, M.Matsuyama, N.G.Lan, M.Dokiya, H.Tagawa, Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 122, 1999, S.1-15.

-
- [HEYN77] L.Heyne, Electrochemistry of Mixed Ionic-Electronic Conductors. In: S.Geller (Hrsg.) Solid Electrolytes, Springer Verlag, New York, 1977.
- [HSIE96] H.P.Hsieh, Membranes and Membrane Prozesses, in: Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Elsevier Science B.V., New York, Band 3, 1996, S.1-13.
- [IPCC05] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, 2005, ISBN: 0521685516.
- [IPCC08] Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007: Synthesis Report – Summary for Policy Makers, Genf, 2008, ISBN: 9291691224.
- [KEIL99] F.Keil, Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff- Katalyse. Springer-Verlag, Berlin, 1999, ISBN: 3540660674.
- [KILN00] J.A.Kilner, Fast oxygen transport in acceptor doped oxides. Solid State Ionics, 129, 2000, S.13-23.
- [KIM98] S.Kim, Y.L.Yang, A.J.Jacobson, B.Abeles, Diffusion and surface exchange coefficient in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation. Solid State Ionics, 106, 1998, S.189-195.
- [KOF72] P.Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in binary Metal Oxides. Wiley Interscience, Toronto, 1972, ISBN: 0471497762
- [KUSA06] H.Kusaba, Y.Shibata, K.Sasaki, Y.Teraoka, Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide. Solid State Ionics, 177, 2006, S.2249-2253.
- [LEE97] T.H.Lee, Y.L.Yang, A.J.Jacobsen, B.Abeles, M.Zhou, Oxygen permeation in dense $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes: Surface exchange kinetics versus bulk diffusion. Solid State Ionics, 100, 1997, S.77-85.
- [LIN94] Y.Lin, W.Wang. J.Han, Oxygen Permeation through thin Mixed-Conducting Solid Oxide Membranes. AIChE Journal, 40 (5), 1994, S786-798.
- [LIND10] Linde AG, Luftzerlegung. Das Linde-Verfahren. Pullach, 2010.
- [LUEB99] S.Lübke, H.-D.Wiemhöfer, Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. Solid State Ionics, 117, 1999, S.229-243.
- [MCIN06a] S.McIntosh, J.F.Vente, W.G.Hajje, D.H.A.Blank, H.J.M.Bouwmeester, Oxygen Stoichiometry and Chemical Expansion of BaSrCoFeO Measured by in Situ Neutron Diffraction. Chemistry of Materials, 18 (8), 2006, S.2187-2193.
- [MEND01] A.M.M.Medes, C.A.V.Costa, A.E.Rodrigues, Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results Part I: isothermal operation. Separation and Purification Technology 24, 2001, S.173-188.
-

- [MODI07] M.Modigell, OXYCOAL-AC: Oxyfuel power plant concepts for gas separation with oxygen transport membranes. 9.Jülicher Werkstoffsymposium: Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants, 15-19 November 2007, Jülich, 2007.
- [MOEB10] S.A.Möbius, Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse. Dissertation RWTH-Aachen, Aachen, 2010.
- [MORT86] C.Mortimer, Chemie. das Basiswissen der Chemie. 5.Auflage, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1986, ISBN: 3134843056.
- [MÜCK08] R.Mücke, Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxydkeramischen Brennstoffzelle (SOFC). Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 9, Jülich, 2008, ISBN: 9783893365296.
- [MUEL10] D.N.Mueller, R.A.De Souza, T.E.Weirich, D.Roehrens, J.Mayer, M.Martin, A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) ($x=0.1$ and 0.5). Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 2010, S.10320-10328.
- [NAGA07] T.Nagai, W.Ito, T.Sakon, Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in $SrCoO_{3-\delta}$ -based mixed conductors, Solid State Ionics, 177, 2007, S.3433-3444.
- [NAVA97] L.Navarro, F.Marques, J.Frade, n-Type Conductivity in Gadolinia-Doped Ceria. Journal of the Electrochemical Society, 144, 1997, S.267-273.
- [PAND01] P.Pandey, R.S.Chauhan, Membranes for gas separation. Progress in Polymer Science, 26, 2001, S.853-893.
- [PLÖT03] C.Plötz, Sequestrierung von CO_2 – Technologien, Potenziale, Kosten und Umweltwirkungen. Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003 „Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit“. Springer-Verlag Berlin, 2003, ISBN: 3540401601.
- [POUL09] A.Poullikkas, I.Hadjipaschalis, C.Christou: The cost of integration of zero emission power plants – A case study für the island of Cyprus, Energy Policy, 37, 2009, S.669-679.
- [PRIN09] M.Prins, R.van der Ploeg, R.van der Berg, C.Patil: Technology advances in IGCC with CCS. 4th International Conference on Clean Coal Technologies-CCT 2009, London, UK. IEA Clean Coal Centre (Hrsg. Robert M. Davidson), 2009.
- [RUTK11] B.Rutkowski, M.Malzbender, T.Beck, R.W.Steinbrech, L.Singheiser, Creep behaviour of tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ gas separation membranes. Journal of European Ceramic Society, 31, 2011, S.493-499.
- [RWE09] RWE Power Aktiengesellschaft, CO_2 -Wäsche – Modernster Klimaschutz für Kohlekraftwerke. Essen, 2009.
- [SALM07] H.Salmang, H.Scholze, R.Telle (Hrsg.), Keramik, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Ausgabe. Springer-Verlag, Berlin, 2007, ISBN: 3540632735.

