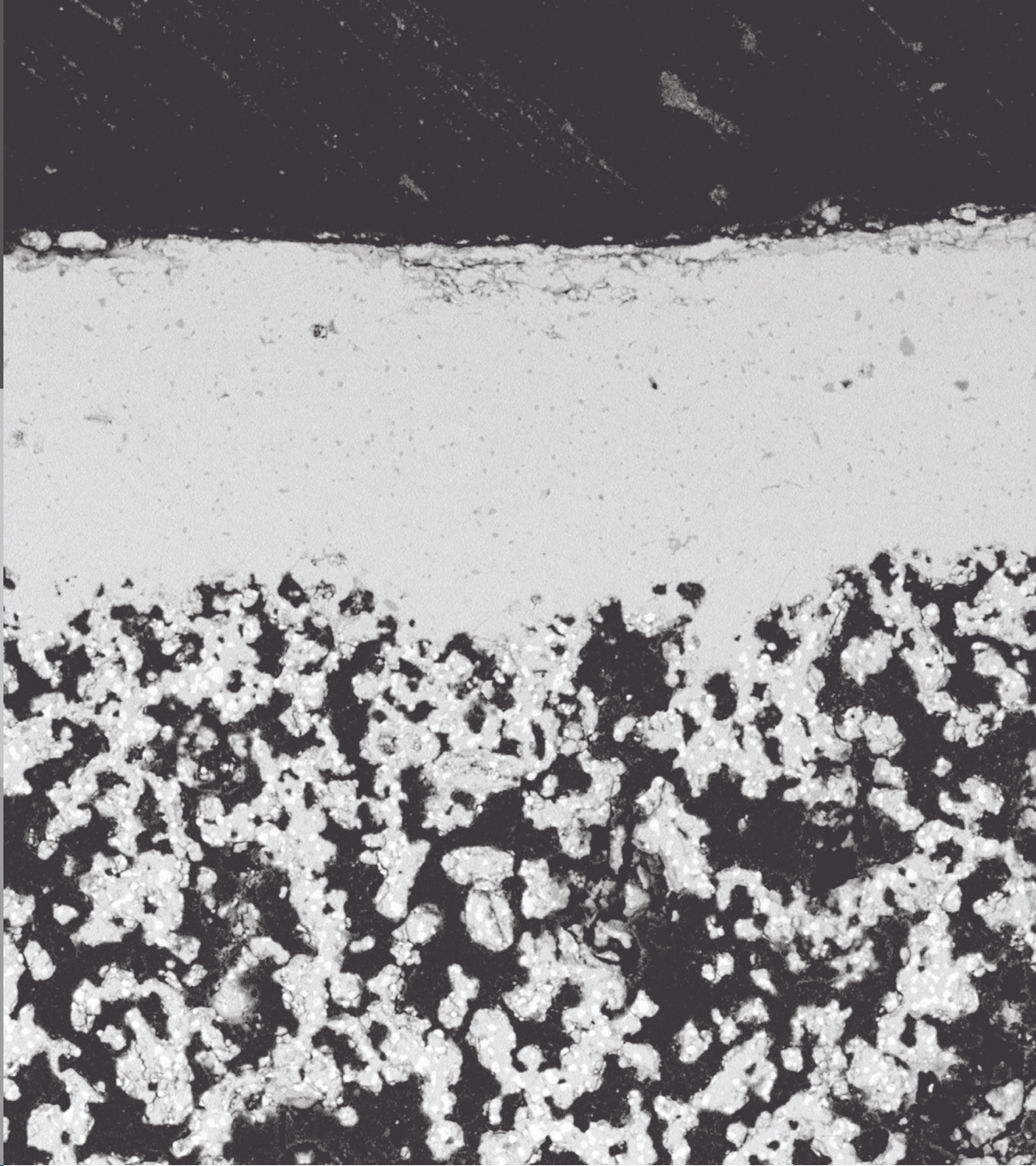




Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen

Michael Betz

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen

Michael Betz

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

Band / Volume 61

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-618-7

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 (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
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 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 61

D 294 (Diss., Bochum Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-618-7

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

In Kohlekraftwerken mit Oxyfuel-Technologie werden fossile Brennstoffe mit reinem Sauerstoff verbrannt, um das entstehende Kohlendioxid im Hinblick auf Transport und Einlagerung in möglichst reiner Form zu erhalten. Um die durch die Bereitstellung der enormen Sauerstoffmengen entstehenden Wirkungsgradverluste zu verringern, stellt der Einsatz perowskitischer Membranen zur Sauerstoffabtrennung einen viel versprechenden Lösungsansatz dar.

In dieser Arbeit wurden neben der Charakterisierung geeigneter Membranwerkstoffe sowohl die Herstellung von Dünnschichtstrukturen auf porösen Substraten realisiert als auch deren Permeationseigenschaften untersucht.

Dazu wurden Materialien aus dem $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -System (A68SFC) analysiert, welche auf dem A-Platz mit Lanthaniden (La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Dy, Er) oder Erdalkalimetallen (Ba, Ca) besetzt sind. Nach einer umfassenden Charakterisierung wurde die Werkstoffauswahl auf Substitutionen mit La, Pr und Nd eingeschränkt. Andere Varianten konnten die Anforderungen an Phasenreinheit, chemische Stabilität oder Ausdehnungsverhalten nicht erfüllen. Die Analysen wurden im Vergleich zum hochpermeablen $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) durchgeführt, welches deutlich höhere Permeationsraten im Vergleich zum A68SFC-System aufweist, jedoch Nachteile in Bezug auf die Stabilität zeigt.

Der Einfluss der Schichtdicke sowie der Sauerstoffpartialdrücke beiderseits der Membran auf die Permeationsraten wird anhand von BSCF-Membranen diskutiert. Diese können nur zum Teil durch die Wagner-Gleichung beschrieben werden, da Veränderungen der Triebkraft durch die Kinetik der Oberflächenreaktionen oder durch Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche nicht erfasst werden.

Poröse Substrate für asymmetrische Membranen wurden mittels Folien gießen und Warmpressen hergestellt und die Funktionsschichten durch Siebdruck aufgebracht. Permeationsmessungen an asymmetrischen BSCF- und La68SFC-Strukturen zeigen eine Steigerung der Permeationsrate im Vergleich zu Bulkmembranen der Dicke $L=1$ mm. Die relativ geringe Erhöhung ist in diesem Fall auf die nicht ausreichende Durchströmbarkeit der Substrate zurückzuführen.

Abstract

In power plants using Oxyfuel technology, fossil fuels are combusted with pure oxygen. This leads to carbon dioxide of high purity, which is necessary for its transport and storage. Oxygen separation by means of perovskitic membranes have great potential to decrease the efficiency losses caused by the allocation of the enormous amounts of oxygen.

The aim of this work is the preparation and characterisation of thin film membranes on porous substrates and the analysis of their oxygen permeation properties.

Therefore the material system $A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (A68SFC) was analysed, where the A-site was substituted with Lanthanides (La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Dy, Er) or alkaline earth metals (Ba, Ca). After an extensive characterisation, the selection was reduced to the substitutions with La, Pr and Nd. Other compounds could not meet the demands with regard to phase purity, chemical stability or extension behaviour. All analyses were conducted in comparison to $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) which is known to exhibit higher permeation rates, but is more sensitive to stability issues.

The dependency of permeation rates on membrane thickness or oxygen partial pressures on both membrane surfaces is discussed by means of permeation measurements conducted on bulk BSCF membranes. These cannot be described completely by the Wagner equation. This is due to changes of the driving force originating from influences of the surface reaction kinetics and concentration polarisation on the membrane surface, which are not considered.

Porous substrates for asymmetric membranes were manufactured by tape casting and warm pressing. The application of the functional layer was performed via screen printing. Permeation measurements show that the asymmetric structures exhibit higher permeation rates in comparison to bulk membranes with $L=1$ mm. The moderate increase can be attributed to the low gas permeability of the substrates used.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	X
Symbole und Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Einsatz von Gastrennmembranen in Kraftwerken zur Kohlendioxidabtrennung	3
2.2 Sauerstofftransport durch mischleitende Membranen	8
2.3 Perowskitische Membranwerkstoffe	14
2.4 Alternative Membranwerkstoffe	21
2.5 Asymmetrische Membranstrukturen	22
3 Experimentelle Durchführung	27
3.1 Pulverherstellung	27
3.2 Substratherstellung	29
3.2.1 Foliengießen	29
3.2.2 CoatMix-Verfahren und Warmpressen	32
3.3 Schichtherstellung mittels Siebdruck	34

3.4	Wärmebehandlung	36
3.5	Charakterisierungsmethoden	38
3.5.1	Chemische Analyse	38
3.5.2	Röntgendiffraktometrie	38
3.5.3	Abbildende Verfahren	39
3.5.4	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	40
3.5.5	Dilatometrie	41
3.5.6	Charakterisierung der Durchströmbarkeit	42
3.5.7	Rheologie	43
3.5.8	Bestimmung der Helium-Leckrate	45
3.5.9	Messung der Permeationsrate	45
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Werkstoffcharakterisierung	51
4.1.1	Chemische Zusammensetzung	52
4.1.2	Kristallstruktur	53
4.1.3	Elektrische Leitfähigkeit	55
4.1.4	Thermisches Dehnungsverhalten	57
4.1.5	Messung der Permeationsrate an Bulkproben	59
4.1.6	Werkstoffgefüge	61
4.1.7	Pulvermorphologie	64
4.1.8	Sinterverhalten	66
4.2	Einflüsse auf die Permeationsrate	68
4.2.1	Einfluss der Membrandicke	68
4.3	Asymmetrische Membranen	76
4.3.1	Substrate	76
4.3.2	Beschichtung	83
4.3.3	Messung der Permeationsrate asymmetrischer Membranstrukturen	88
4.3.4	Anpassung des Substrats	92
5	Zusammenfassung	95
	Literaturverzeichnis	99

Abbildungsverzeichnis

1	Postcombustion-Prozess mit CO ₂ -selektiver Membran.	3
2	Precombustion-Prozess mit H ₂ -selektiver Membran.	4
3	Oxyfuel-Prozess mit Sauerstoffbereitstellung durch eine Membran.	6
4	Sauerstofftransport durch ein Material mit ionischer und elektronischer Leitfähigkeit.	9
5	Perowskitstruktur ABO ₃	14
6	Sauerstoffstöchiometrie für La _{1-x} Sr _x BO _{3-δ} -Verbindungen.	17
7	Brownmillerit-Struktur A ₂ B ₂ O ₅	18
8	Schematische Darstellung von thermischer und chemischer Dehnung beim Sauerstoffausbau von Perowskiten.	18
9	Zusammenhang α und σ_{ion}	20
10	Ruddlesden-Popper-Struktur ($n=1$; auch K ₂ NiF ₄ -Struktur)	22
11	Fluorit-Struktur	22
12	Verfahrensprinzip des Doctor-Blade-Verfahrens zum Foliengießen	32
13	Foliengießbank für große Schlickeransätze.	32
14	Verfahrensprinzip zum CoatMix [®] -Prozess.	33
15	Dreiwalzwerk zur Homogenisierung von Siebdruckpasten.	36
16	Handsiebdrucker mit eingebautem Sieb mit runder Druckschablone.	36
17	Typisches Sinterprogramm für Bulkproben.	37
18	Typisches Entbinderungs- und Vorsinterprogramm für foliengegossene und warmgepresste Substrate.	37
19	Aufbau zur Messung der Durchströmbarkeit.	43
20	Schematische Anordnung der Membran im Quarzglasrezipienten.	47
21	Quarzglasrezipient mit eingebauter Membran.	47
22	Ausbildung der Perowskitstruktur von La68SFC bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen	53
23	Vergleich der Diffraktogramme des A-Platz-Screenings von A68SFC und BSCF	54
24	Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elek} an Luft.	56
25	Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elek} bei $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-3}$ atm.	56
26	Vergleich der Dehnungen ε aus dem A-Platz-Screening	58
27	Vergleich der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α aus dem A-Platz-Screening	59
28	Vergleich der Permeationsrate j der Materialien des A-Platz-Screenings; $L=1$ mm	60
29	REM-Aufnahmen der A68SFC-Materialien	62

Abbildungsverzeichnis

30	Übersicht des untersuchten Bereichs von Nd68SFC.	63
31	Übersicht des untersuchten Bereichs von Sm68SFC.	63
32	BSCF-Pulver von TREIBACHER im Lieferzustand.	65
33	Gemahlenes L58SFC-Pulver aus Sprühtrocknung.	65
34	Gemahlenes La68SFC-Pulver aus Citratkomplexierung.	65
35	Gemahlenes La68SFC-Pulver aus Citratkomplexierung (vergrößert).	65
36	Vergleich der Sinterschwindung von La68SFC, Pr68SFC, Nd68SFC und BSCF.	66
37	Vergleich der Sintergeschwindigkeit von La68SFC, Pr68SFC, Nd68SFC und BSCF.	66
38	Vergleich von BSCF-Proben unterschiedlicher Dicke; Auftragung von j über T und von normiertem j über $(1/L)$	69
39	Verlauf der Permeationsrate j in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$	70
40	Verlauf der Permeationsrate j einer BSCF-Membran mit $L=1,0$ mm in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$ und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$	71
41	Verlauf der Permeationsrate j einer BSCF-Membran mit $L=0,3$ mm in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$ und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$	73
42	Vergleich von J für Membranen der Dicke $L=0,3$ mm und $L=1$ mm.	74
43	BSCH1-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).	77
44	BSCH2-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).	77
45	N ₂ -Durchströmbarkeit der BSCF-Folien.	78
46	Grünfolien LSCH4 und LSCH5 nach der Trocknung – Reverse Curl.	79
47	Grünfolie LSCH6 nach der Trocknung – Krähenfüße.	79
48	Grünfolie LSCH7 nach der Trocknung – Risse senkrecht zur Gießrichtung.	80
49	Gefüge von LSCH7 (Sinterung bei 1200°C/5h).	80
50	LCM2 Einwaage 1,20g, gesintert bei 1200°C/5h.	81
51	LCM2 Einwaage 1,35g, gesintert bei 1200°C/5h.	81
52	LCM3 Einwaage 1,35g, gesintert bei 1200°C/5h.	81
53	LCM3 Einwaage 1,50g, gesintert bei 1200°C/5h.	81
54	N ₂ -Durchströmbarkeit der LCM-Substrate.	82
55	α der LCM-Substrate im Vergleich zu Screeningwerkstoffen.	82
56	Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 1x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).	84
57	Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 4x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).	84
58	Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 7x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).	84
59	Restporosität der Funktionsschicht aus Abb. 58 (gesintert bei 1100°C/5h).	84
60	Viskositätsmessungen an Pasten aus Tab. 6 bei $T=20^\circ\text{C}$	85
61	Pasten P06 (links) und P08 (rechts) aus La68SFC-Pulver einfach mit Siebgewebe der Nassschichtdicke $\text{NSD}=95\text{ }\mu\text{m}$ auf polierten Edelstahlsubstraten aufgedruckt (Lasertopographieaufnahme).	86
62	Krümmung asymmetrischer La68SFC-Membranen	87
63	Asymmetrische La68SFC-Membran (REM-Bild)	88

64	Vergleich der Permeationsrate von BSCF-Proben unterschiedlicher Dicke (inkl. asymm. Membran) – Auftragung von j über T und von normiertem j über $(1/L)$	89
65	Verlauf der Permeationsraten j und der spezifischen Permeationsrate J der asymmetrischen La68SFC-Membran	90
66	Permeationsraten der asymmetrischen La68SFC-Membran (lineare und Arrhenius-Auftragung)	91
67	BSCH4-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).	93
68	BSCH5-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).	93
69	N ₂ -Durchströmbarkeit aller BSCF-Schlicker	94

Tabellenverzeichnis

1	Literaturdaten asymmetrischer Membranstrukturen.	24
2	Arbeitsablauf bei der Schlickeraufbereitung.	31
3	Eingesetzte Komponenten für die Schlickerherstellung	32
4	Inhaltsstoffe der CoatMix-Ansätze	34
5	Verwendete Siebdruckgewebe.	35
6	Zusammensetzungen von Siebdruckpasten.	36
7	Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit benutzte Gase bzw. Gasmi- schungen.	41
8	Verwendete keramische Materialien mit den dazugehörigen Abkürzungen und Herstellverfahren	51
9	Mittels ICP-OES bestimmte Kationenanteile der verwendeten keramischen Materialien.	52
10	Eigenschaften der Foliensubstrate im endgesinterten Zustand (1100°C/5h). . .	76
11	Eigenschaften der CoatMix-Substrate im endgesinterten Zustand	80
12	Inhaltsstoffe und Eigenschaften der BSCF-Schlicker	92

Symbole und Abkürzungen

Griechische Symbole

α	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ	Sauerstoffunterstöchiometrie
ε	Dehnung
η	Dynamische Viskosität
η_k	elektrochemisches Potential eines Ladungsträgers k
Θ	Beugungswinkel der Röntgendiffraktometrie
μ	chemisches Potential
σ_{el}	Elektronenleitfähigkeit
σ_{elek}	elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{elek} = \sigma_{ion} + \sigma_{el}$)
σ_{ion}	Ionenleitfähigkeit
τ	Schubspannung
ϕ	elektrisches Potential

Lateinische Symbole

b	Breite
cPs	Centipoise – 1 P = 0,1 Pa·s = 0,1 N kg m ⁻¹ s ⁻¹
e'	Gitterelektron in Kröger-Vink-Notation
F	Faradaykonstante ($F = 96485$ As/mol)
h	Höhe
h'	Elektronenloch in Kröger-Vink-Notation
j	Permeationsrate
l	Länge
m	Einwaage / Masse
m-%	Massenanteil in %

Symbole und Abkürzungen

ml_n/min	Durchfluss unter Normalbedingungen ($T=0^\circ\text{C}$, $p=1,013\text{ bar}$)
$\dot{N}$	Teilchenstrom
N_A	Avogadrozahl
NSD	Nassschichtdicke
p	Druck
$p'_{\text{O}_2}/p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$	Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite der Membran
$p''_{\text{O}_2}/p(\text{O}_2^{\text{Sweep}})$	Sauerstoffpartialdruck auf der Sweepseite der Membran
$p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})$	Sauerstoffpartialdruck im Retentat
$p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})$	Sauerstoffpartialdruck im Permeat
R	allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
t	Zeit
T	Temperatur
T_G	Glasübergangstemperatur
T_v	Vorsintertemperatur
V	Volumen
$V_o^{\cdot\cdot}$	Sauerstoffleerstelle in Kröger-Vink-Notation
Vol-%	Volumenanteil in %
z	Ladung eines Ladungsträgers

Materialien

CGO	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$
BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
La58SFC	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
A68SFC	$\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
PVB	Polyvinylbutyral
BSCH n	Folie aus BSCF-Schlicker, Ansatz n
LSCH n	Folie aus LSCF/CGO-Schlicker, Ansatz n
LCM n	CoatMix [®] -Ansatz, Ansatz n

1 Einleitung

Die in den letzten Jahrzehnten zu beobachtende Erhöhung der mittleren Erdtemperatur stellt die Menschheit vor große Herausforderungen. Inzwischen herrscht weltweit Konsens, dass dieser Temperaturanstieg zum großen Teil auf den vom Menschen verursachten Ausstoß von Klimagasen wie Kohlendioxid, Methan oder Stickoxiden zurückzuführen ist [Sol07]. Im Kyoto-Protokoll wurden im Jahre 1995 erstmals verbindliche Zielwerte für den Ausstoß anthropogen erzeugter Klimagase festgelegt, um die Temperaturerhöhung und deren globale Folgen abzuschwächen. Großen Anteil am gesamten CO₂-Ausstoß haben Kraftwerke, die fossile Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas verbrennen. Da für die Zukunft von einem steigenden Energiebedarf der Gesellschaft ausgegangen wird, ist die Errichtung neuer Kraftwerke unumgänglich [IEA08]. Aufgrund wirtschaftlicher und politischer Erwägungen werden dabei fossil befeuerte Kraftwerke weiterhin eine wichtige Rolle spielen. Es wird deshalb nach Lösungen für diese CO₂-Punktquellen gesucht, die das Kohlendioxid vom entstehenden Verbrennungsgas in möglichst reiner Form abtrennen, über eine geeignete Infrastruktur transportieren und in unterirdischen Speicherstätten einlagern („Carbon Capture & Storage“).

Neben der Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgas (Post-Combustion) und der Abtrennung nach einer integrierten Vergasung des Brennstoffs (Pre-Combustion) gilt die Oxyfueltechnologie als viel versprechend. Dabei wird der fossile Energieträger nicht mit Luft sondern mit reinem Sauerstoff verbrannt, um den Stickstoffanteil im Rauchgas zu minimieren, der einen geeigneten Transport und die Einlagerung des CO₂ behindert. Bei einer vollständigen Oxidation in der Brennkammer wird der Brennstoff zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt und man erhält nach Kondensation des Wassers reines CO₂. Die Wirkungsgradverluste dieser Technologie entstehen vor allem durch die große Menge an Sauerstoff, die für den Betrieb bereitzustellen ist. Membranverfahren sollen die bei einer Sauerstoffabtrennung aus Luft unvermeidbaren Effizienzverluste im Vergleich zur herkömmlichen kryogenen Luftzerlegung deutlich verringern.

Als Werkstoffe für Sauerstofftrennmembranen werden zur Zeit hauptsächlich keramische Materialien mit elektronischer und ionischer Leitfähigkeit untersucht. Diese sind bei Raumtemperatur gasdicht und erst bei höherer Temperatur wird ein Sauerstofftransport über die Membran durch Diffusion realisiert. Um die Modulklassen möglichst klein zu halten, werden Permeationsraten von ca. 3-10 ml_n/min·cm² gefordert [Bre04]. Neben den Leitfähigkeitseigenschaften des Materials hat die Reduzierung der Membrandicke, die Veränderung der Partialdruckverhältnisse oder die gezielte Beeinflussung von Oberflächenreaktionen großes Potential, die Gesamtpermeationsrate einer Membranstruktur zu erhöhen. Dabei müssen langzeitstabile Werkstoffe gefunden werden, die einen wartungsarmen und wirtschaftlichen Betrieb über mehrere 10.000 Stunden ermöglichen.

Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit sollen Werkstoffe identifiziert werden, die neben einem hohen Sauerstofffluss auch die Herstellung von asymmetrischen Membranstrukturen zulassen und eine ausreichende Stabilität unter Anwendungsbedingungen aufweisen. Asymmetrische Membranen bestehen aus einer dünnen Funktionsschicht und einem porösen Träger, der die mechanische Stabilität der Struktur gewährleistet.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das perowskitische Materialsystem $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ mit verschiedenen Elementen auf dem A-Platz umfassend charakterisiert und dieses mit Resultaten des hochpermeablen Werkstoffs $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ verglichen (Kap. 4.1).

Anhand von Permeationsmessungen werden im Anschluss die Einflüsse der Membrandicke und der Variation der Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten der Membran auf die Permeationsrate j diskutiert (Kap. 4.2).

In Kap. 4.3 wird auf die Herstellung asymmetrischer Membranstrukturen eingegangen. Zunächst wird die Herstellung poröser Substrate durch Foliengießen und Warmpressverfahren für die untersuchten Materialsysteme $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ und $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ vorgestellt. Nach einer Optimierung rheologischer Eigenschaften der Paste wird die Herstellung gasdichter asymmetrischer Membranen mittels Siebdruck beschrieben. Für eine spätere Anwendung besonders interessant ist der Vergleich zwischen den Permeationseigenschaften des Membranverbundes und einer monolithischen Membran.

2 Grundlagen

2.1 Einsatz von Gastrennmembranen in Kraftwerken zur Kohlendioxidabtrennung

Für die Abtrennung des Kohlenstoffdioxids im Kraftwerksprozess können verschiedene Technologien genutzt werden. Einige Verfahren nutzen dazu Membranen, die unterschiedliche Trennaufgaben an verschiedenen Stellen im Kraftwerk erfüllen. Die am intensivsten verfolgten Ansätze für zukünftige Kraftwerke mit „Carbon Capture & Storage“ (CCS) sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Für alle Prozesse gilt die Forderung nach einer möglichst hohen Reinheit des abgetrennten Kohlendioxids, da höhere Anteile an Stickstoff oder Sauerstoff die nötige Energie zur CO_2 -Komprimierung erhöhen. De Visser et al. fordern für den Pipelinetransport eine CO_2 -Konzentration von mehr als 95 Vol-% [DV07].

Postcombustion-Verfahren

Das Postcombustion-Verfahren trennt das Kohlendioxid aus dem Rauchgas ab, welches in konventionellen Kraftwerken nach der Verbrennung entsteht (siehe Abb. 1). Es enthält als Hauptkomponenten N_2 ($\approx 77\%$), CO_2 ($\approx 14\%$), H_2O ($\approx 6\%$) und O_2

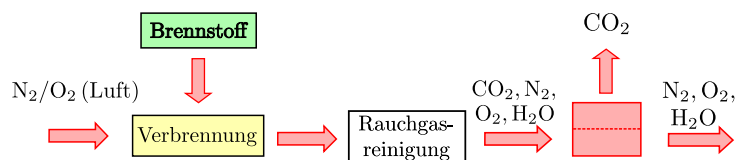


Abb. 1: Postcombustion-Prozess mit CO_2 -selektiver Membran.

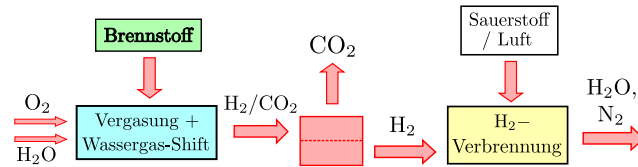


Abb. 2: Precombustion-Prozess mit H_2 -selektiver Membran.

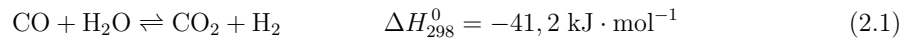
($\approx 3\%$), der aufgrund der überstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda > 1$) im Prozess nicht umgesetzt wird. Membranen filtern CO_2 -selektiv und lassen im Retentat N_2 , O_2 und H_2O zurück. Die Permeation j einer Gasspezies ist abhängig vom Konzentrationsunterschied der Komponenten auf beiden Seiten der Membran. Zur technischen Umsetzung des Verfahrens muss deshalb der relativ niedrige Partialdruck des CO_2 im Rauchgas durch Kompression erhöht werden, wodurch zusätzliche Wirkungsgradverluste entstehen. Für diese Trennaufgabe werden zur Zeit überwiegend Polymermembranen genutzt, ein weiterer Ansatz ist die Trennung durch mikroporöse keramische Membranen, die die Gase aufgrund des unterschiedlichen kinetischen Durchmessers der Moleküle trennen (Molekularsiebe).

Für das Postcombustion-Verfahren ist momentan die membranfreie Technologie der Aminwäsche des Rauchgases am weitesten verbreitet. Dabei werden CO_2 -bindende Chemikalien (z.B. MEA – Monoethylamin) mit dem Rauchgas in Kontakt gebracht, die das vorhandene Kohlendioxid absorbieren. Im weiteren Prozess kann es durch erneute Erwärmung kontrolliert desorbiert und abgetrennt werden. Entwicklungsbedarf besteht weiterhin in der Langlebigkeit der toxischen Substanzen, sowie in der Verringerung der Effizienzverluste, die mit etwa 11,8 %-Punkten bei einem CO_2 -Abtrenngrad von 90% angegeben werden [Arl08]. RWE installierte im Jahr 2009 eine erste Pilotanlage zur CO_2 -Abtrennung auf diesem Weg [RWE09].

Precombustion-Verfahren

Bei diesem Prozess findet die CO_2 -Abtrennung vor der Verbrennung statt (siehe Abb. 2). Zunächst wird der Brennstoff mit Sauerstoff oder Wasserdampf unterstöchiometrisch zu einem wasserstoffreichen Synthesegas (Mischung aus H_2 und CO) umgesetzt (Vergasung). Bei weiterer Zugabe von Wasserdampf und einer Prozessfüh-

nung bei Temperaturen zwischen 400-600°C läuft die folgende exotherme Reaktion ab (Wassergas-Shift-Reaktion):



Der Einsatz von Wasserstoff-selektiven Membranen verringert *in situ* dessen Konzentration im Membranreaktor und verschiebt damit das Gleichgewicht der Reaktion weiter zur Produktseite. Der abgetrennte Wasserstoff wird im Anschluss in eine Wasserstoffturbine überführt und dort mit reinem Sauerstoff oder Luft umgesetzt. Am Ende der Verbrennung entsteht Wasserdampf oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff. Aufgrund des deutlichen Unterschieds der kinetischen Durchmesser von CO_2 und H_2 können mikroporöse Strukturen benutzt werden, die nur das kleinere H_2 -Molekül permeieren lassen. Auf dem Gebiet der anorganischen Materialien zeigen Membranen aus Pd-Legierungen aktuell die höchsten Wasserstoffflüsse, die mehr als 100 $\text{ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ erreichen können [Roa03]. Um die Materialkosten zu senken, müssen jedoch sehr dünne Wandstärken realisiert werden, die zur Zeit keine ausreichende Stabilität im Langzeitbetrieb aufweisen [Mal08].