- [SCHA10] W.Schafbauer, Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 66, Jülich, 2010, ISBN: 978893366316.
- [SCHL10] D.Schlehuber, Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke. Dissertation RWTH-Aachen, Aachen, 2010.
- [SCHU08] F.Schulze, Einfluss der Pulversynthese auf Mikrostruktur und Sauerstoffpermeabilität von mischleitenden Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Membranen. Diplomarbeit RWTH-Aachen, Aachen, 2008.
- [SHAN76] R.D.Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica Section A, 32 (5), 1976, S.751-767.
- [SHAO00] Z.Shao, W.Yang, Y.Cong, H.Dong, J.Tong, G.Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} oxygen membrane, Journal of Membrane Science, 172, 2000, S.177-188.
- [SHAO01] Z.Shao, G.Xiong, J.Tong, H.Dong, W.Yang, Ba effect in doped Sr(CO_{0,8}Fe_{0,2})O_{3-δ} on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes, Separation and purification Technology, 25, 2001, S.419-429.
- [STER07] N.Stern, The Economics of Climate Change: The Stern Review. Cambridge University Press, Cambridge, 2007, ISBN: 051700809.
- [SUNA08] J.Sunarso, S.Baumann, J.M.Serra, W.A.Meulenber, S.Liu, Y.S.Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. Journal of Membrane Science, 320, 2008, S.13-41.
- [SVAR08] S.Švarcová, K.Wiik, J.Tolchard, H.J.M.Bouwmeester, T.Grande, Structural instability of cubic perovskite Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ}. Solid State Ionics, 178, 2008, S.1787-1791.
- [TERA85] Y.Teraoka, H.Zhang, S.Furukawa, N.Yamazoe, Oxygen permeation through perovskite-type oxides. Chemistry Letters, 14 (11), 1985, S.1743-1746.
- [THUR07] A.Thursfield, I.A.Metcalf, Air separation using a catalytically modified mixed conducting ceramic hollow fibre membrane module. Journal of Membrane Science, 288, 2007, S.175-187.
- [TSUR94] T.Tsuru, S.Hwang, Production of high purity oxygen by continuous membrane column combined with PSA oxygen generator. Industrial & Engineering Chemistry Research, 33 (2), 1994, S.311-316.
- [ULLM00] H.Ullmann, N.Trofimenko, F.Tietz, D.Stöver, A.Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. Solid State Ionics, 138, 2000, S.79-90.

Literaturverzeichnis

- [VASS98] R.Vaßen, D.Stöver, A.Ullrich, M.Bobeth, W.Pompe, Modellierung der Spannungsentwicklung und des Verformungsverhaltens bei Co-Firing von Anode-Elektrolyt-Verbunden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen. In: H.Riedel (Hrsg.), Werkstoffwoche '98, Band VII, Symposium 9 Keramik. Wiley-VCH, Weinheim, 1999, ISBN:3527299440.
- [VDI06] VDI Wärmeatlas, Zehnte, bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag Berlin, 2006, ISBN: 3540255044.
- [WALL07] T.F.Wall, Combustion processes for carbon capture. Proceedings of the Combustion Institute, 31, 2007, S.31-37.
- [WANG05] H.Wang, C.Tablet, A.Feldhoff, J.Caro, Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. Journal of Membrane Science, 262, 2005, S.20-26.
- [WEBB97] P.A.Webb, C.Orr, Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption. In: Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1997, ISBN: 096567830X.
- [WEBE07] A.Weber, Characterization of Mixed Ionic Electronic Conductors. 9.Jülicher Werkstoffsymposium: Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants, 15-19 November 2007, Jülich, 2007.
- [ZWIC08] M.Zwick, E.M.Pfaff, Microstructure Optimization of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite for OTM Reactors. 32nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites, 2008.