Es existieren bereits Kraftwerke, die das Precombustion-Prinzip ohne CO_2 -Abscheidung nutzen (IGCC – Integrated Gasification and Combined Cycle). Für einen membranfreien IGCC-Prozess mit CO_2 -Abtrennung ergibt sich nach Prins et al. ein Wirkungsgradverlust von etwa 11 %-Punkten [Pri09]. Berechnungen nach Scherer et al. reduzieren diesen für eine Technologie mit H_2 -selektiver Membran auf etwa 9 %-Punkte [Sch09a]. Weiteres Verbesserungspotential ergibt sich durch die Optimierung der Wasserstoffturbine und eine verbesserte Wärmeintegration der Shift-Reaktion [PTJ07]. RWE plant im Jahre 2015 eine IGCC-Anlage mit CO_2 -Abscheidung und einer Leistung von 450 MW_{th} in Betrieb nehmen [RWE08].

Oxyfuel-Verfahren

Beim Oxyfuelverfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff umgesetzt (siehe Abb. 3). Theoretisch entsteht nach vollständiger Oxidation des Kohlenwasserstoffs ein Gasmisch aus CO_2 und H_2O , dessen Wasserdampfanteil durch Kondensation entfernt werden kann. Das verbleibende CO_2 wird im Anschluss der Sequestrierung

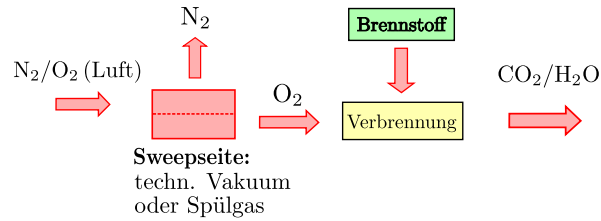


Abb. 3: Oxyfuel-Prozess mit Sauerstoffbereitstellung durch eine Membran.

zugeführt. Durch den Wechsel zu reinem Sauerstoff wird kein Stickstoff in den Prozess eingebracht, der im herkömmlichen Kraftwerksprozess ca. 75 % Anteil am Rauchgas hat.

Um die geforderte Reinheit des CO_2 zu erreichen, muss zunächst Sauerstoff mit einer hohen Reinheit eingesetzt und der Lufteintrag durch Leckage in Rohrleitungen oder Brennkammer weitestgehend reduziert werden. Zusätzlich verbleiben geringe Mengen an Sauerstoff aus der überstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda > 1$) im Abgas, die die Kohlendioxidkonzentration verringern.

Im Vergleich zur Verbrennung mit Luft führt eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff zu deutlich höheren Temperaturen, die die Stabilität herkömmlicher Kraftwerksmaterialien beeinträchtigt. Der Sauerstoff wird deshalb mit rezykliertem CO_2 verdünnt und anschließend in die Brennkammer geleitet. Bei einem Verhältnis $\text{O}_2:\text{CO}_2$ von 30:70 wird ein ähnliches Temperaturprofil wie bei der Verbrennung mit Luft erreicht [Liu05]. Die veränderte Zusammensetzung beeinflusst dabei auch die physikalischen Eigenschaften des Brenngases (z.B. Wärmekapazität und Dichte), die gewisse Anpassungen der Prozessführung erfordern. Durch stets vorhandene Verunreinigungen der eingesetzten Brennstoffe ergeben sich im Rauchgas zusätzlich Anteile an NO_x und SO_2 . Bei einer Verflüssigung von CO_2 werden die genannten Komponenten zum Teil ebenfalls kondensiert und können beim Transport sowie in der Endlagerstätte zu Problemen führen, weshalb deren Konzentration weitestgehend reduziert werden sollte [Kat07].

Einen großen Anteil am Wirkungsgradverlust dieses Prozesses hat die Bereitstellung des Sauerstoffs in ausreichender Menge und Reinheit. Großtechnisch wird dies zur Zeit in kryogenen Luftzerlegungsanlagen (LZA) realisiert. Dazu wird zunächst die Luft ver-

flüssigt und anschließend eine Fraktionierung aufgrund der verschiedenen Siedepunkte der einzelnen Bestandteile erreicht. Für den Gesamtprozess mit LZA wird mit Wirkungsgradverlusten von etwa acht Prozentpunkten gerechnet [Dun07].

Eine weitere Abtrennmöglichkeit bieten oxidkeramische Membranen, die bei vorhandenem Partialdruckgradienten Sauerstoffionen über Oxidgitterplätze transportieren können, für Stickstoff jedoch nicht permeabel sind. Der zugrunde liegende Diffusionsprozess ist thermisch aktiviert, weshalb Membran und die anströmenden Gase auf Temperaturen zwischen 700-900°C erhitzt werden müssen. Durch eine weitgehende Integration des Membranprozesses in das Kraftwerk lässt sich der Wirkungsgradverlust auf Werte von etwa 6 %-Punkte reduzieren [Beg09]. Für die Technologie existieren dabei zwei Varianten. Um den Partialdruckunterschied zu realisieren kann die Sweepseite der Membran mit rezykliertem Rauchgas gespült und so der permeierende Sauerstoff abtransportiert werden. Über die Strömungsgeschwindigkeit kann auf diesem Weg die Sauerstoffkonzentration im Spülgas eingestellt werden, die für die Verbrennung benötigt wird. Die hohe Temperatur des Rauchgases reduziert die benötigte Energie zum Aufheizen der Membran zusätzlich. Probleme ergeben sich aus der mangelnden Stabilität einiger Materialien mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit. Diese bilden bei höheren CO₂- oder SO₂-Partialdrücken deckende Schichten aus, die die Permeationsraten deutlich verringern. Als Lösungsansatz dient ein Konzept, welches das Anlegen eines technischen Vakuums auf der Sweepseite vorsieht, wodurch ein direkter Kontakt mit dem Rauchgas vermieden wird [Meu07]. Der entstehende Sauerstoff wird erst im weiteren Prozess mit dem Rauchgas vermischt. Bei beiden Varianten soll durch die Kompression der Luft auf der Feedseite eine Steigerung der Triebkräfte und damit der Permeationen erreicht werden.

Um die Sauerstoffmengen für den Kraftwerksbetrieb darstellen zu können, ist eine möglichst hohe Packungsdichte in zukünftigen Membranmodulen erforderlich, die entweder tubular oder planar aufgebaut sein können. Ein Vorteil der planaren Systeme sind die kürzeren Transportwege für die Gase, wodurch die Verringerung des Partialdruckunterschieds über die Membrandimensionen reduziert wird. Außerdem lassen sich hier Fertigungstechniken wie Siebdruck oder Foliengießen anwenden, die industriell vielseitig erprobt und bewährt sind. Nachteilig ist die Fügung der Membran im Hochtemperaturbereich. Bei hohen Temperaturen darf das Fügmaterial nicht mit

der Membran reagieren und beim An- und Abfahren der Systeme müssen Temperaturwechsel über große Bereiche ertragen werden [Wie06]. Die Fa. AIR PRODUCTS verfolgt für die Sauerstofftrennung ein planares Konzept, bei dem Membranstapel („Stacks“) eingesetzt werden [Car09]. Eine Demonstrationsanlage für das Oxyfuelkonzept des Oxycoal-AC-Projekts soll in Kürze im tubularen Design errichtet werden, wobei jedes der eingesetzten Module etwa tausend Rohre enthält [Pfa09].

VATTENFALL errichtete im Jahre 2008 bei Schwarze Pumpe, Cottbus ein Oxyfuelkraftwerk mit CO₂-Abscheidung im Demonstrationsmaßstab. Die Kapazität beträgt 30 MW_{th} und der laufende Betrieb soll zu einem besseren Verständnis der Technologie (Reaktionsabläufe, Flammenstabilität) beitragen [Vat09]. Die Sauerstoffabtrennung wird dort mit kryogener Luftzerlegung durchgeführt.

2.2 Sauerstofftransport durch mischleitende Membranen

Für die Abtrennung von Sauerstoff aus Luft mittels Membrantechnik können Werkstoffe genutzt werden, die gleichzeitig Sauerstoffionen sowie Elektronen transportieren können, für Stickstoff oder andere Gasspezies jedoch nicht permeabel sind. Geeignet erweisen sich Oxidkeramiken, die bei Raumtemperatur gasdicht sind, aber bei hohen Temperaturen eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen durch das Kristallgitter zeigen. Der Sauerstoffstrom wird durch Diffusion über Sauerstoffleerstellen im Anionengitter realisiert, wobei deren Triebkraft durch die unterschiedlichen Sauerstoffpotentiale μ_{O_2} auf beiden Seiten der Membran geliefert wird. Zum Ladungsausgleich der ablaufenden Reaktionen beim Sauerstoffeinbau und -ausbau muss gleichzeitig ein Elektronentransport durch das Material realisiert werden. Eine externe Elektronenleitung (Prinzip Sauerstoffpumpe) ist für den Kraftwerksbetrieb ungeeignet. Neben der Festkörperdiffusion können die Reaktionen an der Phasengrenze Gas/Festkörper die Transportkinetik beeinflussen (siehe Abb. 4). Theoretisch hat diese Membranklasse eine unendliche Selektivität.

Die Wechselwirkung des Sauerstoffmoleküls der Gasphase und des Sauerstoffs aus dem Kristallgitter kann in Kröger-Vink-Notation gemäß Glg. 2.2 wiedergegeben werden

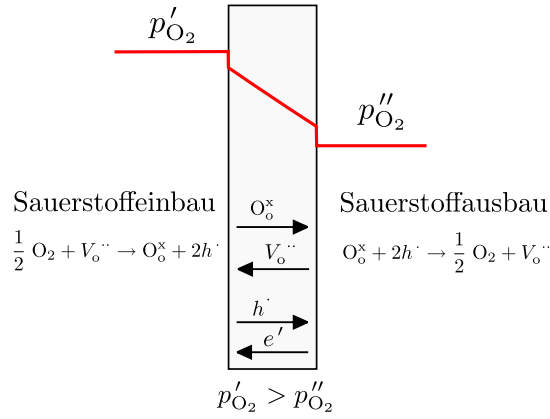


Abb. 4: Sauerstofftransport durch ein Material mit ionischer und elektronischer Leitfähigkeit (der Potentialabfall an der Oberfläche deutet den Einfluss des Oberflächenaustauschs auf den Sauerstofftransport an).

([Krö56]). Für den Sauerstoffeinbau auf der Feedseite läuft bevorzugt die Reduktion ab, beim Sauerstoffausbau auf der Sweepseite überwiegt die Oxidation.



Bei mischleitenden Keramiken ist die Leerstellenkonzentration $V_o^{..}$ sowie die Anzahl der Elektronen e' (bzw. Elektronenlöcher $h^{\cdot}$) abhängig von Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, da die Valenzen der vorhandenen Kationen variieren (siehe Kap. 2.3). Die elektronischen Ladungsträger stehen folgendermaßen im Gleichgewicht:



Die Triebkraft für Diffusionsprozesse im Festkörper ist auf eine Differenz des chemischen Potentials zurückzuführen. Die chemischen Potentiale der beteiligten Reaktionspartner ergeben sich im Gleichgewicht zu:

$$\frac{1}{2}\nabla\mu_{\text{O}_2} + \nabla\mu_{\text{V}_{\text{o}}^{\cdot\cdot}} + \nabla\mu_{\text{h}^{\cdot}} = 0 \quad (2.4)$$

$$\nabla\mu_{\text{e}^{\cdot}} + \nabla\mu_{\text{h}^{\cdot}} = 0 \quad (2.5)$$

Für einen einzelnen Ladungsträger k errechnet sich der Teilchenstrom j_k unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit σ_k , dessen Ladung z_k , der Faradaykonstante F und dem Gradienten des elektrochemischen Potentials η_k zu

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 \cdot F^2} \nabla\eta_k. \quad (2.6)$$

Wechselwirkungen der verschiedenen Teilchenströme untereinander werden nicht berücksichtigt. η_k enthält Anteile des chemischen Potentials μ_k und des elektrischen Potentials ϕ_k , die sich wie folgt addieren:

$$\nabla\eta_k = \nabla\mu_k + z_k \cdot F \cdot \nabla\phi_k \quad (2.7)$$

Im stationären Zustand des Ladungstransports wird eine Polarisierung verhindert, da der Strom der Sauerstoffionen dem gegenläufigen Strom der elektronischen Ladungsträger entspricht.

$$2 j_{\text{O}_2^-} = j_{\text{e}^{\cdot}} - j_{\text{h}^{\cdot}} \quad (2.8)$$

Aus den genannten Beziehungen und dem Zusammenhang $j_{\text{O}_2} = -\frac{1}{2} \cdot j_{\text{O}_2^-}$ kann der Sauerstofffluss j_{O_2} folgendermaßen beschrieben werden:

$$j_{\text{O}_2} = -\frac{1}{16 F^2} \cdot \left(\frac{(\sigma_{\text{e}^{\cdot}} + \sigma_{\text{h}^{\cdot}}) \cdot \sigma_{\text{V}_{\text{o}}^{\cdot\cdot}}}{\sigma_{\text{e}^{\cdot}} + \sigma_{\text{h}^{\cdot}} + \sigma_{\text{V}_{\text{o}}^{\cdot\cdot}}} \right) \nabla\mu_{\text{O}_2} \quad (2.9)$$

Die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} ergibt sich mit $\sigma_{\text{el}} = \sigma_{\text{h}^{\cdot}} + \sigma_{\text{e}^{\cdot}}$ und die ionische Leitfähigkeit zu $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{\text{V}_{\text{o}}^{\cdot\cdot}}$. Für die Betrachtung des Massentransports durch eine Mem-

bran muss eine Integration über die Membrandicke L erfolgen. Zunächst muss dazu die folgende Beziehung in Glg. 2.9 eingesetzt werden:

$$\nabla \mu_{\text{O}_2} = RT \frac{\partial \ln P_{\text{O}_2}}{\partial x} \quad (2.10)$$

Dabei entspricht P_{O_2} dem Sauerstoffpartialdruck, R der allgemeinen Gaskonstante und x der Ortskoordinate. Nach dem Einsetzen erhält man die Wagnergleichung in folgender Form, die den Sauerstofftransport durch eine Membran beschreibt, wenn die Festkörperdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Wag75, Gel97]:

$$j_{\text{O}_2} = -\frac{R}{16 F^2} \cdot \frac{T}{L} \cdot \int_{\ln p'_{\text{O}_2}}^{\ln p''_{\text{O}_2}} \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}} d \ln P_{\text{O}_2} \quad (2.11)$$

mit der Membrandicke L und dem Sauerstoffpartialdruck auf der Feed- bzw. Sweepseite mit p'_{O_2} bzw. p''_{O_2} . Unter der Annahme, dass die Leitfähigkeiten über den Querschnitt konstant bleiben, kann Glg. 2.11 folgendermaßen vereinfacht werden:

$$j_{\text{O}_2} = \frac{R}{16 F^2} \cdot \frac{T}{L} \cdot \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}} \cdot \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \quad (2.12)$$

Aus der Gleichung ergeben sich die möglichen Ansatzpunkte zur Steigerung des Sauerstoffflusses einer Sauerstofftrennmembran. Mit der Auswahl des Werkstoffs werden die Leitfähigkeiten als intrinsische Materialeigenschaft festgelegt, die möglichst hoch sein sollten. Die Darstellung der Membranstruktur wird in dünnen Querschnitten angestrebt, da die Dicke der Membran L zum Sauerstofffluss umgekehrt proportional ist. Neben den genannten Eigenschaften der Membran sind auch die Umgebungsbedingungen wie der Sauerstoffpartialdruck auf beiden Seiten der Membran und die Temperatur entscheidend für die Größe von j_{O_2} . Der Sauerstofffluss ist dabei proportional zum Logarithmus des Quotienten der beiden Partialdrücke.

Zur Diskussion der Permeationsraten eines Werkstoffs mit unterschiedlichen Messparametern muss der Gradient des Sauerstoffpartialdrucks $p(\text{O}_2)$ und die Dicke L der Membran miteinbezogen werden (siehe Glg. 2.12). In der Literatur wird dazu die spezifische Permeationsrate J_{O_2} genutzt, in der die als konstant angenommenen Leit-

fähigkeiten und die restlichen Konstanten der Transportgleichung zusammenfasst sind. Die Berechnung von J_{O_2} ergibt sich demnach zu [Möb86, Kha08]:

$$J_{O_2} = j_{O_2} \cdot L \cdot \left[\ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right]^{-1} \quad (2.13)$$

Bei großen Schichtdicken kann die Kinetik des Sauerstofftransports durch die bisher genannten Zusammenhänge beschrieben werden. Eine Verringerung der Membrandicke L kann dazu führen, dass die Oberflächenreaktionen zwischen Gasphase und Festkörper (siehe Glg. 2.2) den Sauerstofftransport beeinflussen. Es gibt verschiedene Reaktionsabläufe, die zum Einbau des Sauerstoffs ins Ionengitter führen, dabei ist der langsamste Teilschritt für den Prozess geschwindigkeitsbestimmend [Mos09]. Mögliche Teilreaktionen sind z.B. die Adsorption des Sauerstoffmoleküls an der Kristalloberfläche, die Oberflächendiffusion des Moleküls, die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls in atomaren Sauerstoff, der Ladungsübergang, die Oberflächendiffusion des atomaren Sauerstoffs oder der Einbau des Sauerstoffatoms in eine Leerstelle des Kristallgitters. Der Sauerstoffausbau aus dem Gitter erfolgt über die analogen Teilschritte mit umgekehrter Reaktionsrichtung. Je nach Temperatur, Sauerstoffpartialdruck an der Membranoberfläche und der davon abhängigen Leerstellenkonzentration im Material können verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte für das gleiche Material vorliegen.

Der Sauerstofffluss durch eine Gas-Festkörper-Grenzfläche nahe Gleichgewichtsbedingungen kann generell nach Onsager beschrieben werden:

$$j_{O_2} = -j_{ex}^o \cdot \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad (2.14)$$

$\Delta\mu_{O_2}^{int}$ stellt dabei die Differenz des chemischen Potentials über die Grenzfläche dar und j_{ex}^o beschreibt die Austauschrate bei fehlendem Potentialgradienten. j_{ex}^o wird über Isotopenaustauschmessungen von $^{18}O - ^{16}O$ zugänglich und nach folgender Gleichung bestimmt:

$$j_{ex}^o = \frac{1}{4} \cdot k_s \cdot c_o \quad (2.15)$$

mit k_s als Oberflächenaustauschkoeffizienten und c_o als Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs.

Die Triebkraft für den Sauerstofftransport verteilt sich auf die Oberflächenreaktionen und die Festkörperdiffusion im Material. Wird der Partialdruckunterschied durch die Oberflächenreaktionen sehr stark erniedrigt, hat die Diffusion nur noch eine untergeordnete Rolle in der Kinetik des Transports. Eine weitere Reduzierung der Membrandicke L erzielt in diesem Fall keine Steigerung der Permeation mehr. Bouwmeester et al. führten dazu das Konzept der charakteristischen Dicke L_c ein, die eine Grenze zwischen diffusions- und oberflächenkontrollierter Kinetik darstellt [Bou94]. L_c ist die Membrandicke, bei der sich die gesamte Triebkraft zu gleichen Teilen auf die Oberflächenaustauschprozesse und die Festkörperdiffusion verteilt [Gel97]:

$$L_c = \frac{RT}{16 F^2} \cdot \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \cdot \frac{1}{j_{ex}^o} \quad (2.16)$$

Die Gleichung gilt nur für kleine Partialdruckdifferenzen über die Membran. Kombiniert mit Glg. 2.14 ergibt sich der folgende Zusammenhang für den gesamten Sauerstofffluss durch die Membran:

$$j = \frac{1}{L \cdot (1 + 2L_c/L)} \cdot \frac{RT}{16 F^2} \cdot \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \cdot \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad (2.17)$$

In diesem Fall wird mit dem Term $2L_c$ vorausgesetzt, dass auf beiden Seiten der Membran die gleiche Austauschrate j_{ex}^o vorliegt, was durch die getroffenen Annahmen gerechtfertigt ist. Bei $L \gg L_c$ entspricht Glg. 2.17 der Form, die für den diffusionskontrollierten Transport gilt (Glg. 2.11). Bei $L \ll L_c$ verbleibt im ersten Term $2L_c$ im Nenner, eine weitere Verringerung der Membrandicke hat demnach keinen Einfluss auf j_{O_2} mehr. Bei dominierender elektronischer Leitfähigkeit und Nutzung der Nernst-Einstein-Beziehung ergibt sich auch die folgende Abhängigkeit:

$$L_c = \frac{D_s}{k_s} = \frac{D^*}{k_s} \quad (2.18)$$

mit D_s dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoffionen im Gitter und k_s dem Oberflächenaustauschkoeffizienten. In der Regel wird der Tracerdiffusionskoeffizient D^* durch Isotopenaustausch von ^{18}O – ^{16}O bestimmt, der in D_s umgerechnet werden kann [Gel97]. Für verschiedene Werkstoffe werden Werte um $L_c \approx 100 \text{ } \mu\text{m}$ angegeben [Wii02], es finden sich jedoch auch Angaben bei $T=900^\circ\text{C}$ von etwa $L_c=20 \text{ } \mu\text{m}$ für $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ [Car92] bis zu $L_c=3 \text{ mm}$ für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ [Fti93]. Dabei

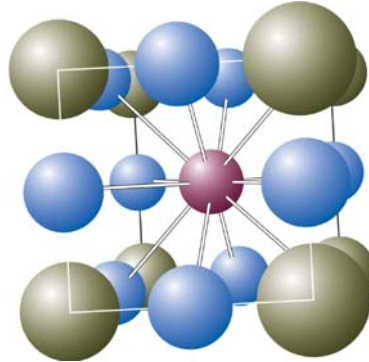


Abb. 5: Perowskitstruktur ABO_3 nach [Ski03] (rot=Kation A; grün=Kation B, blau=Sauerstoff-anion).

bleibt zu bedenken, dass L_c keine intrinsische Materialeigenschaft ist, sondern von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängt.

2.3 Perowskitische Membranwerkstoffe

Den perowskitischen Materialien gilt zur Zeit auf dem Gebiet der Sauerstofftransportmembranen die größte Aufmerksamkeit. Die Perowskitstruktur hat die Stöchiometrie ABO_3 und deren Elementarzelle ist in Abb. 5 dargestellt [Ski03]. Der A-Platz des Oxids ist mit größeren Kationen besetzt, die 12-fach koordiniert sind. Üblicherweise ist dieser mit Lanthaniden oder Erdalkalimetallen besetzt. Auf dem B-Platz liegen häufig Kationen von Übergangsmetallen vor, die von 6 Sauerstoffionen koordiniert werden. Zum größten Teil liegen $\text{A}^{\text{II}}\text{-B}^{\text{IV}}$ - oder $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{III}}$ -Perowskite vor, die römischen Zahlen geben die Valenzen des A- und B-Platzes an [Liu06]. Die Elementarzelle ist dabei nur für bestimmte Kationen kubisch (z.B. SrTiO_3), bei vielen Substitutionen ergeben sich Verzerrungen des Gitters. Von Goldschmitt wurde der Toleranzfaktor t eingeführt (siehe Glg. 2.19), der eine Abschätzung der Kristallsymmetrie ermöglicht. Dieser wird aus den Ionenradien und den geometrischen Verhältnissen der Struktur

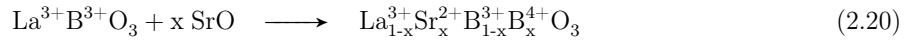
errechnet und in einem Bereich von $0,75 \leq t \leq 1$ ist die Perowskitstruktur stabil [Bha00, Gol26].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.19)$$

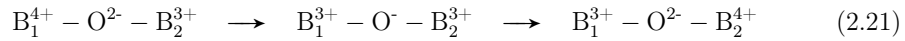
dabei entsprechen r_A , r_B und r_O den Ionenradien von A, B und O im Kristall [Sha76]. Die kubische Struktur liegt bei Werten $t \approx 1$ vor, bei Werten $t < 1$ bilden sich z.B. rhomboedrische oder orthorhombische Strukturen geringerer Symmetrie.

Durch verschiedene chemische Zusammensetzungen können in perowskitischen Strukturen Eigenschaften wie Supraleitfähigkeit, Ferroelektrizität, Piezoelektrizität, Riesenmagnetowiderstand oder Ionen- und Elektronenleitfähigkeit hervorgerufen werden [Bha00]. Für Sauerstofftrennmembranen werden Substitutionen zur Steigerung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit benutzt. Die auftretenden Effekte werden im Folgenden kurz beschrieben.

Die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} kann durch Zugabe von aliovalenten Kationen (z.B. Sr^{2+} für La^{3+}) erhöht werden. Nach folgendem Mechanismus wird dabei das B-Kation oxidiert und damit ein Elektronenloch $h^\cdot$ gebildet:



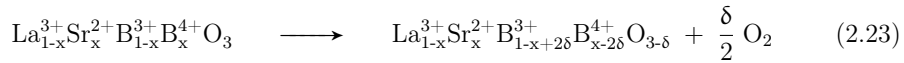
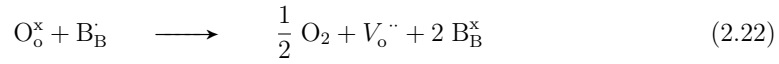
Der elektronische Ladungstransport erfolgt bei vielen Perowskiten über den „polaron hopping“ Prozess, bei dem ein Elektronenloch $h^\cdot$ von einem B-Ion zum nächsten „springt“ [And92]. Nach Zener beinhaltet der Vorgang auch einen Ladungswechsel des Sauerstoffions [Zen51]:



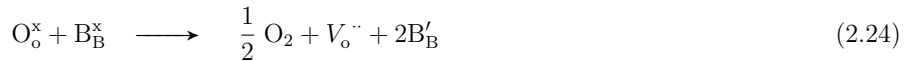
Dieser Prozess ist wie die Sauerstoffdiffusion thermisch aktiviert, die elektronische Leitfähigkeit nimmt demnach mit steigender Temperatur zu, sofern keine Veränderungen im Material auftreten. Die Neigung zum Valenzwechsel in Glg. 2.21 ist bei Übergangselementen unterschiedlich ausgeprägt und bestimmt zusammen mit dem Substitutionsgrad von Sr die Gesamtleitfähigkeit eines Werkstoffs. Nach diesem Mechanismus ist

die Konzentration der Hauptladungsträger $h^\cdot$ gleich dem Sr-Gehalt des Werkstoffs: $[h^\cdot] = [\text{Sr}'_{\text{La}}]$.

Bei den betrachteten Perowskiten ergibt sich bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und erhöhten Temperaturen zusätzlich eine Veränderung der Sauerstoffstöchiometrie. Dabei wird die Konzentration der Elektronenlöcher $h^\cdot$ und die Bandstruktur beeinflusst, was sich in der Regel in einer Änderung der Aktivierungsenergie E_a von σ_{el} über T zeigt [And92, Kos98]. Die Leitung von Sauerstoffionen findet in Perowskiten über vorhandene Sauerstoffleerstellen im Gitter statt, deren Konzentration damit direkten Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} hat. Der Zusammenhang zwischen σ_{ion} und dem Sauerstoffstrom j_{O_2} wurde bereits in Kap. 2.2 erörtert. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ hängt von der chemischen Zusammensetzung des Materials und von den vorhandenen Umgebungsbedingungen ab. Bei der Substitution von La durch Sr kann bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken neben der in Glg. 2.20 dargestellten Reaktion auch ein Sauerstoffausbau stattfinden, wodurch zusätzliche Leerstellen $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ entstehen (siehe Rückreaktion in Glg. 2.2). Gleichzeitig werden Elektronenlöcher $h^\cdot$ verbraucht bzw. B'_{B} -Ionen reduziert:



Mit den genannten Reaktionen ändern sich auch die Anteile der ionischen und elektronischen Beiträge an der Gesamtleitfähigkeit. σ_{el} nimmt mit zunehmendem Sauerstoffausbau ab während σ_{ion} durch die höhere Konzentration an Sauerstofffehlstellen ansteigt. Haben alle B-Ionen die Oxidationsstufe +3 erreicht beträgt die Sauerstoffunterstöchiometrie theoretisch die Hälfte der Strontiumkonzentration: $2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [\text{Sr}'_{\text{La}}]$. Bei weiterer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} können einige B-Ionen auch in die Oxidationsstufe +2 übergehen.