IV Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 2.1	Prozessschema Post-Combustion mit CO ₂ Abtrennung.	4
Abb. 2.2	Prozessschema Pre-Combustion mit CO ₂ Abtrennung.	4
Abb. 2.3	Prozessschema Oxyfuel mit CO ₂ Abtrennung.	5
Abb. 2.4	Betriebsart für Sauerstoffabtrennung mittels Membranen. (a) 4-End Betrieb, (b) 3-End Betrieb.	6
Abb. 2.5	Teilschritte des Sauerstofftransports durch eine geträgerte, mischleitende Membran.	8
Abb. 2.6	Sauerstofftransport durch einen Mischleiter.	9
Abb. 2.7	Oberflächenaustauschreaktion auf katalytisch aktiver Oberfläche [KEIL99].	11
Abb. 2.8	Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei Verringerung der Membrandicke L.	12
Abb. 2.9	Verlauf des chemischen Potentials über die Membran bei Einbeziehung der Oberflächenaustauschreaktionen nach [BOUW96].	13
Abb. 2.10	Transportmechanismen der Gaskomponente i eines Gasgemischs im porösen Träger [ACKM04].	15
Abb. 2.11	Sauerstofftransport durch eine asymmetrische Membran mit porösem Träger und Membranschicht nach [CHAN08].	17
Abb. 2.12	Verlauf des chemischen Potentials unter Einbeziehung von Konzentrationspolarisationen in der Gasphase.	18
Abb. 2.13	Perowskitstruktur ABO ₃ .	19
Abb. 2.14	Überlagerung der thermischen und chemischen Dehnung bei Sauerstoffausbau. 21	
Abb. 2.15	Zusammenhang zwischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) (gemittelt über 30-1000°C) und der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} bei 800°C [ULLM00].	21
Abb. 2.16	Routen zur Herstellung asymmetrischer Membranen.	23

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 2.17	Partikelgrößenverteilungen der Porenbildner: granuliert Reiske (Primärpartikelgröße 2-8µm), Maiske (Partikelgröße 2-50µm) und Kartoffelstärke (Partikelgröße 4-100µm)	26
Abb. 2.18	Lichtmikroskopische Aufnahme von Reiske-, Maiske- und Kartoffelstärke (von links nach rechts) [GREG06].	26
Abb. 2.19	Schematischer Ablauf der Schlickerherstellung.	27
Abb. 2.20	Folienguss mit beweglichem Gießschuh.	27
Abb. 2.21	Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens.	28
Abb. 2.22	Foliengegossene BSCF Träger zur vertikalen Vermessung des Sinterverhaltens im Dilatometer.	31
Abb. 2.23	Versuchsaufbau zu Untersuchung der Gasdurchströmbarkeit poröser keramischer Träger.	32
Abb. 2.24	Schematische Anordnungen der asymmetrischen Membran im Rezipienten. Links: Typ 1 mit dem Träger auf der Feed-Seite, rechts: Typ 2 mit der Membranschicht auf der Feed-Seite.	37
Abb. 2.25	Schematische Darstellung der Membran im Rezipienten bei Vakuumbetrieb (3-End Betrieb).	38
Abb. 3.1	Pulvermorphologie des BSCF Pulvers der Fa. Treibacher im Lieferzustand.	39
Abb. 3.2	REM-Materialkontrastaufnahme der Oberfläche einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe mit Ausscheidungen an den Korngrenzen.	39
Abb. 3.3	TEM Aufnahme der a) Korngrenzen einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe, b) Vergrößerung der Kobalt-Oxid Ausscheidung und c) EDX Spektrum der Kobalt-Oxid Ausscheidung.	40
Abb. 3.4	DSC-Messung einer BSCF Pulverprobe. Links: Pulverprobe der Fa. Treibacher.	41
Abb. 3.5	Sinterverhalten eines Presslings aus Treibacher BSCF. Links: lineare Sinterschwindung bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5K/min. Rechts: Sintergeschwindigkeit beim Aufheizen mit 5K/min.	41
Abb. 3.6	Mögliche Transportpfade für Sauerstoff in einer Sauerstofftransportmembran [ZWIC08].	42
Abb. 3.7	Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1000°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=10\mu\text{m}$).	43

Abb. 3.8	Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1120°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=30\mu\text{m}$).	43
Abb. 3.9	Thermisch geätzter Querschliff einer bei 1150°C gesinterten BSCF Probe ($d_{50}=45\mu\text{m}$).	43
Abb. 3.10	Sinterprogramme zur Beeinflussung der Korngröße.	43
Abb. 3.11	Vergleich der Permeationsrate der 1mm Membranen mit verschiedenen mittleren Korngrößen d_{50} . $F_{\text{Feed}}=100 \text{ ml}_n/\text{min}$, $F_{\text{Sweep}}=50 \text{ ml}_n/\text{min}$.	44
Abb. 3.12	Untersuchung zum Sinterverhalten der Träger mit unterschiedlichen Porenbildnertypen und Anteilen. Porenbildner A) Reisstärke, B) Maisstärke, C) Kartoffelstärke.	47
Abb. 3.13	Lineare Sinterschwindung in Abhängigkeit von Porenformertyp und Porenformeranteil nach Sinterung bei 1120°C, 3h, $\pm 2\text{K}/\text{min}$.	48
Abb. 3.14	Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Reisstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.	49
Abb. 3.15	Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Maisstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.	49
Abb. 3.16	Querschliffe der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger mit Kartoffelstärke als Porenbildner, mit steigendem Porenbildneranteil von links nach rechts.	49
Abb. 3.17	Gasdurchströmbarkeit der Träger. A) Porenbildner Reisstärke, B) Maisstärke, C) Kartoffelstärke.	51
Abb. 3.18	Gefüge der gesinterten geträgerten Membranen mit R15 Träger und Siebdruckschicht. Sinterung Links: 1100°C, 3h, rechts: 1100°C, 5h.	52
Abb. 3.19	Sinterverhalten ausgewählter Träger im Vergleich zu einem Pressling. Sinterkurven auf den Beginn der Sinterung bei 900°C normiert.	53
Abb. 3.20	Krümmung der gesinterten Membranschicht-Träger Verbunde (1100°C, 3h). Links: Träger R30+50 μm Membranschicht, rechts: Träger M20+50 μm Membranschicht.	54
Abb. 3.21	REM-Aufnahmen der Querschliffe gesintertter Membranschicht-Träger Verbünde (1100°C, 3h). Links: Träger R30+30 μm Membranschicht, rechts: Träger M20+30 μm Membranschicht.	55

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 3.22	REM Aufnahmen der Membranquerschliffe A) R15 + 20 μ m Schicht, B) M20 + 20 μ m Schicht, C) M30 + 20 μ m Schicht, D) M20 + 70 μ m Schicht, E) M30 + 70 μ m Schicht.	57
Abb. 3.23	REM Aufnahme einer Bruchfläche eines Lufteinschlusses zwischen Membranschicht und Träger nach der Sinterung (1100°C, 3h).	58
Abb. 3.24	Krümmung der Membranverbunde A) R15 + 20 μ m Schicht, B) M20 + 20 μ m Schicht, C) M30 + 20 μ m Schicht, D) M20 + 70 μ m Schicht, E) M30 + 70 μ m Schicht.	59
Abb. 3.25	Auftretende Kräfte und Momente zwischen Träger und Membranschicht nach dem gemeinsamen Sintern (co-firing).	60
Abb. 3.26	BSCF Aktivierungsschicht nach A) 800°C, 5h, B) 850°C, 5h und C) 900°C, 5h Sinterung.	61
Abb. 3.27	REM Aufnahme einer Membranbruchfläche: Träger M30 mit 20 μ m Membranschicht und Aktivierungsschicht.	62
Abb. 3.28	Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20 μ m und 70 μ m Membranschicht. Links Träger M20, rechts Träger M30, jeweils mit dem Träger auf Feed- bzw. Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.	64
Abb. 3.29	REM Aufnahme der 70 μ m Membranbruchflächen nach der Permeationsmessung im Materialkontrast.	65
Abb. 3.30	Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20 μ m Membranschicht und R15, M20 und M30 Träger. Die Permeationsmessung erfolgte mit dem Träger auf der Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.	67
Abb. 3.31	Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20 μ m Membranschicht und R15, M20 und M30 Träger, mit dem Träger auf Feed- bzw. Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft.	68
Abb. 3.32	Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20 μ m Membranschicht und R15 ($\epsilon=26\%$), M20 ($\epsilon=34\%$) und M30 ($\epsilon=41\%$) Träger auf der Feed-Seite in Abhängigkeit vom Sweep-Gas Durchfluss bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C.	69
Abb. 3.33	Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20 μ m Membranschicht normiert auf die Trägerporosität in Abhängigkeit vom Sweep-Durchfluss. Messung erfolgte mit dem Träger auf der Feed-Seite in Abhängigkeit mit Sauerstoff als Feed-Gas bei 900°C.	69