Nach einer Studie von Nakamura an LaBO_3 -Perowskiten sind diese nur für Gehalte bis zu 10-30% an B'_{B} -Ionen stabil und wandeln bei Anteilen darüber hinaus in Einzeloxide

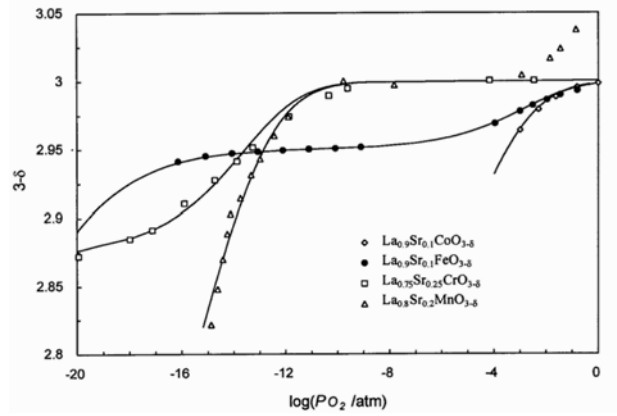


Abb. 6: Sauerstoffstöchiometrie für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-\delta}$ -Verbindungen bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken bei $T=1000^\circ\text{C}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Modellrechnung auf Basis der experimentellen Daten. [Gel97, VH93]

oder Spinelle um, die keine Sauerstoffunterstöchiometrie aufweisen [Nak79]. In Abb. 6 ist der Anstieg der Sauerstoffunterstöchiometrie δ bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck für verschiedene Materialien dargestellt [Gel97, VH93]. Bei $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ liegen bis zu einem Partialdruck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ atm kaum Sauerstoffleerstellen vor. Darunter steigt die Konzentration bis zu einem Wert $\delta=0,125$, der der Hälfte des Sr-Anteils entspricht. Cr liegt demnach zum größten Teil in der Oxidationsstufe +3 vor. Eine Zersetzung des Materials wird im Messbereich nicht festgestellt. Bei $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$ sind die genannten Betrachtungen ebenfalls gültig, jedoch beginnt hier die Zersetzung unterhalb $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-16}$ atm. Für Mn- und Co-haltige Verbindungen mit sehr hoher elektronischer Leitfähigkeit wird kein Plateau beobachtet, sondern δ nimmt kontinuierlich zu. Jedoch beginnt der Sauerstoffaufbau bei $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ bereits bei hohen Partialdrücken, wogegen sich bei $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ erst unterhalb $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-10}$ atm eine merkliche Veränderung des Sauerstoffgehalts ergibt. Eine mögliche Erklärung ist die Disproportionierung von zwei $\text{B}_\text{B}^\times$ -Ionen zu B'_B und B_B , die das Reduktionsverhalten stark beeinflusst.

Bei hohen Unterstöchiometrien δ treten in manchen Materialien Ordnungsphänomene auf. Bei mischleitenden Perowskiten zeigen sich diese z.B. für $\delta=0,5$, wenn jede sechste Leerstelle unbesetzt ist. Die Leerstellen ordnen sich so an, dass sich Schich-

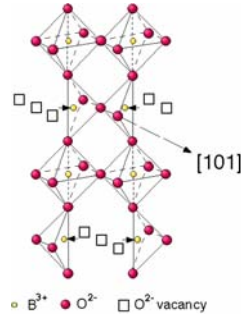


Abb. 7: Brownmillerit-Struktur $A_2B_2O_5$

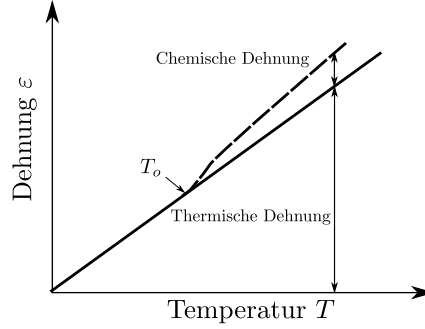


Abb. 8: Schematische Darstellung von thermischer und chemischer Dehnung beim Sauerstoffausbau von Perowskiten.

ten von B-Ionen abwechseln, die oktaedrisch bzw. tetraedisch koordiniert vorliegen (siehe Abb. 7). Die Stöchiometrie der Brownmillerit-Struktur ist $A_2B_2O_5$ und hat in der Regel ein anderes Transport- und Ausdehnungsverhalten, was durch eine Änderung der Aktivierungsenergie bzw. der Ausdehnungskoeffizienten deutlich wird. In $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ liegt bei tiefen Temperaturen eine geordnete Struktur vor, die bei Temperaturen oberhalb 790°C an Luft in eine ungeordnete Perowskitstruktur übergeht [Kru93, McI06, Sha06].

Die beschriebenen Veränderungen des Materials haben nicht nur Auswirkungen auf die Leifähigkeitseigenschaften. Daneben wird z.B. das Ausdehnungsverhalten der Werkstoffe beeinflusst und die sogenannte chemische Dehnung im Material hervorgerufen. Diese wirkt zusätzlich zur thermischen Dehnung bei der sich das Material aufgrund zunehmender Gitterschwingungen bei höheren T ausdehnt. Werden Sauerstoffionen ausgebaut, so verringern sich die Attraktionskräfte zwischen den Anionen und Kationen im Gitter, die eine Gitteraufweitung zur Folge haben. Nach Glg. 2.22 wird beim Ausbau eines Sauerstoffions gleichzeitig ein B-Ion reduziert, wodurch dessen Ionenradius zunimmt und damit das Sauerstoffoktaeder ebenfalls vergrößert wird [Rie04]. Schematisch ist der Effekt in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 8 dargestellt. Der Sauerstoffausbau und damit der Beitrag der chemischen Dehnung setzt erst oberhalb einer bestimmten Temperatur T_o ein, die zusätzlich vom vorhandenen Sauerstoffpartialdruck abhängt. Zum einen ergibt sich deshalb an den Oberflächen der

Membran aufgrund der unterschiedlichen Partialdrücke ein Dehnungsgradient, der in der Membranschicht zu Spannungen und möglicherweise Rissen führt. Zum anderen muss der Effekt bei Werkstoffverbunden berücksichtigt werden, wenn die Membran auf unterschiedliche Substratwerkstoffe aufgebracht oder mit anderen Materialien gefügt wird.

Die ersten Untersuchungen zur Sauerstoffabtrennung mittels mischleitenden Keramiken wurde von Teraoka et al. am System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ veröffentlicht [Ter85]. Seitdem wurde eine Vielzahl von Werkstoffen untersucht, ausgewählte Permeationsraten dieser Varianten sind beispielsweise in [Gel97, Lei05, Liu06, Sun08] zu finden. Die höchsten Permeationsraten j_{O_2} werden dabei von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ erreicht, welches zuerst von Shao et al. beschrieben wurde [Sha00]. Der Werkstoff zeigt im Gegensatz zu dem ebenfalls hochpermeablen $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ keine Ordnungsvorgänge bei niedrigeren Temperaturen [McI06]. Da die Sauerstoffunterstöchiometrie zum großen Teil auch bei Raumtemperatur vorliegt wird der Anteil der chemischen Dehnung herabgesetzt und eine mögliche Fügung mit anderen Materialien wahrscheinlicher [Zen07]. Jedoch müssen Ba-haltige Verbindungen aufgrund der Bariumkarbonatbildung entweder bei Temperaturen oberhalb 800°C oder in CO_2 -freien Atmosphären betrieben werden [Arn07]. Neben der Reaktion mit CO_2 wurde von Švarcová et al. eine Umwandlung der kubischen in eine hexagonale Phase bei mittleren Temperaturen nachgewiesen, die die Lebensdauer des Materials beeinträchtigen könnte [Sva08]. Bei Temperaturen oberhalb 900°C ergeben sich für das Material sehr hohe Kriechraten, die einen Langzeiteinsatz verhindern [Ste09]. Im $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ -System mit einem dreiwertigen Ion auf dem A-Platz werden für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ die höchsten Permeationsraten gemessen. Problematisch sind hier jedoch Ausdehnungskoeffizienten oberhalb $\alpha = 22 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ zwischen 30°C und 1000°C. Durch Substitution von Co mit einem weniger reduzierbaren Übergangsmetall auf dem B'-Platz kann α erniedrigt werden, wobei dabei immer auch die Permeationsrate sinkt. Ullmann et al. stellen für eine Reihe von Perowskiten mit hohen Leitfähigkeiten einen linearen Zusammenhang zwischen $\log \sigma_{\text{ion}}$ und α her, der in Abb. 9 dargestellt ist [Ull00]. Durch höhere Sr-Gehalte auf dem A-Platz werden mehr B-Ionen oxidiert oder direkt Sauerstoffleerstellen erzeugt (siehe Glg. 2.20 bzw. Glg. 2.23). Bei den Übergangsmetallen zeigt sich die höhere Reduzierbarkeit von Co im Vergleich zu anderen Ionen wie Fe, Mn, Ni

Einsatz muss zusätzlich die Stabilität bei Anwesenheit von Wasserdampf, schwefelhaltigen Verbindungen und Kohlenstoffdioxid bedacht werden, um eine ausreichende Lebensdauer zu gewährleisten.

2.4 Alternative Membranwerkstoffe

Neben den Perowskiten werden auch andere Werkstoffgruppen bezüglich ihrer Eignung als Sauerstoffionenleiter untersucht. Zunächst ist dort die Ruddlesden-Popper-Serie zu nennen. Die Kristallstruktur besteht aus abwechselnd übereinander gelagerten Schichten mit Perowskit- und NaCl-Struktur und hat die allgemeine Formel $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($AB \cdot nABO_3$). Der Index n gibt dabei an, wie viele Perowskitschichten von einer Schicht mit NaCl-Struktur getrennt sind. In Abb. 10 ist die Struktur einer Verbindung mit $n=1$ dargestellt, die auch als K_2NiF_4 -Typ bezeichnet wird. Die Ionenleitung findet in beiden Schichten statt, wobei der Sauerstoff in den NaCl-Schichten nicht über Fehlstellen sondern über Zwischengitterplätze transportiert wird, da hier ein Sauerstoffüberschuss vorliegt. Der Anteil der Leerstellendiffusion nimmt mit steigender Temperatur und zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ab. Im Bezug auf die Stabilität bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken gilt diese Werkstoffgruppe stabiler als die zugehörigen Perowskite, die auch als deren Reduktionsprodukt gesehen werden können [AD03]. Auch hier hängen die Leitfähigkeit und die Stabilität sehr stark von den jeweiligen Dotierungen ab, der größte Teil der veröffentlichten Permeationsraten liegt jedoch unterhalb von perowskitischen Strukturen [Kha01, Kha04a, Vas99, Voi06, Yar03]. Höhere Ruddlesden-Popper-Phasen ($n=2,3$) spielen nur eine untergeordnete Rolle [Bre02, Mog06, Man02].

Bei den bisher angesprochenen Strukturen lag die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} deutlich oberhalb der ionischen σ_{ion} . Gleichzeitig wird der Ansatz verfolgt, bei Strukturen mit vornehmlich ionischer Leitfähigkeit den elektronischen Anteil an der Gesamtleitfähigkeit zu erhöhen. Permeationsraten von Fluoriten (siehe Abb. 11) oder Pyrochloren zeigen im Vergleich zu Perowskiten geringere Werte und werden in der Literatur kaum als mögliche Alternative zur Sauerstofftrennung diskutiert [Cao94, Cap06, Kha03b].

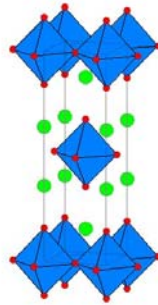


Abb. 10: Ruddlesden-Popper-Struktur ($n=1$;
auch K_2NiF_4 -Struktur)

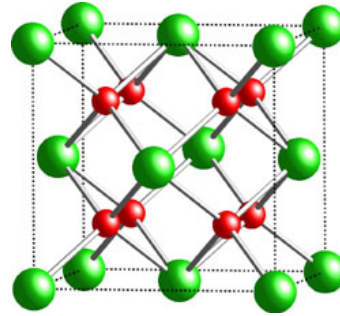


Abb. 11: Fluorit-Struktur

Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von Verbundwerkstoffen in denen die Leitung der Elektronen und Ionen von verschiedenen Materialien übernommen, die in der Membran perkolierend vorliegen. Die ionenleitende Phase und die elektronenleitende Phase müssen jeweils eine durchgehende miteinander mechanisch und elektrisch leitend verbundene Struktur bilden, was durch genügend hohe Volumengehalte der einzelnen Komponenten gewährleistet wird. Als elektrisch leitende Phase wurden zunächst Edelmetalle (z.B. Pd, Pt) eingesetzt, welche ab ca. 40 vol-% die elektrische Leitfähigkeit der Membran liefern [Che95, Maz92]. Aus Kostengründen wird jedoch versucht elektrisch leitfähige Keramiken zu verwenden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Komponenten auch im Langzeiteinsatz keine Reaktionsprodukte bilden und so die Permeabilität der Membran verschlechtern. Zur Zeit werden verschiedene Materialkombinationen untersucht, wobei häufig dotiertes CeO_2 als ionenleitender Phasenanteil zusammen mit elektronenleitenden Perowskiten verwendet wird [Yi06, Kha03a, Cha06, Yin06, Dru08]. Ein Nachteil der Verbundwerkstoffe ist die Verringerung der effektiven Membranfläche durch den hohen Anteil der Zweitphase.

2.5 Asymmetrische Membranstrukturen

Wie in Kap. 2.2 beschrieben, ist neben der Werkstoffauswahl und den Umgebungsbedingungen auch eine niedrige Schichtdicke L für hohe Permeationsraten j_{O_2} entscheidend. Um die mechanische Stabilität der Strukturen bei Dicken unterhalb etwa

150 μm zu gewährleisten, müssen diese auf ein poröses Substrat aufgebracht werden, was zu einer asymmetrischen Membranstruktur führt. Das Substrat muss neben der mechanischen Stabilität auch eine ausreichende Gaspermeabilität aufweisen. Je nach Lage des Substrats auf der Feed- bzw. Sweepseite, verhindert eine mangelnde Durchströmbarkeit den ausreichenden Antransport des Feedgases bzw. den Abtransport des Permeats. Dies hätte eine Verringerung des Partialdruckgradienten über die dichte Funktionsschicht der Membran und damit der Triebkraft des Sauerstofftransports zur Folge. Zusätzlich dürfen sich die chemischen oder strukturellen Eigenschaften des Substrats im Betrieb nicht verändern, um konstante Bedingungen über die Lebensdauer zu erhalten.

Die Herstellung asymmetrischer Strukturen ist durch verschiedenste Beschichtungsverfahren möglich. Für dickere Schichten von 20-200 μm eignen sich typische keramische Dickschichtprozesse wie Siebdruck oder Foliengießen für planare Bauformen. Tubulare Substrate können in diesem Bereich durch Tauchverfahren beschichtet werden [Lee06, Etc06, Ven06]. Auch das Vorpressen einer dünnen Keramiktablette mit direktem Aufpressen einer Mischung aus Keramikpulver und Porenbildner wurde bereits erfolgreich zur Herstellung asymmetrischer Strukturen eingesetzt. Dabei wurden jedoch nur Schichtdicken von mehr als 200 μm erreicht, außerdem ist eine Vergrößerung der Membranfläche über diese Technologie kaum möglich [Cha08, Kov06]. Im Bereich der Hochtemperaturbrennstoffzelle werden asymmetrische planare Strukturen von 250 x 250 mm^2 über das Warmpressen des Substrats und dem anschließenden Beschichten durch Siebdruck und Vakuumschlickerguss gefertigt [Sim99, Buc98]. Dort werden an die Substrate ähnliche Anforderungen an Gasdurchlässigkeit und mechanische Stabilität gestellt, die auch bei der Herstellung von Sauerstofftrennmembranen erfüllt werden müssen. Andere Strukturen wurden durch Rotationsbeschichtung oder Nasspulverspritzen aus Suspensionen hergestellt [Ara08, Ike05, Ter89, Wat08]. Auch für typische Dünnschichtverfahren wurden bereits Ergebnisse veröffentlicht. Mit PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) wurden mittels Perowskittargets dichte Schichten erzielt, jedoch ist verfahrensbedingt eine Beschichtung auf großen Substraten in hoher Geschwindigkeit problematisch [Roa88, Kos99, Ter89, Van01]. Sol-Gel-Verfahren können zur Abscheidung von dünnen Schichten ebenfalls genutzt werden [Che96]. Xia et al. gelang die Ausbildung einer gasdichten Schicht aus $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ mittels CVD (Chemical Vapour Deposition) [Xia98].

2 Grundlagen

Neben den bereits genannten Einflüssen des Substrats auf j_{O_2} ist auch die mechanische Stabilität der Struktur zu gewährleisten. Bei abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht werden beispielsweise beim Abkühlen oder Aufheizen Spannungen hervorgerufen, die mit wachsendem Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der Schicht zunehmen. Gilt $\alpha_{Substrat} < \alpha_{Schicht}$, so entstehen nach der Sinterung und anschließender Abkühlung in der Funktionsschicht Zugspannungen, die Risse hervorrufen können [Spa99, Van01]. Im umgekehrten Fall entstehen in der Schicht Druckspannungen, die mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit zu Schädigungen führen. Zusätzlich sind die Spannungen in der Membranschicht aufgrund der unterschiedlichen Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran und der davon abhängigen chemischen Dehnung zu bedenken. Diese nehmen mit geringerer Schichtdicke L zu [Hen00]. Außerdem ergibt sich im Betrieb eine zyklische Belastung durch das mehrmalige Aufheizen des Membranverbunds, die die Lebensdauer zusätzlich verringert.

Permeationsdaten zu asymmetrischen Strukturen sind in der Literatur zu finden, jedoch aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken, Substrateigenschaften, Messbedingungen und teilweise fehlender Angaben nur schwer vergleichbar. Eine Auswahl ist in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Literaturdaten zur Permeationssteigerung verschiedener asymmetrischer Membranstrukturen (j_a Permeationsrate der asymmetrischen Membran, j_b Permeationsrate der Bulkmembran des gleichen Werkstoffs, L_a Dicke der Funktionsschicht der asymmetrischen Membran, L_b Dicke der Bulkmembran und der Temperatur T).

Schicht	Substrat	Lage der dichten Schicht	j_a [ml/ min·cm ²]	j_a/j_b	L_b/L_a	T [°C]	L_a [µm]	Quelle
$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	$Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	Feed	1,45	7,3	14	900	35	[Ara08]
$La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	$La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ + $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	Sweep	0,075	1,9	60	900	20	[Büc07]
$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_3$ - 40m-%MgO	$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}ZrO_3$ -40m-%MgO	Sweep	0,28	10	6	900	200	[Cha06]
$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_3$	$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_3$	Sweep	1,04	1,9	7,5	900	200	[Cha08]
$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_3$	$SrCo_{0,4}Fe_{0,5}Zr_{0,1}O_3$	Feed	0,67	1,2	7,5	900	200	[Cha08]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_3$	Feed	0,06	1,2	8,3	915	120	[Etc06]
$SrFeCo_{0,5}O_x$	$SrFeCo_{0,5}O_x$	n.a.	0,14	4,7	5,1	900	190	[Ike05]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$	n.a.	0,19	3,4	10	800	200	[Jin01]
$La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_3$	$La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$	Sweep	0,013	5,0	13	900	80	[Jul09]
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	Feed	7,8	2,6	100	850	15	[Ter89]
$La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$	$La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$	Sweep	1,45	4,4	120	900	10	[Wat08]

In den meisten Fällen ist eine deutliche Abweichung zwischen dem Verhältnis der Schichtdicken und den gemessenen Permeationsraten zu erkennen. Nur Ikeguchi et al. erhalten ähnliche Werte, die einer Abhängigkeit nach Wagner entsprechen könnten. Die dort verwendete Schichtdicke von $L=190\text{ }\mu\text{m}$ liegt jedoch oberhalb der für ähnliche Werkstoffe angegebenen charakteristischen Dicke $L_c=100\text{ }\mu\text{m}$ [Gel97]. Chang et al. zeigen eine größere Steigerung von j als sie durch die Dickenreduktion zu erwarten ist, eine Erklärung für diesen Effekt wird jedoch nicht angegeben. Alle anderen Ergebnisse zeigen deutlich geringere Zuwächse der Sauerstoffpermeation j_{O_2} , wobei die Abweichungen für die Schichten von $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ besonders ausgeprägt sind. Die Mehrheit der Autoren führt dies auf die geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktionen sowie die Behinderung des Gastransports durch das Substrat zurück, wobei aufgrund der Vielzahl von Parametern keine genauen Einschätzungen zur Größe der Einflüsse getroffen werden. Neben der Verringerung der Schichtdicke sollte deshalb auch die Erhöhung der Substratpermeabilität und die Beeinflussung der Oberflächenkinetik bedacht werden. Die Behinderung durch den Sauerstoffeinbau bzw. -ausbau wird beispielsweise durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche verringert. Die Erhöhung der Rauigkeit kann durch poröse Schichten des gleichen Materials oder eine mechanischen Bearbeitung erreicht werden [Kus06, Lee97]. In den meisten Fällen führt die Auftragung von katalytisch aktiveren Partikeln (z.B. Pt, Pr_2O_3 oder Co-reiche Perowskite) zu einer Beschleunigung der Reaktionskinetik [Etc06, Fig04, Kha00, Kov06, Kha04b, Kov08, Ter02, Wat08, Zhu06].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Pulverherstellung

Ein Teil der Untersuchungen wurde an dem hochpermeablen Material $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) durchgeführt, welches sich durch eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit auszeichnet. Wie in Kap. 2.3 beschrieben, hat dieses Material Nachteile im Bezug auf dessen Stabilität. Zusätzlich wurde deshalb das System $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (A68SFC) untersucht, in welchem der A-Platz mit unterschiedlichen Elementen besetzt wurde. Diese Materialien besitzen zwar eine geringere Permeabilität, weisen jedoch eine höhere chemische Stabilität auf.

Das BSCF-Pulver wurde von der Fa. TREIBACHER geliefert. Die Herstellung der Pulver erfolgte über Festkörperreaktion der Einzeloxide BaO , SrO , Co_3O_4 sowie Fe_2O_3 und anschließender mehrstufiger Mahlung und Sichtung des Reaktionsprodukts. Das Substratmaterial $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CGO) wurde analog über die Reaktion der Einzeloxide CeO_2 und Gd_2O_3 hergestellt und vom gleichen Lieferanten bezogen.

Für die Substratherstellung wurde $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ benötigt, welches am FZ JÜLICH mittels Sprühtrocknung in Chargen von mehreren kg hergestellt wird. Zunächst werden die Nitratsalze gemäß der benötigten Stöchiometrie und Menge eingewogen und in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird durch eine Düse zerstäubt in einen Heißluftstrom von ca. 300°C eingebracht, der das Wasser in kürzester Zeit verdampft. Dabei entstehen Hohlkugelstrukturen mit einem Durchmesser von $d=2\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$, in welchen die verschiedenen Kationen homogen verteilt vorliegen. Während der Kalzinierung wandeln die Nitrate in nitrose Gase NO_x um, die Kationen bilden mit dem anwesenden Sauerstoff die gewünschte Kristallstruktur aus. Im Vergleich zur Festkörperreaktion der Einzeloxide liegen deutlich kürzere Diffusionswege vor, weshalb

3 Experimentelle Durchführung

sich die hier vorliegende perowskitische Struktur bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen ausbilden kann.

Im System $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ sollten verschiedene Elemente auf dem A-Platz eingesetzt werden. Die relativ geringen Pulvermengen wurden mit der Citrat-Komplexierung – einem modifizierten Pechini-Verfahren – hergestellt [Pec67]. Der Prozess wird in einem Becherglas aus Quarz mit einem Durchmesser $d=10$ cm und einer Höhe $h=50$ cm durchgeführt. Durch das Aufschäumen der Lösung bei der Polymerisation kann nur eine Auswaage von ca. 30 g pro Ansatz erzielt werden. Dabei werden zunächst die für diese Menge benötigten Nitratsalze der eingesetzten Elemente in Wasser gelöst. Im Anschluss daran wird die Lösung mit Zitronensäure versetzt, deren Citratgruppen mit den gelösten Metallionen Komplexe bilden. Es wurde die doppelte Stoffmenge an Säure im Vergleich zu den Metallkationen in der Lösung zugegeben. Nach der Zugabe von Ethylenglykol beginnt die Polykondensationsreaktion, bei der durch die Reaktion der Carboxyl- mit den Hydroxygruppen eine Vernetzung der Reaktionspartner erfolgt. Die vierfache Stoffmenge an Ethylenglykol genügt, um die vorhandenen Komplexe zu verbinden. Beim Abdampfen des Wassers entsteht eine gelartige Substanz, die im Anschluss vollständig getrocknet und kalziniert wird. Analog zum Sprühtrocknungsverfahren sind die Diffusionswege aufgrund der homogenen Verteilung der Kationen sehr kurz.

Die mittels Pechini- oder Sprühtrocknungsverfahren hergestellten Pulver werden nach der Kalzinierung für die nachfolgenden Verarbeitungsschritte mit Zirkonoxiddkugeln in Ethanol gemahlen, um eine gewünschte Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Niedrigere Partikelgrößen sind nötig, um eine ausreichende Sinteraktivität der Pulver zu gewährleisten und gasdichte Proben herstellen zu können. Die getrockneten Pulver wurden kleiner 500 μm abgesiebt, wodurch ein gut rieselfähiges Pulver erhalten wird.

3.2 Substratherstellung

3.2.1 Foliengießen

Substrate für Dünnschichtmembranstrukturen wurden unter anderem mittels Foliengießen hergestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Foliengießschlicker bestehen dabei aus den nachfolgend aufgeführten Komponenten, deren Funktion oder Wirkungsweise ebenfalls kurz beschrieben wird.

- Keramisches Pulver bzw. eine Pulvermischung mit der gewünschten Partikelgrößenverteilung. Vorhandene Pulveragglomerate werden bei der Schlickeraufbereitung zerstört.
- Als Lösungsmittel wird ein organisches Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Methylethylketon (2-Butanon: $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$) im Verhältnis 34:66 (m-%) genutzt. Das Gemisch ist azeotrop, demnach behält das abgedampfte Lösungsmittel nach einer Rückgewinnung die Ausgangszusammensetzung. Wässrige Lösungsmittel benötigen dagegen höhere Temperaturen bei der Trocknung und neigen stärker zu Problemen bei Prozessschwankungen sowie zur Schaumbildung [Mis00, Ter95].
- Porenbildner, um in der fertig gesinterten Folie eine Restporosität zu erhalten, die eine ausreichende Gasdiffusion durch das Substrat ermöglicht. Hier wurde Reisstärke Remy FG von REMY INDUSTRIES N.V. als Porosierungsmittel benutzt, deren relativ sphärische Partikel laut Herstellerangaben Durchmesser von 2-8 μm haben.
- Dispergierer wird benötigt, um die homogene Verteilung der Partikel in der Suspension zu stabilisieren und eine Agglomeration der Feststoffe zu verhindern. Dabei werden in organischen Lösungsmitteln lösliche Additive verwendet, die sich an der Pulveroberfläche anlagern. Der Dispergiereffekt entsteht aufgrund der sterischen Stabilisierung. Eine Annäherung der Partikel wird dabei durch die räumliche Anordnung der angelagerten Molekülketten verhindert. Für die

Versuche wurde Nuosperse FX 9086 der Fa. ELEMENTIS SPECIALITIES INC. benutzt.