-
- Abb. 3.34 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit 20µm Membranschicht und 0,48mm dickem Träger, sowie 0,85mm dickem M30 Träger auf der Feed-Seite. Feed-Gas: Luft. 70
- Abb. 3.35 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit einer Dicke von 0,87mm und 0,5mm, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 71
- Abb. 3.36 REM Aufnahme der M30 Trägerbruchflächen vor (oben) und nach (unten) der Permeationsmessung im Materialkontrast. 73
- Abb. 3.37 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M30, 70µm M30, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 74
- Abb. 3.38 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M30, 70µm M30, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 75
- Abb. 3.39 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M20, 70µm M20, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 76
- Abb. 3.40 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membranverbunde 20µm M20, 70µm M20, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 76
- Abb. 3.41 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membranverbunde mit und ohne Aktivierungsschicht. Die Messung erfolgte mit dem Träger auf der Feed- und der aktivierten Oberfläche auf der Sweep-Seite. Feed-Gas: Luft. 77
- Abb. 3.42 Vergleich der Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit und ohne Aktivierungsschicht, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite. 78
- Abb. 3.43 Dickennormierte Sauerstoffpermeation der Membran 20µm M30 mit und ohne Aktivierungsschicht, sowie 1mm bulk und 2,5 mm bulk Membran in Abhängigkeit von
-

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

der scheinbaren Triebkraft $\ln(p'_{O_2}/p''_{O_2})$ bei Anströmung mit reinem Sauerstoff bei 900°C. Der Träger befindet sich auf der Feed-Seite.	78
Abb. 3.44 REM Aufnahme der Membranbruchflächen mit Aktivierungsschicht vor (oben) und nach (unten) der Permeationsmessung.	80
Abb. 3.45 REM Aufnahme eines Querschliffs einer Aktivierungsschicht nach Auslagerung bei 1000°C für 5h.	81
Abb. 3.46 REM Aufnahme eines Querschliffs einer Aktivierungsschicht nach Auslagerung bei 1000°C für 5h und anschließend 900°C für 1 Woche.	81
Abb. 3.47 Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur eines Verbundes mit 20µm Membranschicht und M20 Träger im 4-End und 3-End Betrieb.	83
Abb. 3.48 Auf die scheinbare Triebkraft normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur eines Verbundes mit 20µm Membranschicht und M20 Träger im 4-End und 3-End Betrieb.	83
Abb. 3.49 Zonenmodell für geträgerte Membranen im 4-End Betrieb. Der Verlauf des chemischen Potentials ist schematisch dargestellt. Links: Membranschicht feedseitig eingebaut, rechts: Membranschicht sweepseitig eingebaut.	85
Abb. 3.50 Übertragung des Zonenmodells in eine Reihenschaltung von Einzeltransportvorgängen, analog zu Abb. 3.49.	86
Abb. 3.51 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials (hier als Sauerstoffpartialdruck dargestellt) durch eine 2,5mm Vollmaterial-Membran bei Verwendung von Sauerstoff als Feed-Gas.	87
Abb. 3.52 Dickennormierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft für eine 2,5mm dicke Vollmaterialmembran bei 900°C. Feed-Gas: O ₂ , F _{Feed} =250ml _n /min, Sweep-Gas: Ar, F _{Sweep} =50-300 ml _n /min.	88
Abb. 3.53 Schematischer Verlauf des chemischen Potentials Potentials (hier als Sauerstoffpartialdruck dargestellt) durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Sweep-Seite und Sauerstoff als Feed-Gas.	89
Abb. 3.54 Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz über den Träger bei 900°C. Feed-Gas Sauerstoff, Träger auf der Sweep-Seite, Sweep-Gas Argon mit 50-300ml _n /min.	90
Abb. 3.55 Auftragung der mikrostrukturabhängigen Transportkonstante K_V^* in Abhängigkeit von der Trägerporosität.	91
Abb. 3.56 Steigung der Trägerdurchströmbarkeit K_V^{**} (Vergleich Abb. 3.17) in Abhängigkeit von der Porosität bei Verwendung eines Vakuums oder reinem Sauerstoff.	92