- Zugegebener Binder gibt der Grünfolie die nötige Festigkeit, um das Handling nach dem Abguss (Ablösen von der Trägerfolie, Weiterverarbeitung) zu gewährleisten. Weit verbreitet sind hierbei Polyvinylbutyrale (PVB) mit verschiedenen Molekülmassen. Eigentlich zeigt diese Werkstoffgruppe unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G sprödes mechanisches Verhalten. Da T_G für Standard-PVBs bei ca. 60-80°C liegt, muss die nötige Verformbarkeit der Grünfolie durch den Zusatz von Plastifizierern realisiert werden. Hier wurde PVB B-98 der Fa. SOLUTIA verwendet.
- Plastifizierer werden in zwei Untergruppen unterteilt. Plastifizierer vom Typ I spalten Bindungen in den vorhandenen Molekülketten des Binders und senken damit die mittlere Molekülmasse $\overline{M}$ des Polymers. Bei gleichen Monomeren haben kürzere Kettenlängen eine Absenkung der Glasübergangstemperatur zur Folge. Bei Plastifizierern vom Typ II werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülketten herabgesetzt. Auf diese Weise wird ein gegenseitiges Abgleiten der Molekülketten vereinfacht, was ebenfalls die Verformbarkeit des Polymers erhöht und damit T_G absenkt. Es wurde Plastifiziermittel S-2075 von SOLUTIA INC. vom Typ I verwendet, welches weder als wassergefährdend noch als giftig eingestuft wird. Als Platifizierer vom Typ II wurde Polyethylenglykol PEG400 mit einer mittleren Molekülmasse $\overline{M}=400$ g/mol genutzt.

Die Aufbereitung der genannten Komponenten erfolgt nach dem in Tab. 2 aufgeführten Schema. Die einzelnen Anteile werden in geeignete PE-Flaschen gefüllt und im Anschluss in Turbula®-Mischern homogenisiert. Zusammen mit dem Pulver, Dispergierer und Lösungsmittel werden auch Mahlkugeln aus ZrO_2 ($\varnothing=5$ mm) zugegeben, die die Homogenisierung unterstützen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit muss nach der Zugabe des Binders erhöht werden, da sonst aufgrund der stark gestiegenen Viskosität keine Durchmischung mehr möglich ist. Im Anschluss an die Präparation ruht der Schlicker für 48 h. In dieser Zeit können die während der Aufbereitung eingetragenen Blasen im Schlicker aufsteigen, wodurch Fehlstellen in der Folie vermieden werden. Zusätzlich wird der Schlicker in einem an eine Pumpe angeschlossenen Exsikkator ent-

Tab. 2: Arbeitsablauf bei der Schlickeraufbereitung. Die Komponenten werden nacheinander in PE-Flaschen gefüllt und in Taumelmischern homogenisiert.

Schritt	Komponente	Homogenisierung
1	Pulver bzw. Pulvermischung Dispergierer – Nuosperse FX 9086 Mahlkugeln Lösungsmittel	1 h
2	Reisstärke – Remy FG	20 h
3	Plastifizierer Typ I – S-2075	1 h
4	Binder – PVB 98	1 h
5	Plastifizierer Typ II – PEG400	1 h

gast, bevor er vergossen wird. Für kleinere Ansätze wurde eine Versuchsgießbank mit fixierter Folie und bewegtem Gießschuh benutzt (Fa. JOHANN FISCHER, ASCHAFENBURG). Bei größeren Schlickermengen findet die Foliengießbank FAG500 der Fa. SAMA MASCHINENBAU GMBH Verwendung, bei der die Folie unter fixierten Doctorblades hindurchgeführt wird (siehe Abbn. 12 und 13). Nach einer Einlaufphase können durch eine manuelle Füllstandskontrolle im Gießschuh gleichmäßig dicke Grünfolien hergestellt werden.

Zur Herstellung von asymmetrischen Strukturen mit einer Funktionsschicht aus $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) wurden Substrate des gleichen Materials benutzt. Materialien aus dem $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Screening (A68SFC) wurden auf Substrate aus einer Mischung aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (L58SFC) und Co-dotiertem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CGO) aufgetragen (näheres zur Co-dotierung in Kap. 3.2.2). Das Massenverhältnis der Pulverkomponenten beträgt $m(\text{La58SFC}):m(\text{CGO})=68:32$. Die Anteile der verwendeten Foliengießschlicker sind in Tab. 3 angegeben, wobei ein Feststoffgehalt im Lösungsmittel von 30 Vol-% gewählt wurde. Die Doctorbladehöhe wurde bei allen Abgüssen auf 1,9 mm eingestellt und die Gießgeschwindigkeit betrug jeweils 200 mm/min. Runde Proben wurden nach dem Abguss mit Henkellocheisen ausgestanzt, andere Formen mit einem Skalpell ausgeschnitten.

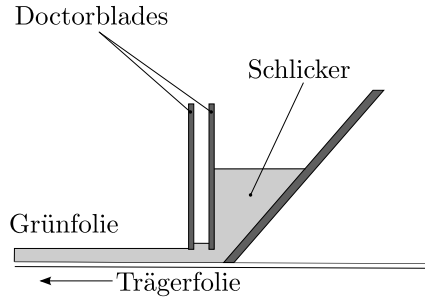


Abb. 12: Verfahrensprinzip des Doctor-Blade-Verfahrens zum Foliengießen nach [Mis00].



Abb. 13: Foliengießbank für große Schlickeranordnungen mit einer Gießbreite von bis zu 50 cm.

Tab. 3: Eingesetzte Komponenten für die Schlickerherstellung von BSCF- und La58SFC/CGO-Schlickern. Masseverhältnis $m(\text{La58SFC}):m(\text{CGO})=68:32$ in den LSCH-Folien. Alle Schlicker mit 30 Vol-% Feststoffgehalt (Anteile der Zusatzstoffe sind relativ zur Pulvermasse angegeben).

		BSCH1	BSCH2	LSCH4	LSCH5	LSCH6	LSCH7
Pulvereinwaage	g	150	150	190	190	200	200
Reisstärke	m-%	5	15	15	22	22	22
Dispergierer	m-%	2,5	3	3	3	3	3
Plastifizierer Typ I	m-%	6	6	6	6	6	7,5
Binder	m-%	6	7	8	7	6	7,5
Plastifizierer Typ II	m-%	3	3	3	3	4	4

3.2.2 CoatMix-Verfahren und Warmpressen

Beim CoatMix[®]-Prozess werden Pulver oder Pulvermischungen mit einem Formaldehydharz beschichtet und so ein Granulat für die Formgebung durch Warmpressen hergestellt (siehe Abb. 14). Das thermoplastische Formaldehydharz (Bakelit[®]) wird zunächst in unvergälltem Ethanol gelöst. Die benötigten Pulver werden ebenfalls in unvergälltem Ethanol gemahlen und im Anschluss direkt der Binderlösung zugegeben. Damit soll die Trocknung nach der Mahlung vermieden werden, die normalerweise zu Agglomeraten führt, die oftmals im weiteren Prozess nicht mehr beseitigt werden können. Der Ethanolanteil wird durch Abdampfen auf den gewünschten Wert eingestellt. Danach wird eine stark verdünnte wässrige Schwefelsäurelösung zugegeben

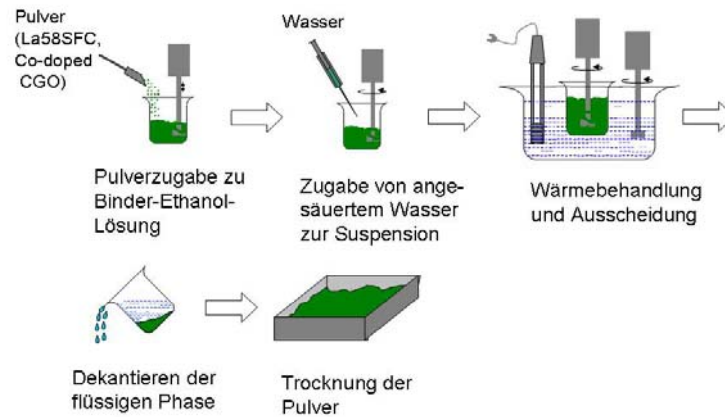


Abb. 14: Verfahrensprinzip zum CoatMix®-Prozess.

(1 ml konzentrierte H_2SO_4 auf 1 l Wasser). Bakelit ist in Wasser unlöslich, deshalb beginnt dieser oberhalb eines bestimmten Wassergehalts aus der Lösung auszufallen und lagert sich dabei an den Partikeln der Suspension an. Nach dem Abschluss des Ausscheidungsprozesses sinken die beschichteten Partikel in der ruhenden Suspension auf den Boden des Becherglases und die übrige Flüssigkeit wird dekantiert. Anschließend wird der Bodensatz mehrmals gewaschen und in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Granulat wird mit einem Sieb der Maschenweite $120\ \mu\text{m}$ gesiebt und kann danach für die Formgebung durch uniaxiales Warmpressen genutzt werden.

In Tab. 4 sind die verarbeiteten Komponenten der verwendeten CoatMix-Pulver aus L58SFC und Co-dotiertem CGO angegeben. Die Co-Dotierung erfolgte durch die Zugabe von Co-Nitrat zu einer CGO-Suspension und einer anschließenden Kalzinierung bei 400°C . Dem CGO wurde Co-Nitrat entsprechend $6,1\ \text{m-}\%$ Co_3O_4 zugegeben.

Das uniaxiale Warmpressen der CoatMix-Proben wurde mit Pressformen des Durchmessers $d=27\ \text{mm}$ durchgeführt. Nach dem Befüllen werden diese in einem Trockenschrank auf 120°C erhitzt. Die Temperatur wird durch eine Bohrung in der Pressform kontrolliert. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird die Matrize aus dem Ofen ent-

3 Experimentelle Durchführung

Tab. 4: Inhaltsstoffe der hergestellten CoatMix-Ansätze aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ und Co-dotiertem $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

		LCM2	LCM3
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	g	120	136
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (Co-dot.)	g	80	64
Polymerharz	g	86	50
Pulveranteil	m-%	70	80
Pulveranteil	Vol-%	32	45

nommen und direkt gepresst, um eine starke Abkühlung des Materials zu vermeiden. Alle Proben wurden mit ca. 1 MPa auf eine Höhe von $h=1,5$ mm gepresst.

3.3 Schichtherstellung mittels Siebdruck

Für die Herstellung asymmetrischer Membranen mittels Siebdrucktechnik müssen zunächst geeignete Pasten hergestellt werden, die den Druck einer fehlerfreien Schicht ermöglichen. Hauptinhaltsstoffe der benutzten Pasten sind das gemahlene Pulver, eine Binderkomponente sowie ein Lösungsmittel, das im Anschluss an den Druckvorgang verdampft wird. Ethylcellulose verschiedener Viskositäten wurde als Binder (45 cPs und 3,5-5,5 cPs Ethylcellulose von Fa. SIGMA ALDRICH) und Terpeneol (FA. FLUKA) als Lösungsmittel genutzt. Dabei werden Vorlösungen von Ethylcellulose in Terpeneol genutzt, die teilweise vor der Homogenisierung mit reinem Terpeneol verdünnt werden, um den angestrebten Binder- und Pulveranteil einzustellen. Die Ethylcellulosekonzentration der Vorlösungen beträgt 6 m-% für die Cellulose mit 45 cPs und 12 m-% für die Cellulose mit 3,5-5,5 cPs. Zusätzlich wurde zum Teil Dispergiermittel Nuosperse FA 196 der Fa. ELEMENTIS zugegeben werden, das eine Agglomeration der Pulverpartikel in der Paste verhindern soll. Die Komponenten werden in einem Dreiwalzwerk vermischt (siehe Abb. 15). Durch die sukzessive Verringerung der Spaltbreite bis zu 10 μm und die damit einhergehende Erhöhung der Scherkräfte wird die Mischung ausreichend homogenisiert und noch vorhandene Agglomerate zerstört.

Im Verlauf der Arbeit konnten einige Aspekte der Pastenaufbereitung deutlich verbessert werden. So wurde die Mahlung auf Durchmesser kleiner 0,5 μm direkt in Terpi-

Tab. 5: Verwendete Siebdruckgewebe.

Gewebe- feinheit	Maschen- weite μm	Fadendurch- messer μm	Material %	Offene Siebfläche %	Nassschicht- dicke (NSD) μm
15-200	465	200	Polyester	49	171
300/65	300	65	Edelstahl	68	95

neol durchgeführt, um einen weiteren Trocknungsprozess und die damit einhergehende Agglomeration zu verhindern. Die Suspension aus Pulver, Dispergiermittel und Terpeneol wurde nach der Mahlung mit Filtern der Maschenweite 30 μm abgesiebt, um größere Restagglomerate zu entfernen. Außerdem erfolgte die Homogenisierung der Pasten zum Ende im Reinraum, um einen zusätzlichen Eintrag von Staub zu verhindern.

Beim Siebdruck werden die Pasten mit einem Rakel durch einen Sieb auf ein untergelegtes Substrat aufgetragen. Das Siebgewebe hat dabei großen Einfluss auf das Druckergebnis, da durch die Geometrie der Maschen die Scherkräfte auf die Paste und damit die Viskosität und das Verlaufen der Paste beeinflusst werden. In Tab. 5 sind die hier benutzten Siebdruckgewebe und einige ihrer Parameter aufgelistet. Das Edelstahlsieb bietet dabei eine sehr große offene Siebfläche, die ein Verlaufen der Paste vereinfacht. Mit dem Polyestersieb und dessen großer Nassschichtdicke können höhere Schichtdicken erreicht werden, ohne mehrere Druckvorgänge durchzuführen. Die mit den Siebgeweben bespannten Rahmen werden in einem Siebdrucker genutzt, bei dem das Rakel manuell über das Siebgewebe bewegt wird (siehe Abb. 16). Beim Druckvorgang wird es je einmal gegenläufig über die offene Siebstelle geführt. Das Substrat muss während des Druckvorgangs fixiert werden, um ein seitliches Verschieben und ein Ankleben am Siebgewebe zu verhindern. Nach jedem Druckschritt werden die Proben im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. In Tab. 6 sind die Zusammensetzungen einiger Pasten angegeben, für welche typischerweise 10-20 g Pulver verarbeitet werden. BSCF-Pasten wurden ohne Zugabe von Dispergierer und ohne Verdünnung der Vorlösung mit 6 m-% Ethylcellulose (45 cPs) hergestellt. Bei den Screeningmaterialien ergaben sich höhere Viskositäten, weshalb hier durch Variation der Anteile des Pulvers



Abb. 15: Dreiwalzwerk zur Homogenisierung von Siebdruckpasten.

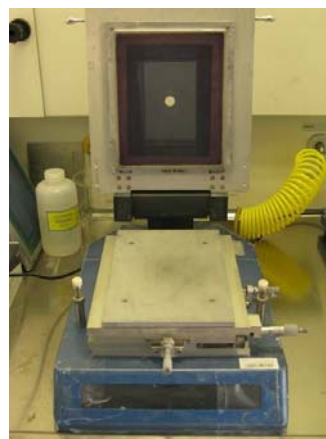


Abb. 16: Handsiebdrucker mit eingebautem Sieb mit runder Druckschablone.

Tab. 6: Zusammensetzungen von Siebdruckpasten für BSCF- und A68SFC-Pasten. Der Pulveranteil bezieht sich auf das Pastenvolumen. Die Anteile von Binder und Dispergierer sind auf die Pulvermasse bezogen. Bei P18 aus La68SFC wurde das Pulver in Terpeneol gemahlen.

		BSCF P08	La68SFC P06	La68SFC P08	La68SFC P18 (Sus)
mittlere Korngröße (d_{50})	μm	2,0	0,29	0,29	0,33
Pulveranteil	Vol-%	20	20	18	18
Ethylcellulose typ	cPs	45	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5
Binderanteil	m-%	4	4	2	4,5
Dispergierer	m-%	0	1	1	5

in der Suspension oder des Dispergierers und Binders Einfluss auf das Fließverhalten genommen wurde.

3.4 Wärmebehandlung

Für die verschiedenen Charakterisierungsverfahren dieser Arbeit wurden Tabletten, Stäbe oder Zylinder aus den untersuchten Materialien hergestellt, wobei die genaue

Probengeometrie bei den jeweiligen Messverfahren angegeben wird (siehe Kap. 3.5). Alle Proben wurden an Luft entbindert und gesintert. Die gefertigten Bulkproben wurden ohne Zusatz von Presshilfsmitteln hergestellt, wodurch hohe Aufheizraten von 300 K/min möglich sind. Die Mehrzahl der Proben wurde für 5 h bei Maximaltemperatur gehalten (siehe Abb. 17).

Die Grünfolien und warmgepressten Substrate enthalten hohe Anteile an organischen Bestandteilen. Teils sind dies flüchtige Inhaltsstoffe, teils verbrennen die Inhaltsstoffe an Luft. Für beide Arten von Substraten wurde das gleiche Entbinderungsprogramm mit einer sehr niedrigen Aufheizrate von 30 K/h im Bereich von 200°C-800°C benutzt (siehe Abb. 18). Damit soll der Ausbildung von Rissen durch die entstehenden gasförmigen Komponenten vorgebeugt werden.

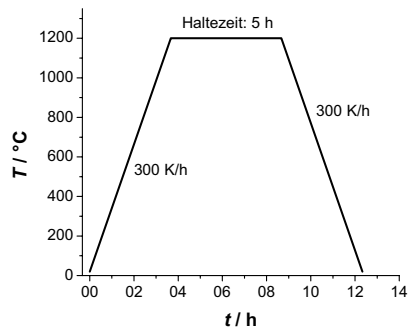


Abb. 17: Typisches Sinterprogramm für Bulkproben. Maximaltemperatur: $T_{max}=1200^{\circ}\text{C}$

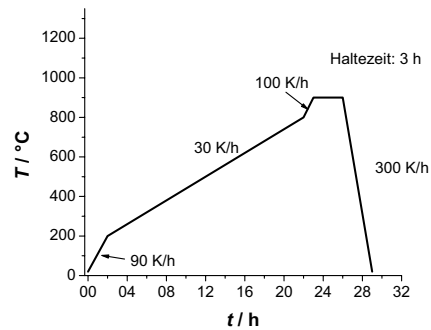


Abb. 18: Typisches Entbinderungs- und Vorsinterprogramm für foliengegossene und warmgepresste Substrate.

3.5 Charakterisierungsmethoden

3.5.1 Chemische Analyse

Die Analysen der chemischen Zusammensetzung wurden in der Zentralabteilung Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums durchgeführt. Die Kationenanteile ergeben sich durch optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Dazu werden die Proben zunächst in einem Gemisch aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen. Mittels Ultraschall wird diese Lösung zerstäubt und in einen Argon-Plasmastrahl geleitet. Die vorhandenen Elemente werden angeregt und emittieren dabei charakteristische elektromagnetische Strahlung, die von einem Spektrometer erfasst wird. Im Anschluss daran ermöglicht die element-spezifische Strahlung in Kombination mit Referenzmessungen an Eichlösungen die qualitative und quantitative Analyse von Materialien. Der Fehler beträgt standardmäßig 3 % kann jedoch durch die Auswertung mehrerer Spektrallinien auf ca. 1 % gesenkt werden. Bei der Berechnung der Zusammensetzung wurden die Kationenanteile auf den Sollanteil (z.B. 1,98 bei $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) normiert. Es wurde das Messsystem Iris der Fa. TJA benutzt.

3.5.2 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie an Pulvern werden die vorliegenden Kristallstrukturen im zu untersuchenden Material näher bestimmt. Röntgenstrahlen werden am Raumgitter des Kristalls gebeugt. Unter bestimmten geometrischen Bedingungen tritt dabei konstruktive Interferenz auf. Dazu muss der Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ mit den Netzebenenabständen d des Kristallgitters in einem bestimmten Winkel θ stehen. Dieser Fall wird durch die BRAGG-sche Gleichung beschrieben (siehe Glg. 3.1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

n ist dabei eine ganze Zahl. Die abweichenden Symmetrieverhältnisse in verschiedenen Kristallgittern sowie die Abstände der Atome ergeben dabei eine charakteristische

Reflexfolge, die sich nach Abgleich mit Datenbanken bestimmten Strukturen zuordnen lässt. Der Anteil der zu detektierenden Phase darf dabei nicht zu gering sein, da sonst durch Messungen mit üblichen Verweilzeiten pro Messschritt kein ausreichend großes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird.

Es wurde ein Röntgendiffraktometer D5000 der Fa. SIEMENS unter Verwendung von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda=0,15046$ nm) benutzt.

3.5.3 Abbildende Verfahren

Zur optischen Analyse werden je nach gewünschter Vergrößerung oder untersuchtem Merkmal verschiedene Abbildungssysteme benutzt.

Bei niedrigen Vergrößerungen (z.B. für Übersichtsaufnahmen) wurden Querschliffe der Proben erstellt und an einem inversen Auflichtmikroskop der Fa. CARL ZEISS betrachtet.

Vergrößerungen größer 1000 : 1 erfordern ein Elektronenmikroskop, da das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts begrenzt wird. In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) rastert ein gerichteter Elektronenstrahl die Probenoberfläche ab. Die Anzahl und Energie der von jedem Messpunkt emittierten Elektronen lässt unter Nutzung verschiedener Detektoren auf unterschiedliche Gefügemerkmale schließen. Geeignete Detektoren wandeln die Elektronenstromstärke jedes Messpunkts in Grauwerte um, aus denen sich die Abbildung der Probe ergibt.

Im Topographiekontrastmodus werden Sekundärelektronen (SE) von einem SE-Detektor erfasst. Sekundärelektronen werden durch den eintreffenden Elektronenstrahl oberflächennah emittiert und haben geringe Energien (≤ 50 eV). Der Detektor ist dabei seitlich angebracht. Dem Detektor zugewandte Oberflächen erscheinen heller als dem Detektor abgewandte Oberflächen. Zusätzlich treten bei exponierten Bereichen Kanteneffekte auf, die diese besonders hell erscheinen lassen. Der Modus dient beispielsweise zur Charakterisierung von Bruchflächen und Pulvermorphologien.

Im Rückstreumodus können an einem Querschliff Bestandteile des Materials mit abweichenden mittleren Ordnungszahlen $\bar{Z}$ unterschieden werden. Der Detektor für die Rückstreuelektronen (RSE) befindet sich direkt oberhalb der Probe. Dabei werden von Bereichen mit höherem $\bar{Z}$ mehr Elektronen elastisch gestreut und vom Rückstreudetektor erfasst als bei niedrigen $\bar{Z}$. Diese Bereiche erscheinen demnach heller. Einerseits wurde dieser Modus zum Nachweis von Zweitphasen nach Sinterungen benutzt sowie zur quantitativen Bestimmung der Substratporosität.

Eine Möglichkeit zur genaueren Identifizierung der vorhandenen Phasen bietet die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS). Der Elektronenstrahl schlägt im Material Elektronen aus kernnahen Orbitalen der vorhandenen Elemente heraus. Diese Lücken werden von energiereicheren Elektronen neu besetzt und die Energiedifferenz in Form eines Röntgenquants abgegeben. Dessen Wellenlänge ist für das jeweilige Atom charakteristisch. In einem Halbleiterdetektor werden durch ein eintreffendes Photon Elektronen-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl proportional zur Energie des Röntgenquants ist. Nach einer bestimmten Messzeit können aus der Anzahl an gemessenen Quanten für die charakteristische Energie einer Atomsorte Rückschlüsse auf deren Häufigkeit im untersuchten Probenbereich gezogen werden. Verschiedene Probenbereiche können mit diesem Verfahren qualitativ und unter bestimmten Annahmen auch quantitativ bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden.

Um Bilder im Materialkontrast bei mittleren Vergrößerungen aufzunehmen, wurde das Tischgerät PHENOM der Fa. FEI benutzt. Bei Vergrößerungen bis 10000 : 1 wurde ein REM vom Typ ULTRA 55 mit Gemini-Säule der Fa. CARL ZEISS verwendet und die Software Inca der Fa. OXFORD INSTRUMENTS zur EDS-Analyse.

3.5.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ_{elek} wurde mittels 4-Punkt-Messung bestimmt. Dazu wird ein Stab mit den Abmessungen $40 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ uniaxial gepresst, der nach dem Sintern mit Silberdraht und Silberpaste kontaktiert wird. Über die äußeren Kontakte werden Ströme der Stromstärken $I = \pm 0,005 \text{ A} \dots \pm 0,1 \text{ A}$ angelegt und an den inneren

Kontakten der Spannungsabfall ΔU gemessen. Durch die Einbeziehung der Probenquerschnittsfläche A und des Abstands der inneren Kontakte S ergibt sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Materials nach folgender Gleichung:

$$\sigma_{elek} = \frac{\Delta I}{\Delta U} \cdot \frac{S}{A} \quad (3.2)$$

Die Messungen wurden im für die spätere Anwendung relevanten Temperaturbereich von 900°C bis 600°C in einem Quarzglasaufbau durchgeführt, der von einem Rohr-Ofen erhitzt wird. Innerhalb des Quarzrohrs liegen zum Verbinden der Silberdrähte Kontaktstellen aus Platin vor, die durch Keramikrohre an die vier vorhandenen Messplätze in der Heizzone geführt werden. Ein Thermoelement nahe der Probe ermöglicht die Kontrolle der anliegenden Temperatur. Der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre wird durch unterschiedliche Verhältnisse von Argon und Luft variiert und mittels Lambdasonde überprüft. In Tab. 7 sind die benutzten Gasmischungen dargestellt.

Tab. 7: Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit benutzte Gase bzw. Gasmischungen.

$p(\text{O}_2)$ [atm]	$F(\text{Ar})$ [ml _n /min]	$F(\text{Luft})$ [ml _n /min]
$2,1 \cdot 10^{-1}$	0	50
$2 \cdot 10^{-2}$	200	20
$2 \cdot 10^{-3}$	200	2

3.5.5 Dilatometrie

Mit dem Dilatometer wird das thermische Ausdehnungsverhalten von Probekörpern in einem bestimmten Temperaturbereich untersucht. Bei der Herstellung von Werkstoffverbunden ist ein Abgleich der Ausdehnung der einzelnen Komponenten nötig (siehe Kap. 2.5). Dies betrifft zum einen das Sinterverhalten, zum anderen den Unterschied der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien. Bei

den eingesetzten Perowskiten muss auch die chemische Dehnung aufgrund des Sauerstoffausbaus beachtet werden (siehe Kap. 2.3).

Beim Dilatometerverfahren werden Probekörper mit planparallelen Stirnflächen in einem Rohrofen erhitzt und die Längenänderung durch einen Stempel gemessen, an den ein induktives Wegemesssystem angeschlossen ist. Der Quotient aus Längenänderung $\Delta l(T)$ bei der Temperatur T und Ausgangslänge l_0 ergibt die lineare Schwindung $\varepsilon(T)$:

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta l(T)}{l_0} \quad (3.3)$$

Für Sinterversuche wurden uniaxial gepresste Zylinder mit einem Durchmesser von $d=8$ mm und einer Höhe $h \approx 5$ mm im Grünzustand verwendet.

Zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α wurden zunächst Stäbe mit den Abmessungen $l \times b \times h = 40 \times 5 \times 5$ mm³ gepresst und die fertig gesinterten Stäbe im Anschluss auf eine Länge von $l_0=25$ mm gebracht. Aus der Längenänderung $\Delta l(T)$, Ausgangslänge l_0 und der Temperaturänderung ΔT wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ mittels folgender Gleichung berechnet:

$$\alpha(T) = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta l(T)}{l_0} = \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0} \quad \left(\alpha_{diff} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \right) \quad (3.4)$$

Der Ausdehnungskoeffizient mittelt demnach die Ausdehnung über den Temperaturbereich von T_0 (hier 30°C) bis zur aktuellen Temperatur T . Der differentielle Ausdehnungskoeffizient α_{diff} kann davon abweichen.

Die Versuche wurden an einem Dilatometer DIL 402 C der Fa. NETZSCH in Luft durchgeführt und die Messwerte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α mit Messungen an Saphirvergleichskörpern korrigiert.