Abb. 3.57	Schematischer Verlauf des chemischen Potentials durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Feed-Seite und Sauerstoff als Feed-Gas.	94
Abb. 3.58	Verlauf der porositätsnormierten Sauerstoffpermeation über der Triebkraft der Oberflächentransportvorgänge bei 900°C. Feed-Gas: Sauerstoff mit 200ml _n /min, Sweep-Gas: Argon 50-300ml _n /min.	94
Abb. 3.59	Schematischer Verlauf des chemischen Potentials durch eine geträgerte Membran mit dem Trägereinbau auf der Sweep-Seite und Luft als Feed-Gas.	96
Abb. 3.60	Verlauf des gemessenen und des berechneten Sauerstoffpartialdrucks im Permeat in Abhängigkeit Sweep-Gas Durchfluss. $F_{Feed}=200\text{ml}_n/\text{min}$ <u>Luft</u> , $F_{Sweep}=50-300\text{ml}_n/\text{min}$ Argon.	97
Abb. 3.61	Verlauf des gemessenen und des berechneten Sauerstoffpartialdrucks im Permeat in Abhängigkeit Sweep-Gas Durchfluss. $F_{Feed}=200\text{ml}_n/\text{min}$ <u>Sauerstoff</u> , $F_{Sweep}=50-300\text{ml}_n/\text{min}$ Argon.	97
Abb. 4.1	Transportmodell zur Beschreibung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran.	101

Tab. 2.1	Schlickerzusammensetzungen, beispielhaft für eine Pulvereinwaage von 100g (Zusatzstoffe sind relativ zur Masse des Pulvers angegeben).	26
Tab. 3.1	Mikrostrukturparameter der unterschiedlich gesinterten BSCF Proben.	44
Tab. 3.2	Mikrostrukturparameter der bei 1100°C für 3h gesinterten Träger.	50
Tab. 3.3	He-Leckraten der foliengegossenen Membranverbunde.	58

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen von Forschungsarbeiten, die ich als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt habe.

Mein besonderer Dank gilt daher meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. D. Stöver für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die wertvollen Hinweise, Anregungen und Diskussionen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. V. Scherer möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Koreferats, sowie bei Prof. Dr.-Ing. A. Ostendorf für die Übernahme des Vorsitzes bedanken.

Bei P.-D. Dr. rer. nat. M. Schroeder bedanke ich mich ebenfalls für die Übernahme des Koreferats, sowie die fruchtbaren Diskussionen zu Sauerstoffpermeation und Transportmechanismen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Energie- und Klimaforschung sei an dieser Stelle für die Zusammenarbeit und die kräftige Unterstützung gedankt. Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Stefan Baumann bedanken. Durch seine umfassende Betreuung, die regen Diskussionen und seine kontinuierliche Unterstützung trug er maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei und ist darüber hinaus ein persönlicher Freund geworden. Ebenso möchte ich Dr. W.A. Meulenberg für sein stets offenes Ohr, seine Rückendeckung und Motivation danken.