3.5.6 Charakterisierung der Durchströmbarkeit

Bei einem asymmetrischen Membranaufbau muss durch das poröse Substrat eine ausreichende Gasversorgung gewährleistet werden, um die Triebkraft ausreichend hoch zu

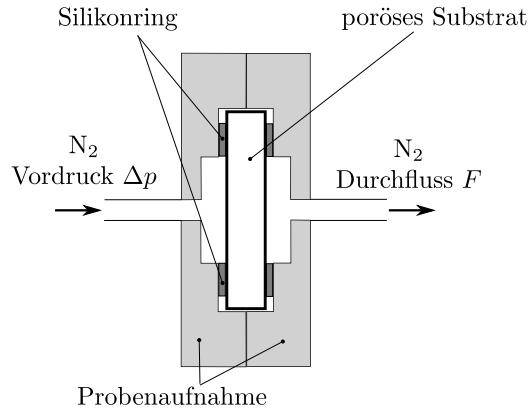


Abb. 19: Aufbau zur Messung der Durchströmbarkeit. Die Messung erfolgt an endgesinterten unbeschichteten Proben ($d \approx 20$ mm).

halten. Die Durchströmbarkeit der Substrate wurde mit dem in Abb. 19 dargestellten Aufbau an runden Substraten ($d \approx 20$ mm) im endgesinterten unbeschichteten Zustand gemessen. Auf einer Seite der Probe wird Stickstoff mit definiertem Überdruck angelegt. Auf der gegenüberliegenden Seite wird mit einem Durchflussmesser ADM 2000 der Fa. AGILENT TECHNOLOGIES bestimmt, wieviel Gas bei diesem Druck durch das Substrat strömt. Unterschiedliche Höhen der Substrate werden durch die Unterlage von Silikonfolienringen ausgeglichen. Die Probenaufnahme muss vor dem Versuch fest verschraubt werden, um ein Austreten von Gas aus dem System zu verhindern und eine ausreichende Abdichtung der Gasräume zu realisieren.

3.5.7 Rheologie

Für die Verarbeitung einer Paste ist vor allem deren Fließverhalten entscheidend, das mit einem Rheometer charakterisiert wird. In der hier verwendeten Kegel/Platte-Geometrie wird dabei eine geringe Menge Paste auf eine Platte aufgebracht und diese unter einem aufgesetzten stumpfen Kegel verteilt. Durch den Neigungswinkel α der Kegelspitze und den definierten Abstand zwischen Kegel und Platte wird das kom-

plette Pastenvolumen mit der gleichen Scherrate $\dot{\gamma}$ beansprucht. Diese errechnet sich aus dem Verhältnis zwischen dem Geschwindigkeitsunterschied ∂v zweier benachbarter Flüssigkeitsschichten und deren Abstand ∂h .

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial h} \quad (3.5)$$

Mit dem vom Rheometer bestimmten Drehmoment M_d ergibt sich mit dem Kegelradius r folgender Zusammenhang für die auf die Paste wirkende Schubspannung τ .

$$\tau = \frac{3}{2} \pi r^3 \cdot M_d \quad (3.6)$$

Die dynamische Viskosität η berechnet sich anschließend nach

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3M_d}{2\pi r^3} \cdot \frac{\tan \alpha}{\omega} \quad (3.7)$$

mit ω als Winkelgeschwindigkeit bzw. Drehzahl des Messsystems.

Siebdruckpasten sind keine newtonschen Fluide, die dynamische Viskosität η bleibt demnach bei variierender Beanspruchung nicht konstant. Siebdruckpasten zeigen scherverdünnendes Verhalten, wobei die höchste Scherrate und damit die niedrigste dynamische Viskosität beim Absprung des Siebes vom Substrat erreicht wird. Im Anschluss muss die Viskosität der Paste noch ausreichend niedrig sein, damit die durch das Sieb hinterlassenen Eindrücke von Paste bedeckt werden können und sich die Oberfläche vollständig einebnet [Sch99].

In dieser Arbeit wurde ein Physica MCR der Fa. ANTON PAAR benutzt. Dabei wurden die Scherraten bis $\dot{\gamma}=1000 \text{ s}^{-1}$ erhöht, diese für eine Minute gehalten und anschließend erneut kontrolliert auf eine Scherrate von $\dot{\gamma}=0,1 \text{ s}^{-1}$ abgesenkt. Für einige Pasten wurde die Viskosität auch bei Temperaturen um $T=60^\circ\text{C}$ aufgenommen, da das Lösungsmittel der aufgedruckten Schicht bei dieser Temperatur im Trockenschrank verdampft wird.

3.5.8 Bestimmung der Helium-Leckrate

Aufgrund des Verfahrensprinzips müssen die hergestellten Membranstrukturen möglichst gasdicht sein, um den Partialdruckgradienten über die Membran möglichst hoch zu halten (siehe Kap. 2.2). Zur Kontrolle wird ein Heliumlecktest mittels Auspumpmethode durchgeführt. Durch einen geeigneten Probenhalter mit Gummidichtungen werden die Membranen so an das Gerät angeschlossen, dass zwei separate Gasräume entstehen. Die Turbomolekularpumpe des Lecktesters erzeugt zu Beginn der Messung auf der Vakuumseite einen Unterdruck und an der Atmosphärenseite wird das Testgas Helium an der Membran vorbeigeströmt. Bei vorhandenen Leckagen der Membranstruktur gelangt Helium auf die Vakuumseite und wird dabei von einem Massenspektrometer detektiert. Der Massenfilter des Spektrometers ist fest auf die Atommasse von Helium ($m=4$ u) eingestellt und detektiert als Messgröße den atomaren Teilchenstrom $\dot{N}$, aus dem schließlich die He-Leckrate als zeitbezogene Änderung des $p \cdot V$ -Werts berechnet wird.

$$\frac{d}{dt}(p \cdot V) = -\frac{\dot{N}}{N_A}(R \cdot T) \quad (3.8)$$

Dieser vom Gerät in (mbar · l/s) ausgegebene Messwert wird anschließend noch auf die Messfläche von 0,8 cm² bezogen. Für die Messung wurde ein Heliumlecktester HLT260 der Fa. PFEIFFER VACUUM GMBH verwendet. Bei asymmetrischen Membranen kann der Rand der Proben stark gekrümmt sein, was die Einspannung in den Probenhalter verhindert. In diesem Fall wird die Substratseite so weit abgeschliffen, bis die nur wenig gekrümmte Mitte der Probe verbleibt. Diese hält den Belastungen bei der Einspannung in der Regel stand.

3.5.9 Messung der Permeationsrate

Im in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau wird die Permeationsrate über die Sauerstoffkonzentration im Permeat $c(\text{O}_2)$ berechnet. Mithilfe des Permeatdurchflusses F

und der effektiven Membranfläche A kann so die Permeationsrate j bestimmt werden:

$$j = c(\text{O}_2) \cdot \frac{F(\text{Permeat})}{A} \quad (3.9)$$

Die Membran wird dazu in einen Quarzglasrezipienten eingebaut und von Feed- und Sweepgas angeströmt (Abbn. 20 und 21). Als Sweepgas wird in diesem Fall Argon (Reinheit: 5.0) genutzt und als Feedgas Umgebungsluft. Standardmäßig wird das Feedgas mit einem Durchfluss $F_{Feed}=100 \text{ ml}_n/\text{min}$ und das Sweepgas Argon mit $F_{Sweep}=50 \text{ ml}_n/\text{min}$ angeströmt. Aufgrund der hohen Permeationsraten wird für BSCF der Feeddurchfluss auf $F_{Feed}=250 \text{ ml}_n/\text{min}$ erhöht, damit der Sauerstoffpartialdruck an der Membranoberfläche der Feedseite nicht merklich abnimmt. Zur Variation der Sauerstoffpartialdrücke auf der Feedseite kann der Sauerstoffanteil im Feedstrom durch die Zumischung von reinem Sauerstoff erhöht werden. Auf der Sweepseite wird $p(\text{O}_2)$ durch die Größe des Argondurchflusses beeinflusst. Alle Gasströme werden von kalibrierten Massendurchflussreglern gesteuert. Die Temperatur in der Nähe der Membran wird durch ein Thermoelement erfasst und zusammen mit den Konzentrationsdaten aufgezeichnet. Um die beiden Gasräume abzutrennen, werden Goldringe mit einem Drahtdurchmesser von $d_{Draht}=1 \text{ mm}$ und einem Außendurchmesser von $d=15 \text{ mm}$ als Dichtung benutzt. Die Abdichtung erfolgt bei $T=1000^\circ\text{C}$ durch eine aufgebrachte Federkraft. Im Gegensatz zur Darstellung in Abb. 21 wird statt des Keramikrohrs ebenfalls ein Quarzglasrohr zur Anströmung des Sweepgases benutzt. Aufgrund der starken Einflüsse der Strömungsverhältnisse wird damit der eingestellte Abstand von 5 mm zwischen Membran und Sweeprohrauslass über den gesamten Temperaturbereich erhalten.

Die Anlage besteht aus zwei Messplätzen, die durch eine rechnergesteuerte Gas- und Temperaturkontrolle unabhängig voneinander betrieben werden können. Eine Software schaltet dabei die Ventile so, dass der zu messende Gasstrom in das Massenspektrometer eingeleitet wird. Beim Parallelbetrieb beider Öfen kann so die Zeit der Temperaturwechsel oder der Einstellung eines stationären Zustands im einen Ofen mit der Erfassung von Daten des anderen genutzt werden.

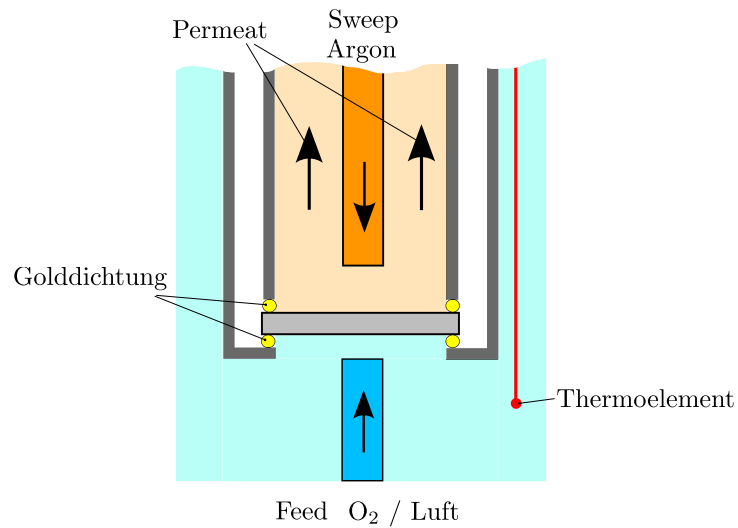


Abb. 20: Schematische Anordnung der Membran im Quarzglasrezipienten.

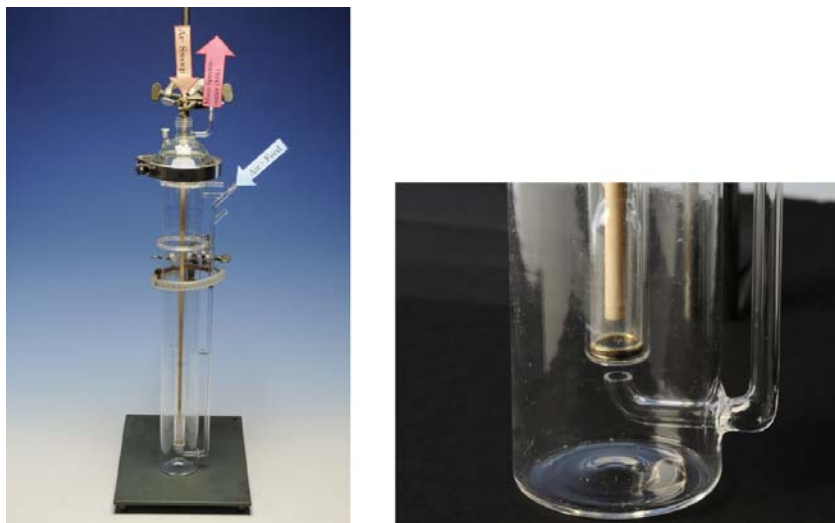


Abb. 21: *links:* Gesamtansicht Quarzglasrezipient. *rechts:* Detailansicht einer eingebauten Membran mit Golddichtungen. Das Sweeprohr ist zur Verdeutlichung aus Keramik, im Versuch wird ein Quarzglasrohr eingesetzt.

Zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration im Permeat wird ein Quadrupol-Massenspektrometer „OmniStar“ der Fa. PFEIFFER VACUUM verwendet. Der Permeatstrom wird dazu in ein Gaseinlasssystem gelenkt, in dem der atmosphärische Druck mit Hilfe einer Kapillare ($d=0,15$ mm; $l=1$ m) und einer Einlassblende auf Werte kleiner $5 \cdot 10^{-6}$ mbar in der Analysatorkammer sinkt, die durch eine Turbomolekularpumpe evakuiert wird. In dieser werden die Gasmoleküle ionisiert, durch das Quadrupolstabsystem des Geräts gefiltert und im Anschluss daran mit einem Faraday-Detektor erfasst. Es wurden die Ionenströme von Ar, O₂ und N₂ detektiert und diese auf die Konzentrationen der Bestandteile umgerechnet. Dazu wurde das System vor jeder Messung mit Kalibriergasen der Fa. LINDE kalibriert. Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Kalibriergase sind: Kalibriergas 1 – 1% O₂, 0,1% N₂ und Grundgas Argon, Kalibriergas 2 – 0,5% O₂, 0,1% N₂ in Grundgas Argon. Diese wurden während längeren Messungen auch zur Prüfung der Stabilität des Messsystems genutzt. Die Kontrolle des Stickstoffgehalts ist notwendig, um den zusätzlichen Sauerstoffanteil abzuschätzen, der durch Leckage an den Golddichtungen oder durch Fehler in der Membran in den Permeatstrom eingetragen wird. Es wird davon ausgegangen, dass mit dem durchtretenden Stickstoff von der Luftseite gleichzeitig auch Sauerstoff im Verhältnis 78,1:20,9 ($c(\text{N}_2) : c(\text{O}_2)$ in Luft) mit eingebracht wird. Dieser wird von der Gesamtkonzentration des Sauerstoffs abgezogen. Der Durchfluss des Permeats $F(\text{Permeat})$ aus Glg. 3.9 wird aus dem Sweepgasfluss berechnet, der sich durch den permeierenden Sauerstoff und die Leckageanteile vergrößert. Die Permeationsrate j ergibt sich unter Berücksichtigung der genannten Einflüsse nach folgender Gleichung:

$$j = \left[c(\text{O}_2) - c(\text{N}_2) \cdot \frac{0,2095}{0,7811} \right] \cdot \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{F(\text{Sweep})}{1 - c(\text{O}_2) - c(\text{N}_2)} \right) \quad (3.10)$$

Bulkmembranen der Screeningmaterialien für die Permeationsmessung wurden durch uniaxiales Pressen von Tabletten hergestellt. Üblicherweise werden Matrizen mit einem Durchmesser von $d=27$ mm und ein Pressdruck von 100 MPa genutzt. Nach dem Sintern werden die Scheiben durch Schleifen auf die gewünschte Höhe gebracht. Zum Abschluss erfolgt eine Oberflächenbehandlung mit Schleifpapier P1200, um vergleichbare Oberflächenzustände der Proben einzustellen, die ebenfalls Einfluss auf die Permeationsraten haben [Kus06]. Die BSCF-Membranen wurden vom Hermsdorfer Institut für technische Keramik (HITK) gefertigt und geliefert.

Zur Berechnung von J_{O_2} werden die Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten der Membran benötigt (siehe Glg. 2.13). Für p''_{O_2} wird in dieser Arbeit die Sauerstoffkonzentration im Permeat genutzt, die mit dem Massenspektrometer bestimmt wird. Auf der Seite des hohen Sauerstoffpartialdrucks p'_{O_2} wird die Sauerstoffkonzentration im Retentat indirekt berechnet, indem vom Sauerstoffanteil des anströmenden Feed-gases die permeierende Sauerstoffmenge abgezogen wird.

$$c_{O_2}(\text{Retentat}) = \frac{[F(\text{Feed}) \cdot c_{O_2}(\text{Feed})] - F_{perm}}{F(\text{Feed}) - F_{perm}} \quad (3.11)$$

mit F_{perm} als dem durch die Membran permeierenden Sauerstofffluss.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Werkstoffcharakterisierung

Zur Herstellung der Membranstrukturen wurden verschiedene Materialien eingesetzt, deren Zusammensetzungen und Nomenklatur in Tab. 8 zusammengefasst sind. Mit $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) wurde ein Werkstoff mit einer sehr hohen ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} untersucht. Aufgrund des atypischen Ausdehnungsverhaltens und der offenen Fragen bezüglich der chemischen und mechanischen Stabilität (siehe Kap. 2.3), wurde darüber hinaus auch das System $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (A68SFC) bearbeitet, welches auf dem A-Platz mit verschiedenen Elementen substituiert wurde. Diese Werkstoffe weisen eine geringere Ionenleitfähigkeit auf, jedoch besitzen sie im Bezug auf die genannten Kriterien bessere Eigenschaften als BSCF.

Tab. 8: Verwendete keramische Materialien mit den dazugehörigen Abkürzungen und Herstellverfahren (Pulver aus Citrat-Komplexierung nur beispielhaft für die La- und Pr-Verbindungen angegeben).

Chemische Zusammensetzung	Abkürzung	Herstellung / Lieferant
$\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	La68SFC	Citrat-Komplexierung
$\text{Pr}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Pr68SFC	Citrat-Komplexierung
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	La58SFC	Sprühtrocknung / IEF-1
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	CGO	Festkörperreaktion / TREIBACHER
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF	Festkörperreaktion / TREIBACHER

4.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die Stöchiometrie der synthetisierten Pulver und der gelieferten Chargen wurde mittels ICP-OES untersucht. Die ermittelten Anteile inklusive ihrer Fehlergrenzen sind in Tab. 9 angegeben. Im Fall der mittels Citrat-Komplexierung hergestellten Pulver wurden die gewünschten Stöchiometrien sehr genau getroffen. Abweichungen wie beim Eu68SFC können u.a. auf eine Wasseraufnahme der Ausgangsstoffe zurückgeführt werden. Die Nitratverbindungen der Elemente sind hygroskopisch und so können sich trotz Lagerung in Exsikkatoren mit der Zeit Verschiebungen in der Zusammensetzung ergeben. Die angestrebte Unterstöchiometrie auf dem A-Platz wird jedoch bei allen Verbindungen eingehalten. Nach Mai sind für diese Materialien auch höhere Sauerstoffunterstöchiometrien zu erwarten, die zu höheren Ionenleitfähigkeiten führen [Mai04]. Daneben werden Restanteile von Lanthanidoxiden Ln_2O_3 im Gefüge vermieden. Diese würden durch die thermodynamisch begünstigte Umwandlung zu Ln-Hydroxiden und der damit einhergehenden Volumenzunahme zu Rissen oder zum vollständigen Zerfall der fertig gesinterten Proben führen [San03]. Dieses Phänomen wurde allerdings für keine der benutzten Verbindungen beobachtet.

Tab. 9: Mittels ICP-OES bestimmte Kationenanteile der verwendeten keramischen Materialien.

Sollzusammensetzung	Chemische Analyse
$\text{Ba}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0,69\pm0,02}\text{Sr}_{0,30\pm0,02}\text{Fe}_{0,80\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,67\pm0,01}\text{Sr}_{0,30\pm0,01}\text{Fe}_{0,78\pm0,01}\text{Co}_{0,20\pm0,01}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Pr}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Pr}_{0,69\pm0,01}\text{Sr}_{0,30\pm0,01}\text{Fe}_{0,80\pm0,01}\text{Co}_{0,20\pm0,01}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Nd}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Nd}_{0,66\pm0,01}\text{Sr}_{0,31\pm0,01}\text{Fe}_{0,81\pm0,01}\text{Co}_{0,20\pm0,01}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Sm}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0,66\pm0,02}\text{Sr}_{0,32\pm0,02}\text{Fe}_{0,81\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Eu}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Eu}_{0,64\pm0,02}\text{Sr}_{0,31\pm0,02}\text{Fe}_{0,83\pm0,02}\text{Co}_{0,21\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Gd}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Gd}_{0,68\pm0,02}\text{Sr}_{0,30\pm0,02}\text{Fe}_{0,80\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Dy}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Dy}_{0,66\pm0,02}\text{Sr}_{0,33\pm0,02}\text{Fe}_{0,80\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Er}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Er}_{0,67\pm0,02}\text{Sr}_{0,30\pm0,02}\text{Fe}_{0,81\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Ca}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ca}_{0,69\pm0,02}\text{Sr}_{0,30\pm0,02}\text{Fe}_{0,79\pm0,02}\text{Co}_{0,20\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,59\pm0,02}\text{Sr}_{0,39\pm0,02}\text{Fe}_{0,80\pm0,03}\text{Co}_{0,20\pm0,01}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	$\text{Ce}_{0,79\pm0,02}\text{Gd}_{0,21\pm0,01}\text{O}_{1,9}$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}_{0,50\pm0,02}\text{Sr}_{0,51\pm0,02}\text{Fe}_{0,21\pm0,01}\text{Co}_{0,79\pm0,02}\text{O}_{3-\delta}$

Die Stöchiometrien des sprühgetrockneten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (La58SFC) und der von TREIBACHER gelieferten Pulver stimmen ebenfalls gut mit den Sollzusammensetzungen der Pulver überein.

4.1.2 Kristallstruktur

Für La68SFC ist in Abb. 22 dargestellt, dass sich die Perowskitstruktur bereits bei Temperaturen um 850°C ausbildet. Bei Temperaturen oberhalb 1000°C werden die Reflexe noch etwas schärfer, weitere Strukturveränderungen können nicht gefunden werden.

In Abb. 23 sind die Diffraktogramme im Bereich $2\theta=20-70^\circ$ gegenübergestellt, die sich durch die Substitution des A-Platzes mit verschiedenen Elementen ergeben. Zusätzlich sind die Daten des $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) von TREIBACHER eingetragen, das eine kubische Struktur mit Reflexen bei 22° , 32° , 39° , 45° , 51° , 57° und 66° zeigt. Im

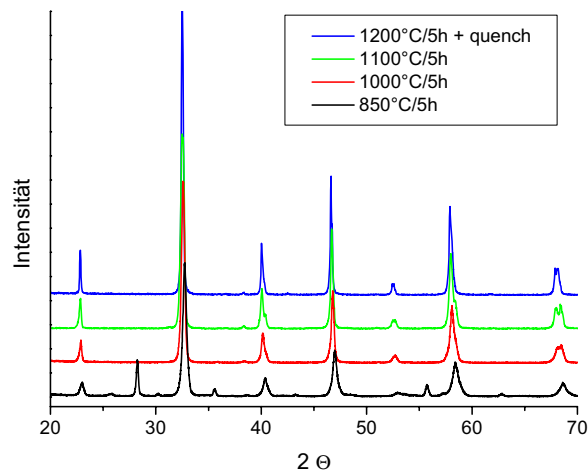


Abb. 22: Ausbildung der Perowskitstruktur bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen am Beispiel von La68SFC (Schrittweite: $0,02^\circ$, Verweilzeit: 1 s).

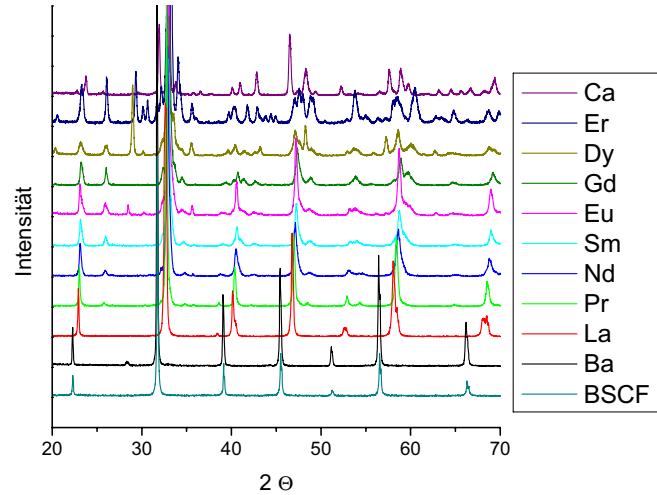


Abb. 23: Vergleich der Diffraktogramme des A-Platz-Screenings von A68SFC und dem gelieferten BSCF von TREIBACHER; alle Screeningmaterialien wurden oberhalb 1000°C kalziniert (Schrittweite: 0,02°).

Materialscreening bildet auch nur die Ba-haltige Variante einen kubischen Perowskit. Ein kleiner Anteil der Nebenphase BaFe_2O_4 ist durch einen Peak bei 28,5° erkennbar. La68SFC zeigt eine rhomboedrische Struktur, die einen zusätzlichen Reflex bei etwa 39° hat und bei größeren Beugungswinkeln eine Reflexaufspaltung zeigt. Die Substitution mit Pr, Nd und Sm erzeugt eine orthorhombische Struktur mit weiteren Reflexen bei 26°, 35°, 42°, 49° und 65°. Bei den Substitutionen mit den Elementen Eu, Gd, Dy und Er ist der Anteil an Nebenphasen deutlich größer. Bei der Phasenidentifikation werden neben den Reflexen für eine perowskitische Struktur die Reflexe der Einzeloxide wie Fe_2O_3 , Eu_2O_3 oder Dy_2O_3 gefunden. Die Verbindungen mit Dy und Er weisen auch Anteile von Spinellstrukturen im Material auf. Die Substitution mit einem 2-wertigen Ion auf dem A-Platz führt nur für Ba^{2+} zur perowskitischen Struktur. Ca68SFC bildet eine Brownmilleritstruktur mit einer geordneten Sauerstoffleerstellenüberstruktur aus (siehe Kap. 2.3). Die gleiche Tendenz wurde für das System $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ nachgewiesen, in dem die Brownmilleritbildung bei $x = 0$ durch eine Erhöhung des Bariumgehalts auf $x = 0,5$ verhindert wird [McI06].

Die Veränderungen der Kristallstruktur ergeben sich durch die verschiedenen Ionenradien der substituierten Elemente (siehe Kap. 2.3). Ba hat den größten Ionenradius wodurch sich ein Toleranzfaktor von $t \approx 1$ ergibt. Für die Substitution mit La, Pr, Nd, Gd und Sm erkennt man die Verschiebung der Hauptreflexe zu größeren Winkeln, die durch die Verringerung der Ionenradien der Elemente in der genannten Reihenfolge verursacht wird. Nach Glg. 2.19 erniedrigt sich durch den geringeren Ionenradius auf dem A-Platz (r_A) der Toleranzfaktor t und der Symmetriegrad der perowskitischen Struktur nimmt ab [Sha76]. Tai et al. finden bei Untersuchungen im LSFC-System ebenfalls rhomboedrische Strukturen bei Fe-Gehalten bis zu 70 mol% und Strontiumgehalten zwischen 30-40 mol%, wobei hier eine leicht veränderte Stöchiometrie untersucht wurde [Tai95a, Tai95b]. Die Abnahme der Symmetrie bei Substitution von La mit anderen Lanthaniden wird in der Literatur ebenfalls bestätigt [Riz01, Kha08].

4.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ($\sigma_{elek} = \sigma_{ion} + \sigma_{el}$) in Luft sind in Abb. 24 dargestellt. Abb. 25 zeigt die Messungen bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-3}$ atm. An Luft werden die geringsten Leitfähigkeiten für Ca68SFC gemessen, die selbst bei 900°C Werte von 10 S/cm nicht übersteigen. Jedoch steigt hier σ_{elek} mit der Temperatur am stärksten an. Die Substitutionen mit Dy und Er ergeben relativ konstante Werte um 10 S/cm, im gleichen Bereich bewegt sich Ba68SFC, jedoch nimmt für dieses Material die Leitfähigkeit von 20 S/cm bei $T = 500^\circ\text{C}$ auf ca. 8 S/cm bei $T = 900^\circ\text{C}$ ab. Die Leitfähigkeiten von Eu68SFC und Sm68SFC sinken mit steigender T ebenfalls, jedoch liegen diese mit 30-70 S/cm etwas höher. Die Leitfähigkeiten der Werkstoffe mit La, Pr und Nd auf dem A-Platz durchlaufen ein Maximum bei ca. 700°C und nehmen danach zu höherer Temperatur hin ab. Die Leitfähigkeiten liegen mit Werten oberhalb 100 S/cm deutlich höher als die der anderen Werkstoffe, wobei die Leitfähigkeiten mit steigendem Atomradius des substituierten Elements zunehmen. Die elektrische Leitfähigkeit von BSCF liegt bei etwa 40 S/cm und bleibt im gemessenen Temperaturbereich konstant. Die Werte stimmen sehr gut mit Literaturwerten von Ge et al. überein [Ge07].

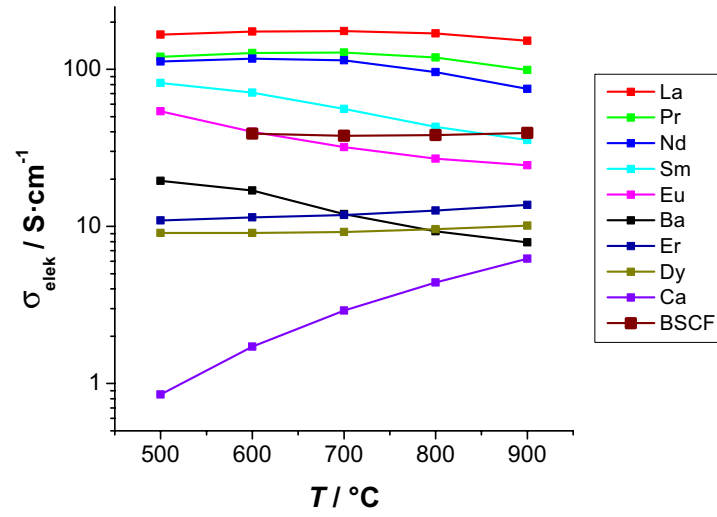


Abb. 24: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elek} an Luft.

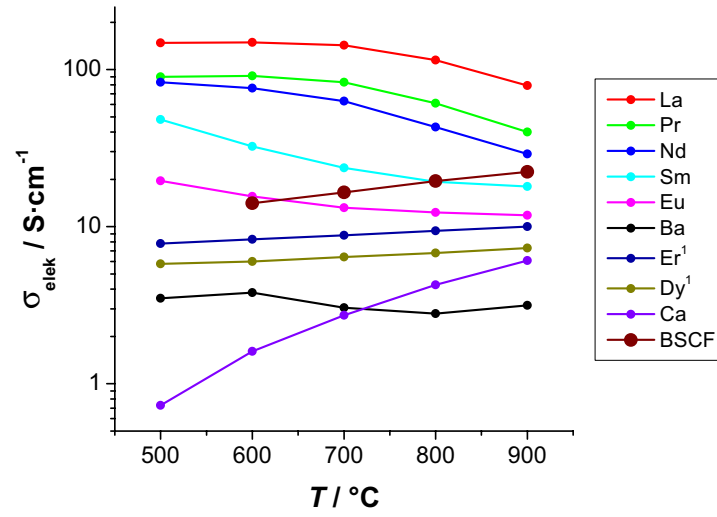


Abb. 25: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elek} bei $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-3}$ atm (¹ Messung bei $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-2}$ atm).

Für alle Materialien nehmen die Leitfähigkeiten mit einer Absenkung des $p(\text{O}_2)$ ab. Dies wird durch die Entstehung von zusätzlichen Sauerstoffleerstellen bewirkt, die gleichzeitig die Konzentration der Elektronenlöcher senkt [And92]. Die Elektronenleitung, die für diese Werkstoffgruppe und unter diesen Bedingungen den größten Beitrag an der Gesamtleitfähigkeit hat, sinkt dadurch merklich ab [Ter88]. Bei BSCF liegt die ausgeprägte Sauerstoffunterstöchiometrie δ zum großen Teil auch bei mittleren Temperaturen vor [McI06], weshalb das Niveau von σ_{elek} deutlich niedriger liegt. An den Materialien mit den Substitutionen La, Pr und Nd wurde eine Bestimmung der Sauerstoffunterstöchiometrie durchgeführt, die zeigt, dass dort Sauerstoffleerstellen erst bei Temperaturen oberhalb $T=700^\circ\text{C}$ entstehen [Möb09]. Dies führt zur Abnahme der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen, die bei niedrigen $p(\text{O}_2)$ stärker ausgeprägt ist. Die Sauerstoffunterstöchiometrie der Materialien mit Sm und Eu wurde nicht näher bestimmt, jedoch ist von einem ähnlichen Verhalten auszugehen. Bei Ca68SFC scheint kein Sauerstoff ausgebaut und damit keine elektronischen Ladungsträger verbraucht zu werden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Für reines $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ wurde über einen weiten Temperaturbereich eine stabile Sauerstoffstöchiometrie nachgewiesen, die diese Annahme bestätigt [Sha06]. Die Messmethode lässt dabei keinen Rückschluss auf die einzelnen Beiträge der Ionen- bzw. der Elektronenleitfähigkeit zu. Eine Abschätzung kann jedoch durch die Permeationsmessung vorgenommen werden (siehe Kap. 4.1.5), in der die Ionenleitfähigkeit großen Einfluss auf die Transportkinetik hat (siehe Glg. 2.11). Der gegenläufige Elektronenstrom kann durch die normalerweise deutlich höhere Elektronenleitfähigkeit σ_{el} leicht realisiert werden.

4.1.4 Thermisches Dehnungsverhalten

Die Messung der thermischen Ausdehnung liefert erste Hinweise auf das Verhalten des Materials in einem späteren Materialverbund. Die Ergebnisse erlauben auch eine Abschätzung der chemischen Dehnung, die durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen hervorgerufen wird (siehe Kap. 2.3). In den Abbn. 26 und 27 sind die Veränderungen der Ausdehnung ε und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (Bezug-

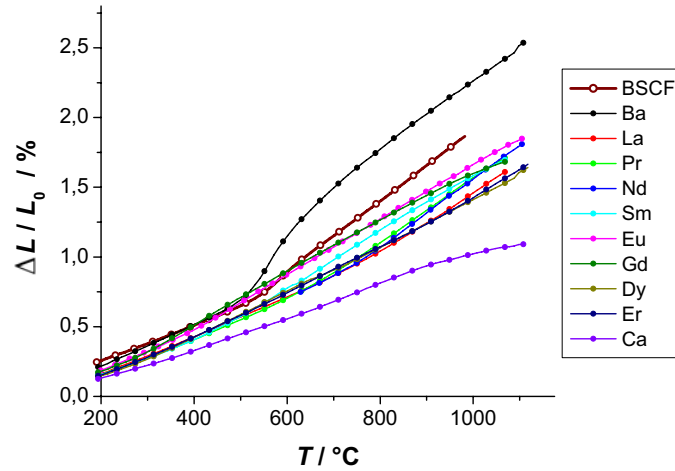


Abb. 26: Vergleich der Dehnungen ε aus dem A-Platz-Screening an Materialien der Stöchiometrie $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ und $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Messung an Stäben mit einer Länge von $l=25\text{mm}$ in Luft. Aufheiz- bzw. Abkühlrate: 3 K/min).

stemperatur $T_0=30^\circ\text{C}$) der Materialien im Temperaturbereich von 200°C bis ca. 1100°C dargestellt. Dabei werden unterschiedliche Veränderungen von α und ε deutlich.

Ein stark anormales Verhalten zeigen v.a. die Ba-haltigen Verbindungen. Sowohl bei Ba68SFC als auch bei BSCF werden bei Temperaturen oberhalb 500°C Sauerstoffionen ausgebaut und ein zusätzlicher Beitrag der chemischen Dehnung ist erkennbar. Diese sprunghafte Veränderung im Ausdehnungsverhalten macht eine fehlerfreie Beschichtung auf artfremdes Material sehr schwierig. Beim Ba-haltigen Screeningmaterial zeigt sich oberhalb 500°C eine stärkere Veränderung von α als bei BSCF und es ergeben sich bis $T=900^\circ\text{C}$ Werte für α von $23,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ für Ba68SFC und $19,0 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ für BSCF. Der Unterschied ist auf unterschiedliche Sauerstoffunterstöchiometrien δ bei Raumtemperatur zurückzuführen. BSCF weist selbst bei Raumtemperatur noch eine Sauerstoffkonzentration von $\delta=0,3$ auf, weshalb die Dehnung durch den Sauerstoffausbau bei erhöhten Temperaturen verringert ist [Zen07]. Bei Ba68SFC liegen mög-

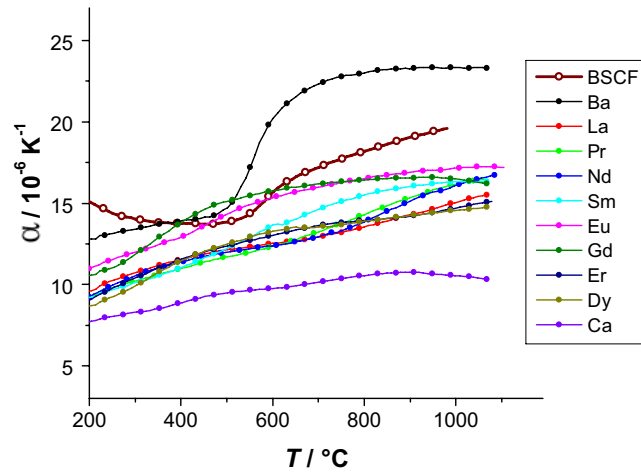


Abb. 27: Vergleich der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (Bezugstemperatur $T_0=30^\circ\text{C}$) aus dem A-Platz-Screening an Materialien der Stöchiometrie $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Messung an Stäben mit einer Länge von $l=25\text{mm}$ in Luft, Aufheiz- bzw. Abkühlrate: 3 K/min).

licherweise kaum Sauerstoffleerstellen bei Raumtemperatur vor, wodurch der starke Anstieg durch den Sauerstoffausbau hervorgerufen wird. Bei Temperaturen bis 700°C liegen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gd68SFC und Eu68SFC etwas oberhalb den Substitutionen mit La, Pr, Nd, Sm, Dy und Er, welche sich in diesem Bereich kaum unterscheiden. Bei Temperaturen um 900°C liegen diese Werte zwischen $14,2\text{--}16,9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Der niedrigste Ausdehnungskoeffizient mit $10,8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ergibt sich für Ca68SFC. Durch den fehlenden Sauerstoffausbau der Brownmilleritstruktur zeigt sich in diesem Fall kein zusätzlicher Beitrag der chemischen Dehnung.

4.1.5 Messung der Permeationsrate an Bulkproben

Um die Materialien bezüglich ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit zu charakterisieren wurden Messungen der Permeationsrate j an Bulkproben der Dicke $L=1\text{ mm}$ un-

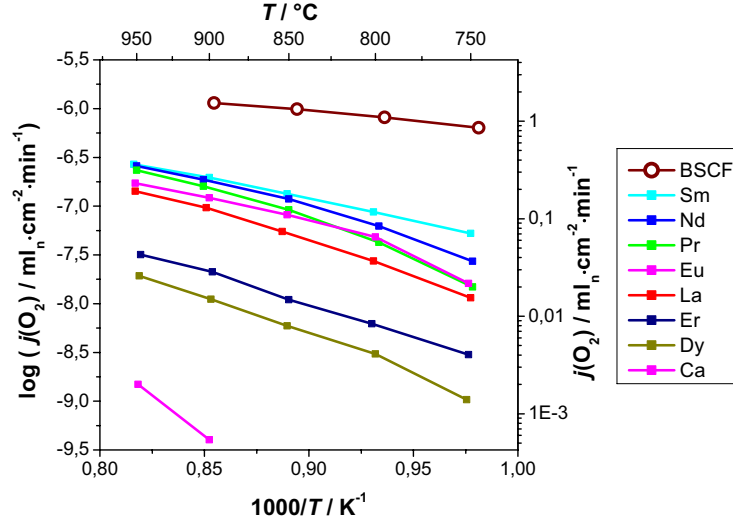


Abb. 28: Vergleich der Permeationsrate j der Materialien des A-Platz-Screenings mit der Stöchiometrie $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ im Vergleich zu einer $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ -Membran. Membrandicke jeweils $L=1$ mm. $F_{Feed}(\text{Luft})=100$ ml_n/min; $F_{Sweep}(\text{Ar})=50$ ml_n/min.

ter den in Kap. 3.5.9 genannten Standardbedingungen durchgeführt. In Abb. 28 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Permeationsrate j der untersuchten Materialien variiert dabei um etwa drei Größenordnungen. Bei Ca68SFC kann selbst bei Temperaturen oberhalb 900°C keine merkliche Permeation gemessen werden. BSCF erreicht mit Permeationsraten $j \approx 1,5$ ml_n/min·cm² bei 900°C erwartungsgemäß die höchsten Werte. Für die Werkstoffe mit Dy- und Er-Substitution ergeben sich Werte, die etwa eine Größenordnung unterhalb denen der Verbindungen mit La, Eu, Pr, Nd und Sm liegen. Bei den letztgenannten Verbindungen nimmt j in der angegebenen Reihenfolge zu. Die Materialien mit Sm, Nd und Pr erreichen bei $T=900^\circ\text{C}$ Permeationsraten von $j \approx 0,25$ ml_n/min·cm².

Beim BSCF ergeben sich die deutlich höheren Permeationsraten durch die hohe Sauerstoffunterstöchiometrie δ , die bei 900°C selbst an Luft Werte von $\delta=0,7$ annehmen kann [McI06]. Für die Materialien aus dem A-Platz-Screening gibt es in der Literatur keine genauen Angaben zur Sauerstoffunterstöchiometrie δ , jedoch liegen die Werte

für ähnliche Materialien aus dem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -System deutlich niedriger als bei BSCF. Für Messungen an Luft bei 900°C wird für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ $\delta=0,05$ angegeben [Mai04]. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2)=1\cdot 10^{-4,2}$ atm erhöht sich dieser auf ca. $\delta=0,14$. Für $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ergibt sich bei $T=900^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2)=1\cdot 10^{-3,5}$ atm $\delta=0,035$. Bei Temperaturen um 700°C verringert sich die Leerstellenkonzentration auf $\delta=0,006$ [Man00]. Durch die Abhängigkeit der Sauerstoffunterstöchiometrie vom Sr-Anteil sollten die Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien zwischen den Werten für die genannten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Systeme liegen (siehe Kap. 2.3). Die höheren Permeationsraten von Pr68SFC und Nd68SFC im Vergleich zu La68SFC sind auf den stärkeren Sauerstoffausbau dieser Materialien zurückzuführen, der durch thermogravimetrische Messungen bestimmt wurde [Möb09]. Im System mit etwas höheren Sr-Gehalten zeigt $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ebenfalls höhere Permeationsraten als $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [Ell09]. Bei Er68SFC und Dy68SFC wird die starke Abnahme der Permeationsraten auf den hohen Anteil an Fremdphasen zurückgeführt, die laut Röntgendiffraktometrie im Material vorliegen. Fremdphasen wie Er_2O_3 , Dy_2O_3 oder die nachgewiesenen Spinelle haben keine gemischte Leitfähigkeit und vermindern damit den effektiven Probenquerschnitt.

4.1.6 Werkstoffgefüge

Von uniaxial gepressten Tabletten wurden im endgesinterten Zustand Querschliffe präpariert und das Gefüge im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. In Abb.29 sind diese dargestellt. Nur für La68SFC und Pr68SFC ergeben sich Gefüge mit einer im Materialkontrast homogen erscheinenden Matrix. Bei den mit Nd, Sm, Eu und Gd substituierten Materialien zeigen sich dagegen zwei Phasen im Material. Bei $\text{Gd}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Sm}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ liegt aufgrund der höheren Sintertemperatur von 1300°C ein gröberes Gefüge als bei den anderen Werkstoffen vor und die Zweiphasigkeit wird noch deutlicher.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an einer Sm68SFC-Probe, die bei 1300°C gesintert wurde, bestätigen die REM-Untersuchungen. Es können zwei perowskitische Phasen mit vergleichbar hohen Gehalten nachgewiesen werden. Eine Phase ist orthorhom-

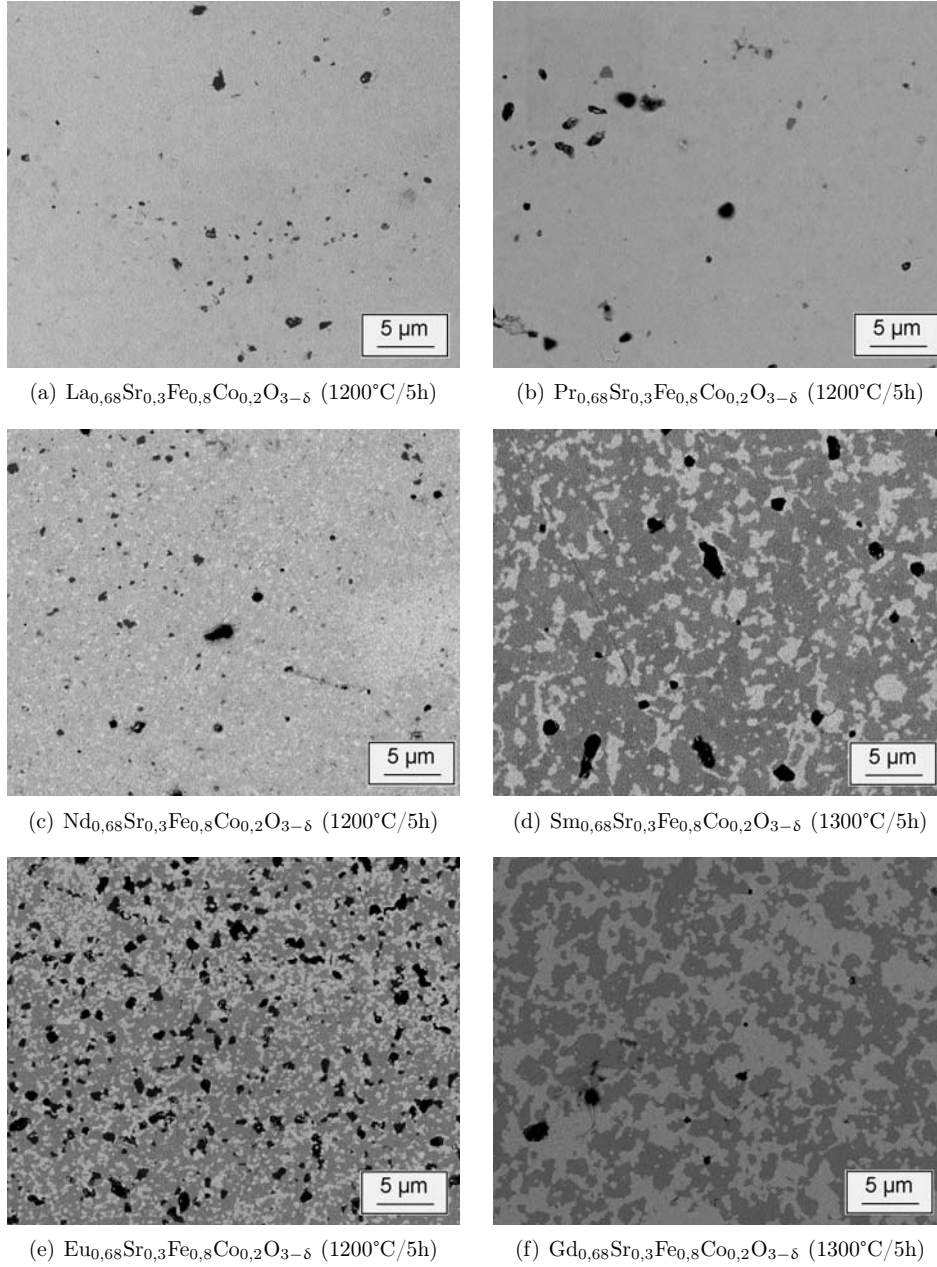


Abb. 29: REM-Aufnahmen der A68SFC-Materialien mit Substitutionen La, Pr, Nd, Sm, Eu und Gd.

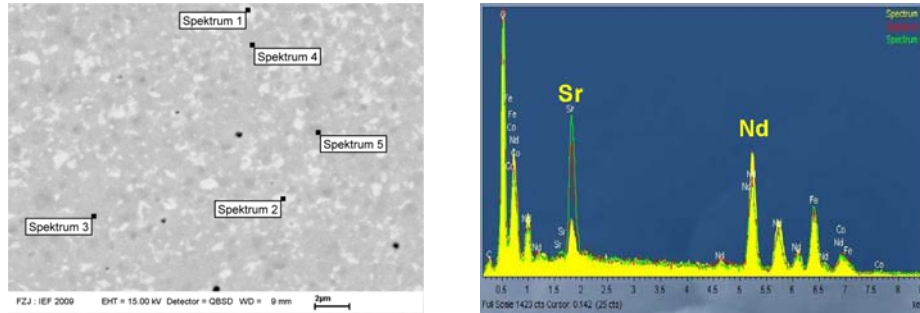


Abb. 30: EDS-Analysen an Nd68SFC (gesintert bei 1250°C/5h). *links:* Übersicht des untersuchten Bereichs. *rechts:* EDS-Spektren Nr. 1, 3 und 5.

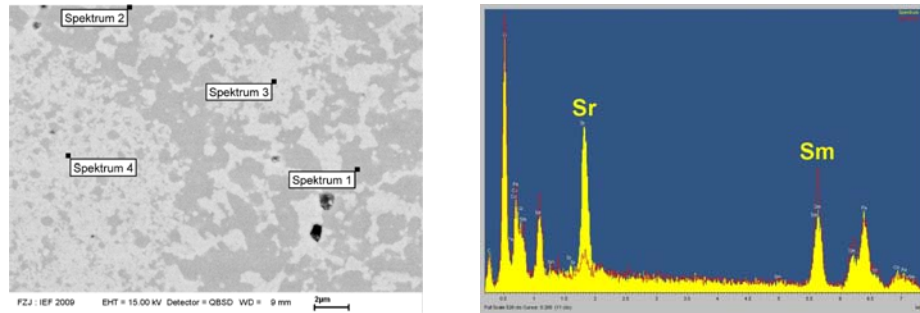


Abb. 31: EDS-Analysen an Sm68SFC (gesintert bei 1300°C/5h). *links:* Übersicht des untersuchten Bereichs. *rechts:* EDS-Spektren Nr. 1 und 3.

bisch, die zweite Phase kann aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei Nd68SFC kann bei gleichen Bedingungen keine zweite Phase nachgewiesen werden. Mittels EDS wurden an Querschliffen von Nd68SFC und Sm68SFC die chemischen Zusammensetzungen der hellen und dunklen Phasen kontrolliert. In den Abbn. 30 und 31 sind die erhaltenen Spektren dargestellt.

Besonders die Peakhöhen von Strontium bei 1,8 keV (L_{α}) und den Lanthaniden verändern sich dabei deutlich. Neodym liegt bei 5,2 keV (L_{α}), Samarium bei 5,65 keV (L_{α}). In den hellen Bereichen zeigt sich ein höherer Lanthanid-Anteil als in den dunkleren Messpunkten. Gegenläufig dazu verhält sich der Strontiumanteil, welcher im Spektrum 1 in Abb. 30 bzw. Spektrum 3 in Abb. 31 deutlich geringeren Anteil hat. Für Fe

und Co kann aufgrund der Überlagerungen der Spektrallinien keine Aussage getroffen werden. Es ist davon auszugehen, dass für die andere Materialien mit Eu oder Gd ebenfalls Entmischungen des Materials auftreten und in den hellen Bereichen ein erhöhter Anteil des substituierten Elements und in den dunkleren Bereichen ein erhöhter Strontiumanteil vorliegt. Für Pr68SFC ist ein kleiner Anteil dunkler Ausscheidungen im Querschliff zu erkennen, die Co-Oxid zugeordnet werden können. La68SFC zeigt keine Ausscheidungen oder Entmischungerscheinungen, wodurch die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen bestätigt werden (siehe Abb. 22).

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde die Anzahl der weiter untersuchten Werkstoffe reduziert. Die Ausbildung der Brownmilleritstruktur bei Substitution mit Ca zeigt neben einer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit auch eine sehr kleine Permeationsrate j , die für die spätere Anwendung nicht ausreichend ist. Die Ba-haltige Variante des Screenings wird aufgrund der sprunghaften Änderung im thermischen Dehnungsverhalten nicht weiter berücksichtigt. Die Beschichtung auf einem anderen Substratwerkstoff scheint sehr unwahrscheinlich und die Herstellung einer asymmetrischen Struktur unter Nutzung eines Substrats gleichen Materials erfolgt in dieser Arbeit mit dem besser verfügbaren BSCF. Substitutionen wie Er und Dy weisen hohe Anteile an Fremdphasen auf, die ebenfalls zu sehr niedrigen Permeationsraten j führen. Anhand der Gefügebilder lässt sich eine Tendenz zur Entmischung der Perowskite erkennen, die mit geringerem Radius der verwendeten Lanthanide zunimmt. Bei den Substitutionen mit Nd, Sm, Eu und Gd sind im REM hellere und dunklere Bereiche zu erkennen, deren unterschiedliche chemische Zusammensetzung mittels EDS-Analyse bestätigt wird. Dennoch werden für Sm und Nd die höchsten Permeationsraten j gefunden. Nach den durchgeführten Analysen führen nur die Substitutionen mit La und Pr zu weitestgehend einphasigen Werkstoffen. Aufgrund dieser Ergebnisse werden Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit der Materialien im Weiteren nur noch an den Substitutionen mit La, Pr und Nd durchgeführt.

4.1.7 Pulvermorphologie

Die verarbeiteten Pulver liegen in unterschiedlichen Ausgangszuständen vor. BSCF von TREIBACHER wird im Lieferzustand eingesetzt, da hier bereits eine feine Körnung

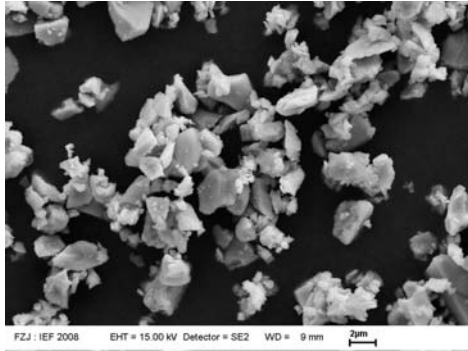


Abb. 32: BSCF-Pulver von TREIBACHER im Lieferzustand.

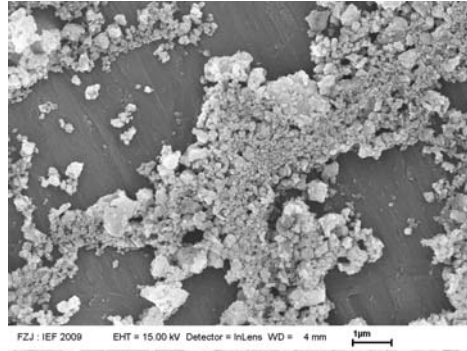


Abb. 33: Gemahlenes L58SFC-Pulver aus Sprühtrocknung.

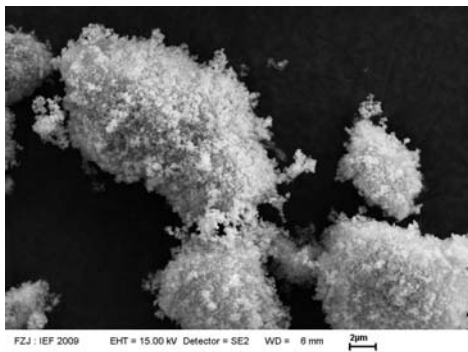


Abb. 34: Gemahlenes La68SFC-Pulver aus Citratkomplexierung.

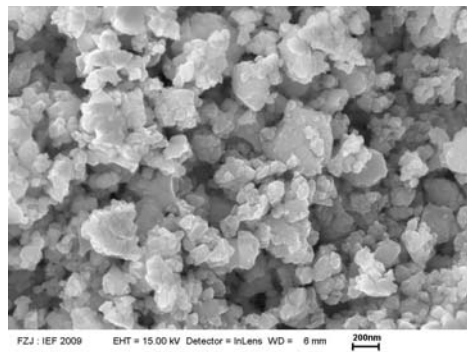


Abb. 35: Gemahlenes La68SFC-Pulver aus Citratkomplexierung (vergrößert).

mit einem d_{50} von ca. 2 μm vorliegt (siehe Abb. 32). Werden Pulver aus der Citrat-Komplexierung (Screening) oder der Sprühtrocknung (L58SFC) verarbeitet, werden die Pulver nach der Kalzinierung zunächst gemahlen. Die Abbn. 33 - 35 zeigen Pulver nach der Mahlung und anschließenden Trocknung, die kleiner 500 μm abgesiebt wurden. Die mittlere Korngröße beträgt in beiden Fällen weniger als 1 μm . Dabei fallen größere Agglomerate auf, die sich bei der Trocknung der Pulver aufgrund der großen spezifischen Oberfläche ausbilden. Diese werden für die weitere Verarbeitung problematisch, wenn sie durch erneute Mahlung oder den angelegten Pressdruck nicht

zerstört werden können und zu inhomogenen Gefügen führen. Im Vergleich zur Citrat-Komplexierung sind beim sprühgetrockneten Pulver vereinzelt auch größere Partikel in den Agglomeraten erkennbar.