Ein großes Danke an meine ehemaligen Doktorandenkollegen Dr. Michael Betz und Dr. Wolfgang Schafbauer die den Grundstein für eine erfolgreiche Membranentwicklung gelegt haben und darüber hinaus super Kerle sind. Ich möchte auch meinen zahlreichen Bürokollegen danke sagen, die ich in meiner Zeit am IEK-1 verschlissen habe. Danke also für eine schöne Zeit an die Cosy Crew, an Michael Cyperek, Maria Ivanova, Ana Paula Cysne Barbosa, Hyo-Jeong Moon und Ye Xing. Einen großen Dank auch an den weltbesten Materialographen Mark Kappertz und seinen leiderprobten Bürokollegen Frank Vondahlen für ihre Hilfe, Freundschaft und jede Menge Kaffee, ohne den Wissenschaft nicht möglich ist. Ich danke auch Stefan Heinz für die Unterstützung im Labor und bei den Permeationsmessungen, Andrea Hilgers und Siegfried Schwartz-Lückge für unzählige Pulvercharakterisierungen, Dr. Doris Sebold für die Analysen am REM, Ralf Kauert für die Hilfe beim Foliengießen, Werner Herzhof für die Hilfe beim Siebdruck, Marie-Theres Gerhards für die thermischen Analysen, Dr. Robert Mücke für die äußerst nützlichen technischen Spielereien die eine gute Charakterisierung erst möglich machen, Dr. Frank Tietz für die Hilfe bei allen Fragestellungen zu Problemen der Chemie, Stefan Weitz und auch Marianne Mayer, Marlene Pionke und Vicky Rostin, für die tatkräftige Unterstützung in allen Bereichen der Verwaltung, Dr. Werner Fischer und Mirko Ziegner für die zahlreichen XRD Untersuchungen (auch wenn die meisten Materialien in dieser Arbeit nicht auftauchen), Hiltrud Moitroux für die professionellen Bilder und Volker Bader für die thermische Behandlung meiner Proben. Danke auch an die Kollegen aus der Werkstatt Tobi, Fred und Adam unter Leitung von Gerd Mattonet. Dr. Buchkremer und Prof. Vaßen danke ich für die konstruktiven Diskussionen während der Quartalsvor-

Danksagung

träge und die Unterstützung meiner Arbeit. Danke auch an alle Doktoranden für die angenehme Zusammenarbeit.

Den Projektpartnern aus MEM-BRAIN und MEM-OXYCOAL möchte ich ebenso danken. Die Zusammenarbeit, der Austausch und die Abendveranstaltungen/Summer School haben mir den Einstieg in ein für mich fremdes Thema sehr vereinfacht.

Ich möchte Dr. Karen Otten und auch Prof. H.R. Maier dafür danken, dass ich während des Studiums als studentische Hilfskraft am IKKM arbeiten durfte und so meine Begeisterung für Keramik und die Werkstofftechnik geweckt wurde.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meinen Freundinnen und Freunden, die mir vor, während und hoffentlich noch lange nach meiner Promotion zur Seite standen und stehen werden.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und im Besonderen bei meinen Schwiegereltern. Danke für den Rückhalt und die Hilfe in allen Lebenslagen!

Wie immer kommt das Allerbeste zum Schluss. Der größte Dank gebührt meiner Frau Maria, die mich oft entbehren musste, mir aber trotzdem jederzeit zur Seite stand.

Danke!

Jülich, im Dezember 2011

Falk Schulze-Küppers

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massensbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettlner (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Stategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3
89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7
90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1
91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4
92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1
93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3
94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9
95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7
96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3
97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7

99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages
ISBN: 978-3-89336-693-4

100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**
by F. Han (2011), iv, 131 pages
ISBN: 978-3-89336-694-1

101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-695-8

102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-696-5

103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**
by J. Würdenweber (2011), XIV, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-697-2

104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-698-9

105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten
ISBN: 978-3-89336-705-4

106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages
ISBN: 978-3-89336-708-5

107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO₂-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**
by C. Li (2011), X, 102 pages
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten
ISBN: 978-3-89336-727-6
116. **CITYZEN Climate Impact Studies**
ed. by M. Schultz (2011), 45 pages
ISBN: 978-3-89336-729-0
117. **Software Tools zum interoperablen Austausch und zur Visualisierung von Geodatensätzen über das Internet**
von M. Schultz, M. Decker, S. Lührs (2011), iv, 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-730-6

118. **Optimierung eines Leichtbaudesigns für ein SOFC-Brennstoffzellenstack**
von T. Nguyen-Xuan (2011), III, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-732-0

119. **Institute of Energy and Climate Research IEK-6:
Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010
Material Science for Nuclear Waste Management**
ed. by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (2011), 242 pages
ISBN: 978-3-89336-735-1

120. **Fate of the Antibiotic Sulfadiazine in Yangtze River Sediments: Transformation, Sorption and Transport**
by N. Meng (2011), XII, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-736-8

121. **Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen**
von T. Markus (2011), II, 131 Seiten
ISBN: 978-3-89336-728-3