4.1.8 Sinterverhalten

In den Abbn. 36 und 37 ist das Sinterverhalten von BSCF den Screeningwerkstoffen mit A=La, Pr und Nd gegenübergestellt. Die Proben der Screeningpulver wurden aus Pulver mit einem d_{50} von etwa $0,3\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. BSCF wurde im gelieferten Zustand mit einem d_{50} von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Die Pellets wurden mit Pressdrücken von 100 MPa hergestellt und ergeben Pressdichten im Bereich 45-50% der theoretischen Dichte.

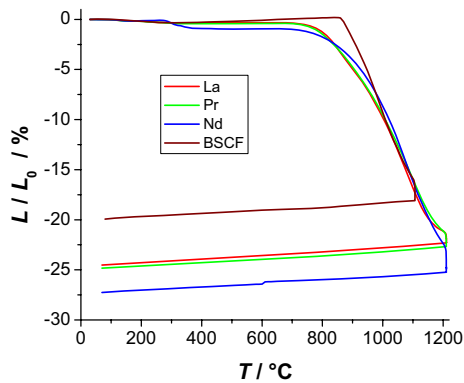


Abb. 36: Vergleich der Sinterschwindung von La68SFC, Pr68SFC, Nd68SFC und BSCF (Aufheiz- bzw. Abkühlrate: 5 K/min, Haltezeit: 5h).

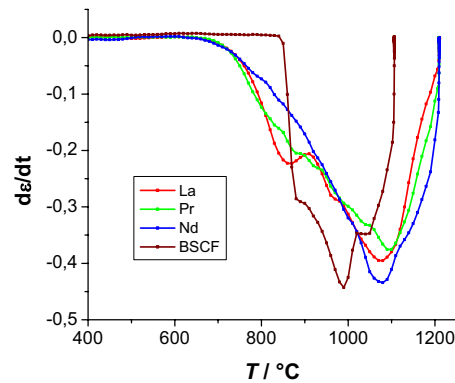


Abb. 37: Vergleich der Sintergeschwindigkeit von La68SFC, Pr68SFC, Nd68SFC und BSCF (Aufheiz- bzw. Abkühlrate: 5 K/min, Haltezeit: 5h).

La68SFC und Pr68SFC zeigen ein annähernd identisches Sinterverhalten. Nd68SFC schwindet im Vergleich dazu etwas mehr, was z.T. auf die mit 45 % etwas niedrigere Pressdichte zurückzuführen ist (La68SFC und Pr68SFC mit ca. 48 % Pressdichte). Die maximale Sintergeschwindigkeit wird für diese Materialien bei ca. 1100°C erreicht. Bei BSCF beginnt die Sinterschwindung mit 850°C etwas später als bei den A-Screening Pulvern. Dabei tritt kein kontinuierlicher Sinterbeginn auf, wie er bei den anderen

Proben zu beobachten ist. Oberhalb von 850°C zeigt sich direkt eine hohe Sintergeschwindigkeit, deren Maximum bei 1000°C erreicht wird.

Als Standardsintertemperatur für BSCF wurde im Folgenden $T_{sin}=1100^{\circ}\text{C}$ und eine Haltezeit $t_h=5$ h genutzt. Sofern nicht anders angegeben werden die Screeningmaterialien bei $T_{sin}=1200^{\circ}\text{C}$ ebenfalls für 5 h gesintert.

4.2 Einflüsse auf die Permeationsrate

In Kap. 4.1.5 werden die Permeationsraten verschiedener Werkstoffe diskutiert. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die Messungen an Membranen der Dicke $L=1$ mm unter den in Kap. 3.5.9 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Veränderungen der Permeationsrate j in Abhängigkeit von L , $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ und $p(\text{O}_2^{\text{Sweep}})$ werden im Folgenden anhand von Messungen an Bulkmembranen aus BSCF genauer beschrieben.

4.2.1 Einfluss der Membrandicke

Nach der Wagnergleichung (siehe Glg. 2.12) verhält sich die Permeationsrate j indirekt proportional zur Membrandicke L , sofern der Sauerstofftransport durch die Membran von der Sauerstoffionendiffusion bestimmt ist. Zur näheren Betrachtung der Gültigkeit der Annahme wurden Permeationsmessungen an BSCF-Membranen der Dicken $L=0,3$ mm, $1,0$ mm sowie $2,5$ mm durchgeführt. Bei $T=900^\circ\text{C}$ ergeben sich für die dünnste Membran etwa $j=2,8$ ml_n/min·cm², für die Membran mit $L=1$ mm $j=1,5$ ml_n/min·cm² und für die Dicke $L=2,5$ mm $j=1,0$ ml_n/min·cm² (siehe Abb. 38 links). Die Gültigkeit der Dickenabhängigkeit über den untersuchten Bereich kann jedoch anhand der angegebenen Werte nicht beurteilt werden. Der permeierende Sauerstoff bestimmt während der Messung das Sauerstoffpartialdruckniveau auf der Sweepseite und damit die Triebkraft für die Permeation. Dabei ist die Permeationsrate j abhängig vom Logarithmus des Partialdruckverhältnisses auf beiden Seiten der Membran. Die Überprüfung der Abhängigkeit von $(1/L)$ kann demnach nur erfolgen, indem die Triebkraft in die Permeationsrate miteinbezogen wird. Nach einer Division von j durch $\ln\left(\frac{p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})}{p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})}\right)$ ergeben sich die in Abb. 38 rechts dargestellten Werte.

Bei allen Temperaturen weist der Teil der Kurve zwischen den Membranen mit $L=1$ mm und $0,3$ mm einen geringeren Anstieg auf als der Teil zwischen den Membranen mit $L=2,5$ mm und 1 mm. Bei $T=750^\circ\text{C}$ wird der Unterschied noch deutlicher und bei $T=700^\circ\text{C}$ liegt j für die Membran der Dicke $L=0,3$ mm sogar unterhalb der Permeationsrate der 1 mm-Membran. Für die genannten Temperaturen ist für BSCF zu berück-

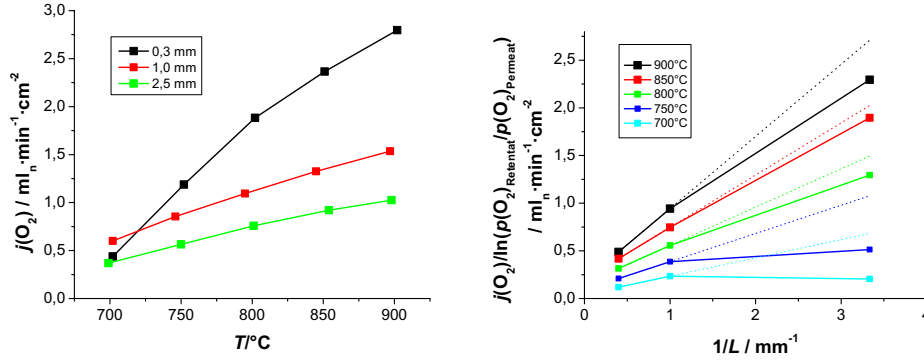


Abb. 38: Vergleich von BSCF-Proben mit Dicken $L_1=0,3$ mm ($1/L_1=3,33$ mm^{-1}), $L_2=1$ mm ($1/L_2=1$ mm^{-1}) und $L_3=2,5$ mm ($1/L_3=0,4$ mm^{-1}). *links:* Auftragung der Permeationsrate j über T . *rechts:* Auftragung der mit dem Partialdruckverhältnis normierten Permeationsrate über $(1/L)$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft})=250$ ml_n/min ; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50$ ml_n/min .

sichtigen, dass das Material eine Umwandlung der kubischen in eine hexagonale Phase durchläuft, wie sie von Švarcová et al. beschrieben wurde [Sva08]. Die Umwandlung bewirkt während der Messung einen kontinuierlichen Abfall der Sauerstoffkonzentration über die Zeit bei sonst konstanten Bedingungen (siehe auch [Sha00]). Die Membran der Dicke $L=0,3$ mm befand sich aufgrund von Veränderungen der Strömungsbedingungen länger in dem Bereich unterhalb $T=800^\circ\text{C}$ als die Probe der Dicke $L=1$ mm, weshalb die Permeationsraten dieser Temperaturen nicht uneingeschränkt vergleichbar sind. Jedoch ist davon auszugehen, dass bei den geringen Dicken von $L=0,3$ mm ein deutlicher Einfluss der Oberflächenkinetik auch bei den niedrigen Temperaturen nachzuweisen ist, da bei tiefen Temperaturen die Limitierungen des Sauerstofftransports durch die Oberflächenreaktionen zunehmen. Zu einer genaueren Analyse des Effekts müssen während der Messung im Umwandlungsbereich von BSCF gleiche T - t -Programme durchlaufen werden.

Die Triebkraft für die Permeation wurde zunächst durch die Steigerung des Sweepgasdurchflusses von $F=50$ ml_n/min auf $F=1000$ ml_n/min und die damit einhergehende Vergrößerung des Partialdruckgradienten über die Membran beeinflusst. In Abb. 39 links ist die Erhöhung der Permeationsrate j in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$ aufgetragen. Die Permeationsrate erhöht sich im untersuchten Bereich um etwa 80% von 1,74 $\text{ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ auf 3,12 $\text{ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ und nähert sich exponentiell einem Grenzwert

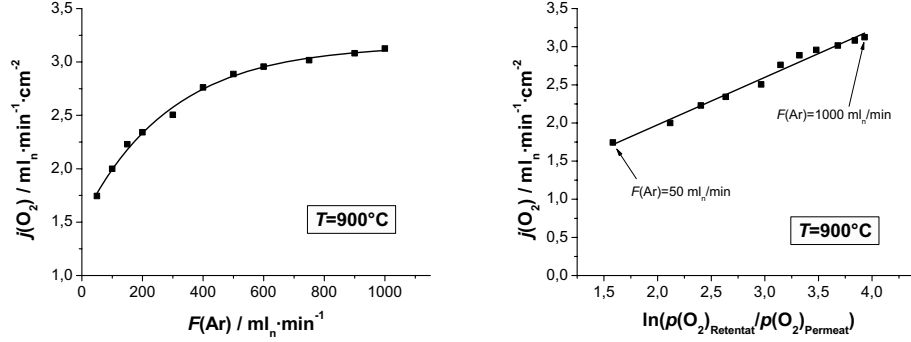


Abb. 39: Verlauf der Permeationsrate j einer BSCF-Probe mit $L=1 \text{ mm}$ bei $T=900^\circ\text{C}$. *links:* Auftragung in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$. *rechts:* Auftragung in Abhängigkeit der Triebkraft. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft})=250 \text{ ml}_n/\text{min}$; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50\text{-}1000 \text{ ml}_n/\text{min}$

an. Dabei verringert sich die Sauerstoffkonzentration im Permeat von $p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})=4\%$ auf etwa $p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})=0,4\%$. Der Luftdurchfluss wurde während der Messung konstant bei $F_{\text{Feed}}=250 \text{ ml}_n/\text{min}$ gehalten. Die Feedgaskonzentration nimmt aufgrund des zunehmenden Sauerstoffflusses durch die Membran von etwa $20,3\%$ auf $19,7\%$ ab, was einer Reduktion um ca. 3% entspricht. $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ ändert sich demnach während der Messung nur unwesentlich. In Abb. 39 rechts ist die Permeationsrate j in Abhängigkeit von $\ln\left(\frac{p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})}{p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})}\right)$ dargestellt. Im untersuchten Bereich wird der lineare Zusammenhang aus Glg. 2.12 bestätigt. Der Leitfähigkeitsterm $\left(\frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}}\right)$ scheint demnach trotz der Veränderungen der Partialdrücke nur geringfügig beeinflusst zu werden. Aufgrund der logarithmischen Beziehung verringert sich die Auswirkung der Erhöhung von $F(\text{Ar})$ auf j immer mehr. Im Messbereich wird die 1,8-fache Permeationsrate mit dem 20-fachen Ar-Durchfluss erreicht.

Neben der Veränderung von $p(\text{O}_2^{\text{Sweep}})$ wurde auch der Einfluss von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ auf die Permeationsrate j bei $T=900^\circ\text{C}$ untersucht (siehe Abb. 40). Der Feed-Durchfluss bleibt konstant bei $F(\text{Feed})=250 \text{ ml}_n/\text{min}$ und zur Luft wird Sauerstoff in unterschiedlichen Anteilen gemischt. Es wurden Partialdrücke $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21$ (Luft), $0,3$, $0,5$, $0,7$ und $0,84 \text{ atm}$ bei $F(\text{Ar})=50 \text{ ml}_n/\text{min}$ eingestellt (schwarzer Kurvenabschnitt), wo-

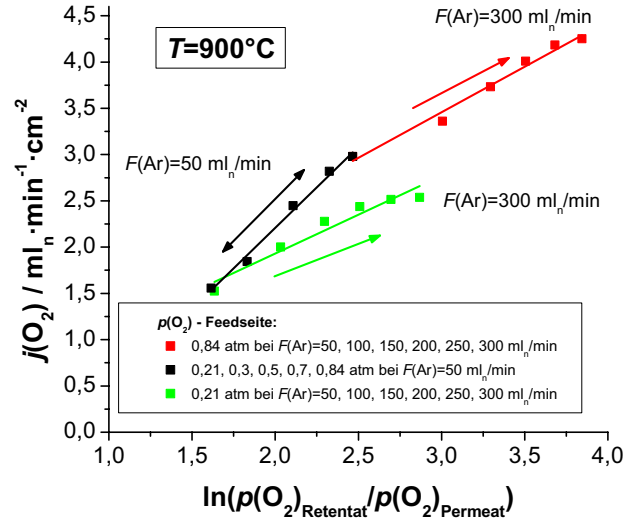


Abb. 40: Verlauf der Permeationsrate j in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$ und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$. BSCF-Probe mit $L=1,0 \text{ mm}$ bei $T=900^{\circ}\text{C}$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft}/\text{O}_2)=250 \text{ ml}_n/\text{min}$; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50\text{-}300 \text{ ml}_n/\text{min}$. $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ wurde bei konstantem F_{Sweep} von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21 \text{ atm}$ auf $0,84 \text{ atm}$ erhöht (schwarze Kurve).

bei an Luft (grüner Abschnitt) sowie bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84 \text{ atm}$ (roter Abschnitt) der Ar-Durchfluss von 50 auf $300 \text{ ml}_n/\text{min}$ erhöht wurde.

Die Permeationsrate j zeigt für die Steigerungen von $F(\text{Ar})$ bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21$ bzw. $0,84 \text{ atm}$ die gleiche Abhängigkeit in der $j\text{-}\ln(p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})/p(\text{O}_2^{\text{Permeat}}))$ -Auftragung, wie sie in Abb. 39 rechts gezeigt wurde. Bei ähnlichen Leitfähigkeiten des Materials müssten diese nach Glg. 2.12 jedoch auf einer Geraden liegen, da j nur vom Partialdruckverhältnis abhängig ist. Beispielsweise ergibt sich für $\ln(p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})/p(\text{O}_2^{\text{Retentat}}))=2,5$ mit $j=3,0 \text{ ml}_n/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84 \text{ atm}$ ein deutlich höherer Wert als bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21 \text{ atm}$ mit $j=2,5 \text{ ml}_n/\text{min}\cdot\text{cm}^2$. Dies führt zu dem Schluss, dass die Permeation nicht nur vom Partialdruckverhältnis ($p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})/p(\text{O}_2^{\text{Permeat}})$) abhängig ist, sondern auch von den Absolutwerten der Partialdrücke, die auf den beiden Seiten der Membran vorliegen. Ein derartiger Effekt kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. Der große Bereich, in dem die Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten verändert werden, könnte zu größeren Veränderungen der ionischen sowie der elektronischen Leitfähigkeit führen. Bei stei-

gendem Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite nimmt die Konzentration an Sauerstoffeierstellen δ jedoch normalerweise ab, da das Gleichgewicht beim Sauerstoffeinbau (siehe Glg. 2.2) mehr auf die Produktseite verschoben wird. Die ionische Leitfähigkeit steht in direktem Zusammenhang zu δ und sollte demnach ebenfalls sinken. Da die Permeationsraten j bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84$ atm jedoch oberhalb der Werte von Luft liegen, wird von anderen Einflüssen ausgegangen.

Auf die mögliche Auswirkung der Oberflächenreaktionskinetik auf j wird in Kap. 2.2 hingewiesen, wobei deren Rolle in Glg. 2.12 keine Berücksichtigung findet. Nach Lane et al. steigt der Oberflächenaustauschkoeffizient k_s aus Glg. 2.15 mit höheren $p(\text{O}_2)$ an [Lan99]. Überwiegt die Rolle von k_s in der Transportkinetik, wäre eine höhere Permeationsrate j bei höheren $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ möglich. Dies würde bedeuten, dass für BSCF bereits bei einer Dicke von $L=1$ mm ein Einfluss der Oberflächenreaktionen bemerkbar wird.

Neben den genannten Faktoren können auch Transportbehinderungen in der feedseitigen Grenzschicht zu Verschiebungen führen [Mel07]. Bei hohen Permeationsraten j kann es bei nicht ausreichenden Gasdurchflüssen zu einer Verarmung an Sauerstoff und deshalb zu einer Verminderung der Triebkraft kommen. Der Einfluss der Strömungsbedingungen auf die Konzentrationspolarisation wird durch die konstante Gasmenge weitestgehend minimiert, jedoch führt die höhere Sauerstoffkonzentration im Feedgasstrom bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84$ atm zu einer Minderung von Transportwiderständen auf der Feedseite. Eine Erhöhung von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ hat in diesem Fall ebenfalls größere Permeationsraten j zur Folge.

Zusätzlich besteht das Problem, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Membranoberfläche die Triebkraft bestimmt und dieser messtechnisch nicht direkt erfasst werden kann. Durch die Nutzung des Logarithmus von $(p(\text{O}_2^{\text{Retentat}})/p(\text{O}_2^{\text{Permeat}}))$ kann der tatsächliche Wert nur angenähert werden. In der Betrachtung wird auch von einem konstanten Wert von $p(\text{O}_2)$ über die gesamte Membranfläche ausgegangen. Strömungstechnische Annahmen und Literaturangaben zur Werkstoffstabilität zeigen jedoch, dass in ähnlichen Messanordnungen eine radiale Verteilung von $p(\text{O}_2)$ vorliegt [Sch09b, Ven06]. Die genannten Einflüsse sind in der Praxis kaum voneinander zu trennen, was eine vollständige Diskussion der beschriebenen Effekte erschwert. Eine genauere Zuordnung kann nur mit einem Modell erfolgen, welches den Verlauf des

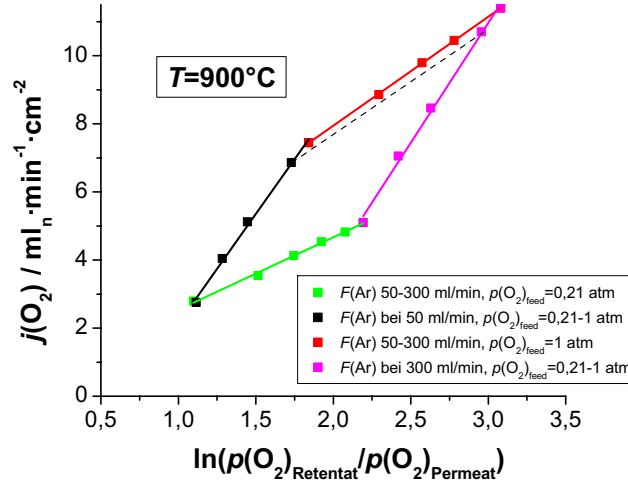


Abb. 41: Vergleich der Permeationsrate j von BSCF-Proben mit der Dicke $L=0,3$ mm bei $T=900^\circ\text{C}$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft}/\text{O}_2)=250$ ml_n/min ; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50-300$ ml_n/min . $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ wurde bei konstantem F_{Sweep} von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21$ atm auf 1 atm erhöht (schwarze und violette Kurve), die gestrichelte Linie hebt die Werte bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84$ atm hervor.

Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase, der Grenzschicht und im Material vollständig erfasst.

An einer Membran der Dicke $L=0,3$ mm wurden ähnliche Veränderungen der Partialdruckverhältnisse angelegt. Bei $T=900^\circ\text{C}$ wurden bei konstanten $F(\text{Ar})$ von 50 ml_n/min (schwarz) und 300 ml_n/min (violett) die Partialdrücke auf der Feedseite von 0,21 atm auf 1 atm Sauerstoff erhöht (Zwischenstufen von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ bei 0,35, 0,5, 0,84 atm $c(\text{O}_2)$). Bei Luft (grün) und reinem Sauerstoff (rot) wurde jeweils der Sweepgasstrom $F(\text{Ar})$ von 50 ml_n/min in Schritten von 50 ml_n/min auf 300 ml_n/min erhöht (siehe Abb. 41). Zur besseren Vergleichbarkeit mit der 1 mm-Membran ist der Verlauf von j bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84$ atm anhand von Daten bei $F(\text{Ar})=50$ ml_n/min und 300 ml_n/min mit der gestrichelten Linie angedeutet.

Wie in Abb. 38 für $F(\text{Ar})=50$ ml_n/min und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,21$ atm dargestellt, liegen die Permeationsraten der Membran der Dicke $L=0,3$ mm bei den höheren Triebkräf-

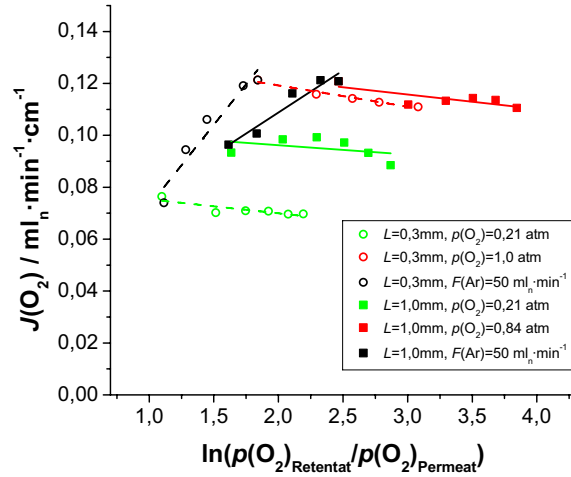


Abb. 42: Vergleich der spezifischen Permeationsrate J von BSCF-Proben mit der Dicke $L=0,3$ mm und $L=1$ mm bei $T=900^\circ\text{C}$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft}/\text{O}_2)=250$ ml_n/min; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50\text{-}300$ ml_n/min.

ten ebenfalls deutlich oberhalb der Werte für $L=1$ mm. Die Permeationsraten überstreichen im Versuch einen Bereich von $j=2,8\text{-}11,4$ ml_n/min·cm², wobei die höchsten Werte erwartungsgemäß bei $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=1$ atm und einem Sweepdurchfluss von $F(\text{Ar})=300$ ml_n/min erreicht werden. Die Anhebung von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ von 0,21 atm auf 0,84 atm bei $F(\text{Ar})=50$ ml_n/min hat eine Steigerung von j um den Faktor 2,4 zur Folge, bei der 1mm-Membran erhöht sich j dabei um den Faktor 2,0. Die Aufspaltung der Kurven, auf deren mögliche Ursachen bereits eingegangen wurde, ist auch in diesem Fall deutlich erkennbar.

Zum j -Vergleich der Membranen mit $L=0,3$ mm und $L=1,0$ mm müssen sowohl die Dicke als auch die Partialdruckverhältnisse miteinbezogen werden, was zu der spezifischen Permeationsrate J führt, deren Berechnung in Glg. 2.13 angegeben ist. In Abb. 42 ist der Verlauf von J über die Triebkraft angedeutet. Die Aufspaltung der Kurvenverläufe ist in der J -Auftragung für die Membran mit $L=0,3$ mm deutlich größer als bei $L=1,0$ mm. Die Erhöhung des Sweepgasdurchflusses zeigt in dem Bereich von $F(\text{Ar})=50\text{-}300$ ml_n/min nur einen geringen Abfall von J mit steigender Triebkraft. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken auf der Feedseite ergeben sich für beide Dicken an-

nähernd die gleichen Werte für J . Erst durch die Absenkung von $p(\text{O}_2^{Feed})$ fallen die Werte der 0,3 mm-Membran stärker ab als bei der 1 mm-Membran. Ob mit niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken auf der Feedseite die Kinetik der Oberflächenreaktionen oder die Konzentrationspolarisation in der Grenzschicht stärker beeinflusst wird, kann anhand der vorhandenen Daten nicht geklärt werden.

4.3 Asymmetrische Membranen

4.3.1 Substrate

4.3.1.1 Substrate für asymmetrische $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Membranen

Asymmetrische Membranen aus BSCF werden wegen ihres hohen Ausdehnungskoeffizienten und dessen sprunghafter Änderung bei ca. 600°C auf Substraten des gleichen Werkstoffs aufgebracht, die mittels Foliengießen hergestellt wurden. Die Schlickeraufbereitung wurde wie in Kap. 3.2.1 angegeben durchgeführt und die Schlicker mit den in Tab. 3 angegebenen Komponenten hergestellt. Der Binderanteil wurde bei BSCH2 etwas erhöht, da die Grünfolie BSCH1 leicht brüchig erschien. Die Schlicker wurden auf der Versuchsgießbank mit den in Kap. 3.2.1 angegebenen Parametern vergossen. Die Entbinderung und Sinterung der Proben erfolgte nach den in Kap. 3.4 dargestellten Temperaturprogrammen.

Die Variation der Gründicke der Folie ist durch die unterschiedliche Viskosität des Schlickers begründet (siehe Tab. 10). Durch die Erhöhung des Binderanteils bei BSCH2 ist dieser Schlicker viskoser und führt so zu anderen hydrostatischen Verhältnissen am Doctorblade, was eine Erhöhung der Dicke verursacht. Für die Charakterisierung der Porosität und der Durchströmbarkeit wurden jeweils Proben im endgesinterten Zustand (1100°C/5h) untersucht. In den Abbn. 43 und 44 wird die Steigerung der Porosität durch den erhöhten Reisstärkeanteil deutlich, die sich auch in der optischen Analyse mit den Porenanteilen von 12 Vol-% bzw. 22 Vol-% widerspiegelt. Mittels

Tab. 10: Eigenschaften der Foliensubstrate im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).

		BSCH1	BSCH2
Grünfoliendicke	mm	0,95	1,10
Substratdicke (gesintert)	mm	0,76	0,81
Porosität (optisch)	Vol-%	11,5±1,0	21,8±1,7
Porosität (Hg-Porosimetrie)	Vol-%	4,3	22,1

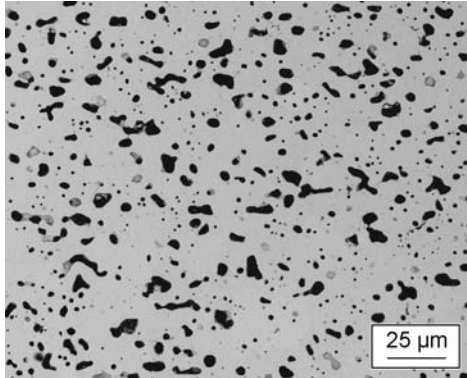


Abb. 43: BSCH1-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).

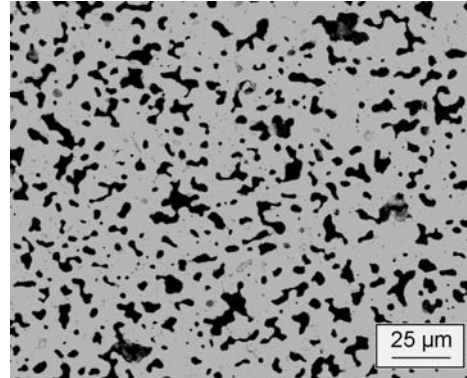


Abb. 44: BSCH2-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).

Hg-Porosimetrie wird für BSCH2 annähernd die gleiche Porosität gemessen, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass der größte Teil durchströmbar ist. Bei BSCH1 ergibt sich im Gegensatz dazu ein deutlich geringerer Wert für den Anteil an zugänglichen Poren. Der höhere Anteil an abgeschlossenen Poren ist auch im Gefügebild deutlich erkennbar.