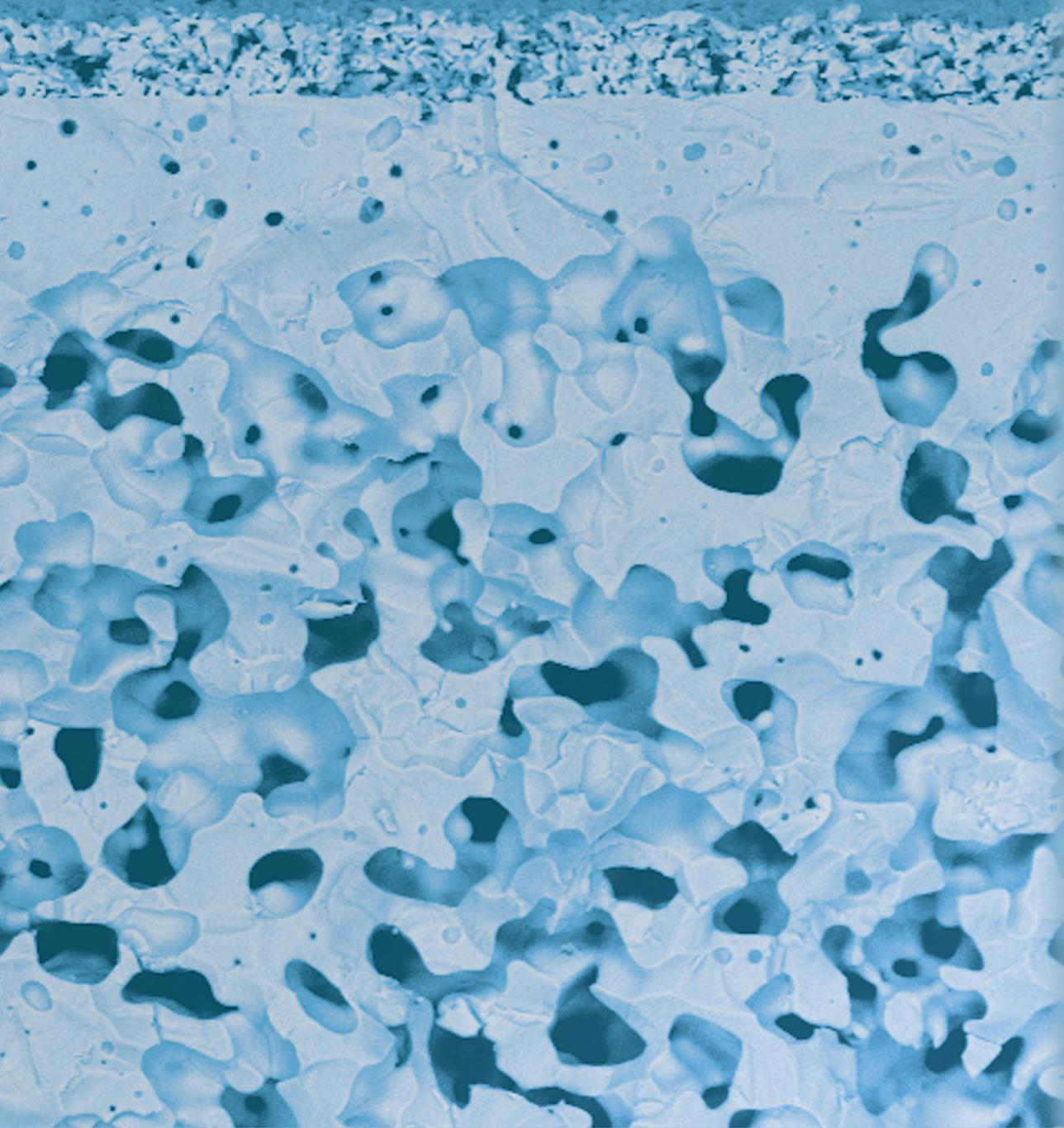
122. **Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO₂-Radikalen in der Troposphäre**
von S. Broch (2011), IV, 160 Seiten
ISBN: 978-3-89336-742-9

123. **Processes in the Yangtze River System - Experiences and Perspectives**
Workshop-Proceedings
ed. by S. Küpper, G. Subklew, R.-D. Wilken (2011), 83 pages
ISBN: 978-3-89336-744-3

124. **Thermo-Mechanical Properties of Mixed Ion-Electron Conducting Membrane Materials**
by B. Huang (2011), 130 pages
ISBN: 978-3-89336-746-7

125. **Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells**
by J. I. Owen (2011), xv, 192 pages
ISBN: 978-3-89336-749-8

126. **Entwicklung geträgerter Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Sauerstoff-Permeationsmembranen**
von F. Schulze-Küppers (2011), ii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-752-8



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 126
ISBN 978-3-89336-752-8