Die geringere Porosität hat starken Einfluss auf die Durchströmbarkeit der Substrate, die in Abb. 45 Literaturwerten und Vergleichsmessungen an einem SOFC-Substrat gegenübergestellt ist. BSCH1 lässt über den gesamten Druckbereich keinen messbaren Gasfluss erkennen. Der Anteil der offenen Porosität ist zu gering, um durchgehende Porenkanäle zu bilden. Für BSCH2 ergibt sich dagegen ein typischer linearer Zusammenhang des Durchflusses mit dem Vordruck. Im Vergleich zu Literaturwerten nach Lee et al. liegen die Werte ungefähr 50% niedriger. Dort wurden Analysen an Substraten aus MgO durchgeführt, die mit 10 m-% Carbon Black als Porenbildner versetzt wurden [Lee06]. Die Durchflusswerte eines am IEF-1 hergestellten SOFC-Substrats der Dicke $d = 1,6$ mm liegen etwa dreimal so hoch. Auf die Auswirkungen der Durchströmbarkeit auf die Permeationsrate j wird in Kap. 4.3.3 eingegangen.

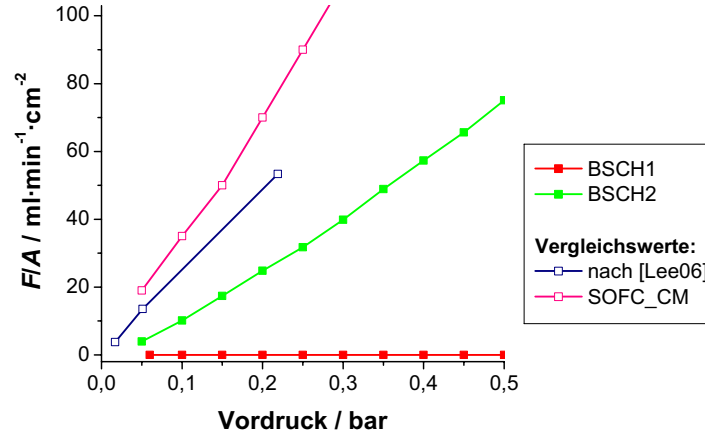


Abb. 45: Vergleich der N₂-Durchströmbarkeit der hergestellten BSCF-Folien mit Messwerten eines SOFC Substrats ($d=1,6\text{mm}$) und Literaturwerten nach [Lee06].

4.3.1.2 Substrate für asymmetrische $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranen

Foliengießen

Am Institut wurden bereits Arbeiten zur Substratherstellung durch Warmpressen für $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Schichten (L58SFC) durchgeführt [Büc07]. Aufgrund der guten Erfahrungen mit BSCF wurde zunächst versucht, das Foliengießen auf die dort verwendeten Materialien zu übertragen. Die Zusammensetzungen der verwendeten Schlicker sind in Tab. 3 zusammengefasst, wobei der Abguss ebenfalls mit den in Kap. 3.2.1 genannten Parametern durchgeführt wurde.

Bei der Aufbereitung stellt sich mit den genutzten L58SFC- und CGO-Pulvern eine deutlich höhere Viskosität der Schlicker ein, was eine zusätzliche Zugabe von Lösungsmittelgemisch erfordert. Dadurch verringert sich der Feststoffgehalt des Schlickers von 30 Vol-% auf 25 Vol-%. Nach dem Abguss sind deutlich Trocknungsfehler zu erkennen. LSCH4 und LSCH5 zeigen zunächst starke Verformungen der Grünfolie („Reverse Curl“, siehe Abb. 46). Um diesen Effekt zu verhindern, wurde deshalb der Anteil an Plastifizierer Typ II erhöht [Mis00]. Nach dem Abguss von LSCH6 zeigt sich, dass die

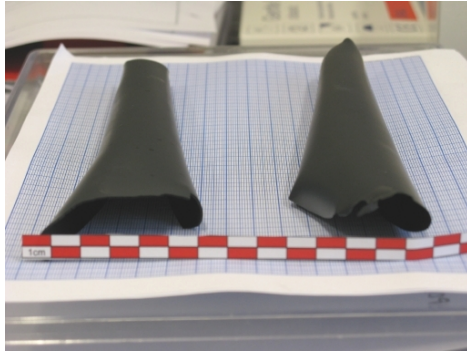


Abb. 46: Grünfolien LSCH4 und LSCH5 nach der Trocknung – Reverse Curl.

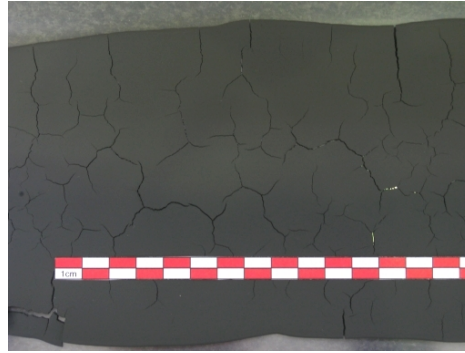


Abb. 47: Grünfolie LSCH6 nach der Trocknung – Krähenfüße.

Aufwölbung der Grünfolie zwar vermieden wird, die auftretenden Trockenspannungen jedoch weiterhin ein Rissmuster erzeugen, welches die Folie komplett durchzieht („Krähenfüße“, siehe Abb. 47). Eine Erhöhung der Anteile von Binder und Plastifizierer Typ I auf je 7,5 m-% in LSCH7 führt zu einer weiteren Verbesserung des Ergebnisses. In Abb. 48 sind in der Grünfolie nur noch vereinzelte Risse senkrecht zur Gießrichtung zu sehen. Die Porosität einer gesinterten Probe beträgt ca. 60 Vol-%, wodurch einerseits nur eine geringe mechanische Stabilität gegeben ist und andererseits eine Beschichtung mit Siebdruck aufgrund der großen Poren erschwert (siehe Abb. 49). Eine weitere Optimierung des Foliengießens wurde für dieses System nicht mehr durchgeführt, da die Verwendung von CoatMix-Substraten im Rahmen dieser Arbeit zielführender erschien.

Warmpressen

Die Inhaltsstoffe der benutzten CoatMix-Pulver LCM2 und LCM3 sind in Tab. 4 zusammengefasst. LCM2 wurde mit 30 m-% Bakelit ein deutlich höherer Anteil zugegeben als bei LCM3 mit 20 m-%, um eine Variation der Durchströmbarkeit zu ermöglichen. Der gleichzeitig erhöhte CGO-Anteil dient einer Verminderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da α für die La68SFC-Stöchiometrie niedriger als bei La58SFC zu erwarten ist [Pet00]. Für LCM2 wurden Substrate der Einwaagen $m=1,20$ g und $m=1,35$ g hergestellt. Eine Einwaage von 1,50 g lässt sich trotz ernied-

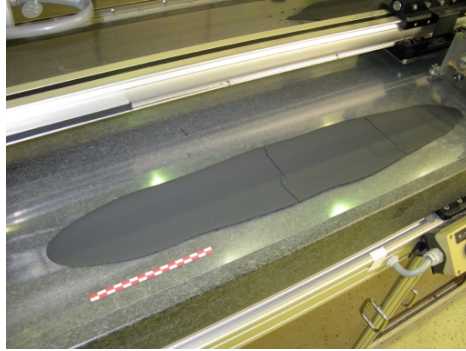


Abb. 48: Grünfolie LSCH7 nach der Trocknung
– Risse senkrecht zur Gießrichtung.

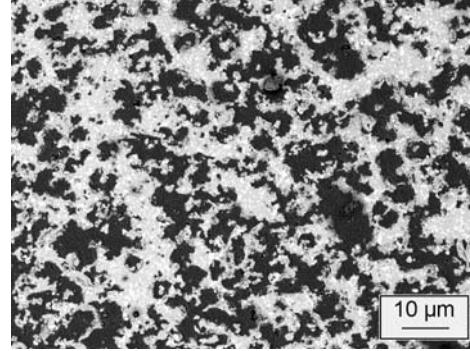


Abb. 49: Gefüge von LSCH7 (Sinterung bei 1200°C/5h).

riger Heizraten nicht rissfrei entbindern. Für LCM3 wurden Proben mit $m=1,35$ g und $m=1,50$ g hergestellt. Im endgesinterten Zustand (1200°C/5h) ergeben sich die in Tab. 11 angegebenen Sinterdichten und Porositäten. In den Abbn. 50-53 sind die erhaltenen Gefüge dargestellt.

Die Porositäten der untersuchten Ansätze variieren zwischen 29-45 Vol-%, wobei für LCM2 und LCM3 bei gleicher Einwaage von 1,35 g annähernd gleiche Werte erhalten werden. In Abb. 54 sind die Durchströmbareiten der Substrate dargestellt, die mit abnehmender Sinterdichte zunehmen. LCM2 mit 1,20 g Einwaage zeigt die höchsten Durchflüsse. Die Durchströmung von LCM2 mit 1,35 g Einwaage ist um etwa 30% größer als die von LCM3 mit 1,35 g Einwaage, obwohl diese annähernd die gleichen

Tab. 11: Eigenschaften der hergestellten Proben aus LCM2 und LCM3. Die Dichten wurden geometrisch bestimmt. Dichteangaben in % der theoretischen Dichte von $\rho=6,6$ g/cm³

		LCM2	LCM2	LCM3	LCM3
Einwaage	g	1,20	1,35	1,35	1,50
Gründichte	%	21	23	24	26
Sinterdichte	%	58	65	66	70
Porosität (optisch)	Vol-%	45,3±2,4	36,6±2,4	36,7±1,0	28,9±0,9

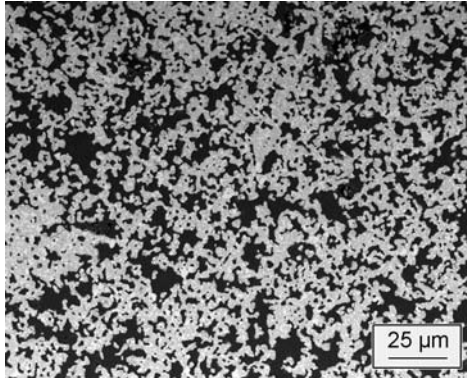


Abb. 50: LCM2 Einwaage 1,20g, gesintert bei 1200°C/5h.

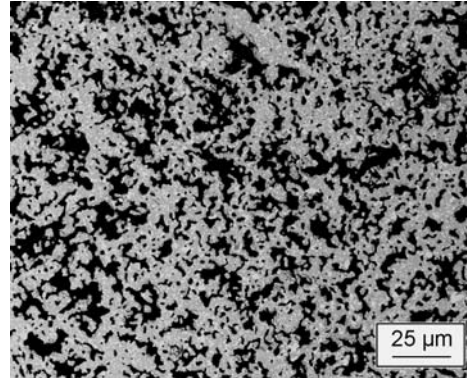


Abb. 51: LCM2 Einwaage 1,35g, gesintert bei 1200°C/5h.

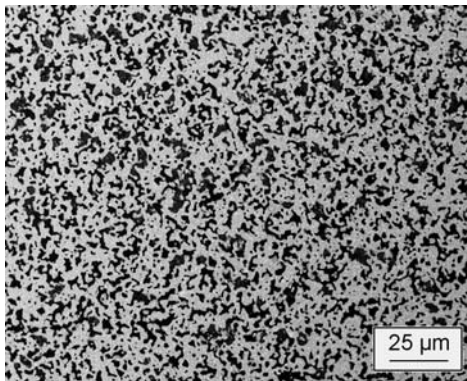


Abb. 52: LCM3 Einwaage 1,35g, gesintert bei 1200°C/5h.

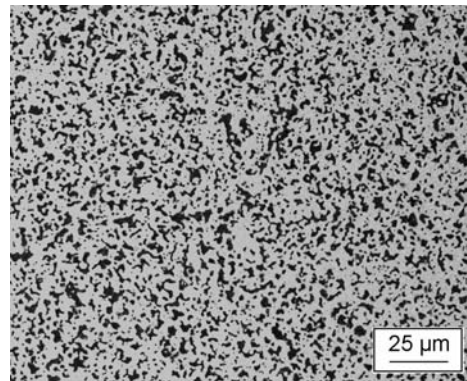


Abb. 53: LCM3 Einwaage 1,50g, gesintert bei 1200°C/5h.

Porenanteile und Sinterdichten aufweisen. Der Unterschied ist auf den Einfluss der mittleren Porengröße zurückzuführen, die bei LCM2 deutlich größer erscheint und damit einen geringeren Strömungswiderstand als LCM3 verursacht. Die Variante mit der höchsten Dichte LCM3 mit 1,50 g Einwaage wird nur etwa von der Hälfte der Luftmenge durchströmt wie die LCM3-Probe mit 1,35 g. Die Werte sind ebenfalls im Vergleich zu Literaturwerten und zu einem SOFC-Substrat dargestellt. Die Varianten mit 1,35 g Einwaage zeigen dabei ähnliche Werte wie das SOFC-Substrat und liegen bis auf LCM3 mit 1,50 g oberhalb der Literaturwerte von Lee et al. [Lee06].

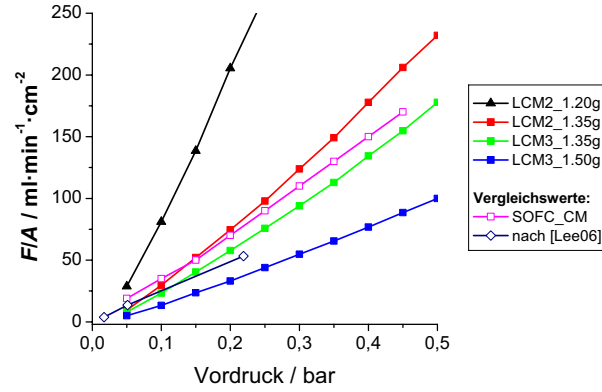


Abb. 54: Vergleich der N_2 -Durchströmbarkeit der hergestellten CoatMix-Substrate aus La58SFC und CGO mit Messwerten eines SOFC-Substrats ($d=1,6$ mm) und Literaturwerten nach [Lee06].

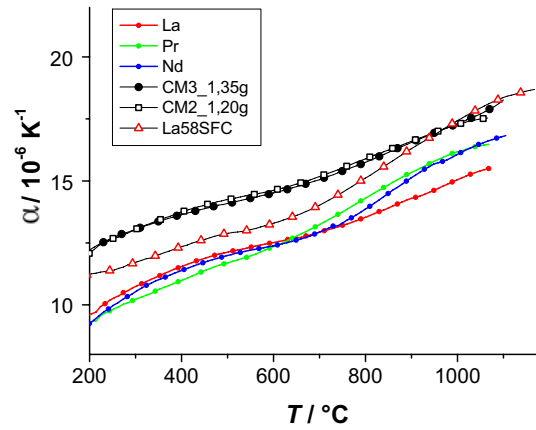


Abb. 55: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der CoatMix-Substrate aus LCM2-1,20 g und LCM3-1,35g im Vergleich zu den Materialien des A-Platz-Screenings.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α wurde an fertig gesinterten Stäben der Varianten LCM2 mit 1,20 g Einwaage und CM3 mit 1,35 g Einwaage untersucht. In Abb. 55 sind die Werte gegenübergestellt. Der veränderte Anteil von CGO am CoatMix-Pulver

hat demnach keinen Einfluss auf das Ausdehnungsverhalten. In der Literatur werden für CGO Werte für α von Raumtemperatur bis 800°C von etwa $11,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Kha03a] oder $12,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ von Raumtemperatur bis 1000°C [Mog94] angegeben. Der Verlauf von α für La58SFC ist ebenfalls eingezeichnet, der bei niedrigeren Temperaturen unterhalb den Werten der Substratwerkstoffe liegt. Möglicherweise ergibt sich im Material durch überschüssiges Co der CGO-Dotierung eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des La58SFC. Mit steigendem Co-Gehalt erhöht sich α in diesem Werkstoffsystem [Pet00]. Mit sinkendem Sr-Gehalt nimmt α dagegen ab, was dazu führt, dass die Ausdehnungen der Werkstoffe des Screenings La68SFC, Pr68SFC und Nd68SFC unterhalb denen der Substrate liegen. Für die spätere Beschichtung ist dieser Zustand weniger kritisch, da Zugspannungen in der Funktionsschicht vermieden werden, die bei großen Temperaturunterschieden zu Rissen und damit zu einem Versagen der Membran führen.

4.3.2 Beschichtung

4.3.2.1 Asymmetrische $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Membranen

Zur Herstellung von asymmetrischen Membranstrukturen aus BSCF wurden BSCH2-Substrate verwendet, die bei 900°C für 3h vorgesintert wurden. Die Pastenzusammensetzung für die verwendete BSCF-Paste ist in Tab. 6 angegeben. Diese wurde mit einem Sieb der Nassschichtdicke $\text{NSD}=95 \mu\text{m}$ aufgedruckt. Beim Siebdruckvorgang darf über das Rakel kein hoher Druck aufgebaut werden, da die vorgesinterten Substrate aufgrund der wenigen ausgebildeten Sinterkontakte nur geringe Festigkeiten aufweisen.

Nach Sinterungen bei 1100°C/5h zeigt sich, dass in den Schichten eine Restporosität von etwa 7 Vol-% verbleibt (siehe Abb. 59). Dies entspricht den erhaltenen Porositäten in gepressten Bulkproben. Bei Schichtdicken von etwa $15 \mu\text{m}$ im gesinterten Zustand ist die Erzeugung von dichten Schichten unwahrscheinlich. Mit Hilfe einer mehrfachen Beschichtung sollten deshalb dickere Funktionsschichten hergestellt werden, die

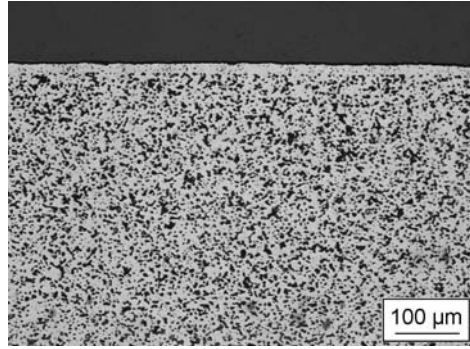


Abb. 56: Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 1x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).

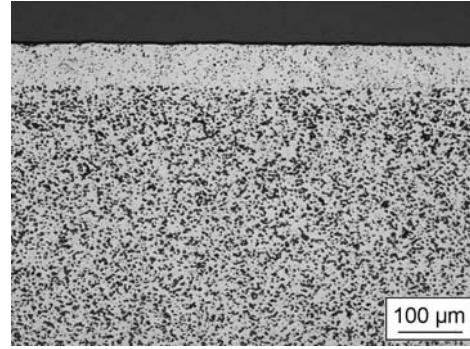


Abb. 57: Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 4x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).

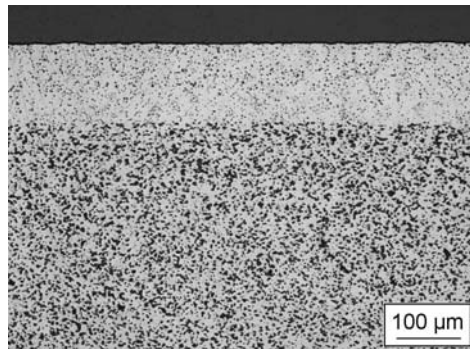


Abb. 58: Asymmetrische Struktur aus BSCF. Vorgesintertes Substrat wurde 7x mit BSCF-Paste bedruckt (gesintert bei 1100°C/5h).

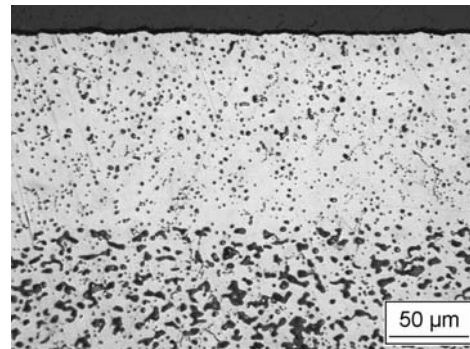


Abb. 59: Restporosität der Funktionsschicht aus Abb. 58 (gesintert bei 1100°C/5h).

trotz Restporosität eine gasdichte Struktur bilden. Die Proben wurden zwischen den Beschichtungsschritten jeweils bei 60°C für 1 h getrocknet. In den Abbn. 56-58 sind die erhaltenen Membranen dargestellt, die beim Bedrucken von Substraten mit 1, 4 sowie 7 Schichten entstehen. Die Schichtdicken betragen etwa 15 µm für die einfache, etwa 70 µm für die vierfache und etwa 120 µm für die siebenfache Beschichtung. Mit der siebenfachen Beschichtung wurde eine He-Leckrate der Membranstruktur von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar·l/s·cm² erhalten, die damit im Bereich von gepressten Membranen der Dicke $L=1$ mm liegt. Die Dicke des Substrats beträgt etwa $d=860$ µm, wodurch insgesamt eine Struktur mit $L_{St}=1$ mm erhalten wird.

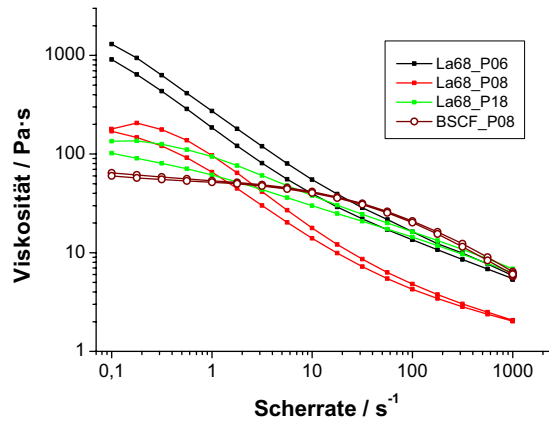


Abb. 60: Viskositätsmessungen an Pasten aus Tab. 6 bei $T=20^{\circ}\text{C}$.

4.3.2.2 Asymmetrische $\text{A}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ -Membranen

Die Herstellung asymmetrischer Membranen der Screeningwerkstoffe wurde zunächst an La68SFC untersucht. Eine Paste mit den gleichen Anteilen wie die BSCF-Paste, die in Kap. 4.3.2.1 verwendet wurde, hatte eine für deren Verarbeitung zu hohe Viskosität. Nach dem Druck verläuft die Paste nicht vollständig und bildet keine glatte Oberfläche mehr aus. Dies ist hauptsächlich auf die deutlich geringere Partikelgrößenverteilung des La68SFC-Pulvers von $d_{50}=0,29\text{ }\mu\text{m}$ zurückzuführen. Deshalb wurde für diese Pulver ein Ethylcellulosebinder mit niedrigerer Viskosität (3,5-5,5 cPs) eingesetzt und auch Dispergierer in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Daneben beeinflusst der Pulveranteil das Fließverhalten sehr stark. Die Zusammensetzungen der verwendeten Pasten sind in Tab. 6 zusammengefasst. In Abb. 60 sind die Einflüsse auf die Viskosität verdeutlicht. Zur Einschätzung der Verarbeitbarkeit wurden die Pasten P06 und P08 auf ein poliertes Edelstahlsubstrat mit dem Sieb der Nassschichtdicke $95\text{ }\mu\text{m}$ gedruckt und anschließend mittels Lasertopographie untersucht (siehe Abb. 61).

P06 hat im niedrigen Scherratenbereich die höchste Viskosität. Nach dem Ablösen des Siebes können die vom Gewebe hinterlassenen Vertiefungen in der Paste nicht mehr vollständig gefüllt werden und die Siebstruktur bleibt deutlich sichtbar. Bei

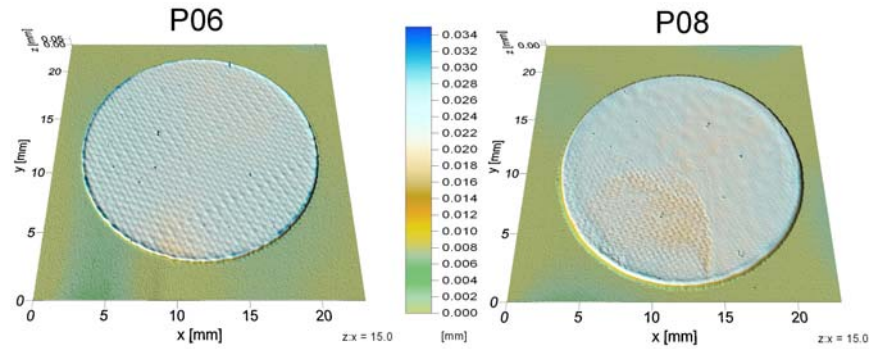


Abb. 61: Pasten P06 (links) und P08 (rechts) aus La68SFC-Pulver einfach mit Siebgewebe der Nassschichtdicke $NSD=95\text{ }\mu\text{m}$ auf polierten Edelstahlsubstraten aufgedruckt (Lasertopographieaufnahme).

P08 wurde der Pulveranteil und der Bindergehalt erniedrigt, wodurch die Viskosität deutlich absinkt. Bei dieser Paste ist die Haftung am Edelstahlsubstrat zu gering und ein größerer Teil der Paste löst sich mit dem Siebgewebe aus der Schicht (links unten bei P08). Daneben sind in beiden Schichten Agglomerate zu erkennen, die aufgrund der direkten Verarbeitung des getrockneten Pulvers eingebracht werden. Für die aus der Mahlsuspension verarbeitete Paste P18 ergibt sich bei ebenfalls 18 Vol-% Pulveranteil und erhöhten Binder- und Dispergiererteilen eine relativ niedrige Viskosität bei niedrigen Scherraten. Mit den erhöhten Viskositäten bei hohen Scherraten, verstärkt sich auch die Haftung der Paste und diese verbleibt auch beim Abheben des Siebes auf dem Substrat, wenn die höchsten Scherraten auf die Paste wirken. Bei Verwendung des Siebgewebes mit $NSD=171\text{ }\mu\text{m}$ treten bei vielen Pasten Trocknungsrisse in der Schicht auf, weshalb die niedrigere NSD von $95\text{ }\mu\text{m}$ für die weiteren Proben benutzt wurde. Der Mehrfachdruck ist für die La68SFC-Pasten nicht analog zu den BSCF-Pasten durchführbar. Beim Bedrucken einer getrockneten Schicht mit derselben Paste, werden Teile der vorherigen Paste vom Substrat gelöst und mit dem Sieb entfernt. Bei BSCF wurde dieser Effekt nicht beobachtet, möglicherweise wird das Verhalten durch die veränderten Anteile an Binder und Dispergierer verursacht, die jedoch zur Verminderung der Viskosität notwendig sind.

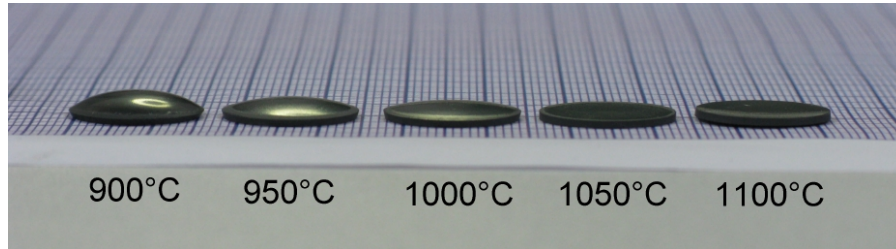


Abb. 62: Asymmetrische La68SFC-Membranen. Gedruckt auf bei unterschiedlichen Temperaturen vorgesinterten Substraten aus LCM2, Einwaage 1,35 g. Einfach mit einer Nassschichtdicke von 95 μm mit Paste P18 bedruckt im endgesinterten Zustand ($1200^\circ\text{C}/5\text{h}$).

Je eine Schicht der Paste P18 wurde auf verschiedene warmgepresste Substrate aus LCM2 mit 1,35 g Einwaage gedruckt. In Abb. 62 ist die Abhängigkeit der Krümmung von der Vorsintertemperatur T_v des Substrats gezeigt. Dabei wurde die Vorsintertemperatur T_v in Schritten von 50°C von 900°C auf 1100°C gesteigert, die Haltezeit bei T_v beträgt 1 h. Bei $T_v=900^\circ\text{C}$ liegt eine starke konvexe Krümmung vor, die mit steigender Vorsintertemperatur abnimmt. Bei Vorsintertemperaturen von 1050°C bzw. 1100°C krümmt sich die Membran konkav. Bei $T_v=900^\circ\text{C}$ ist die Gesamtschwindung des Substrats deutlich größer als die Schwindung der Schicht, wodurch die Unterseite der Probe stärker schrumpft, während die Schrumpfung der Oberseite durch die verdichtete Schicht behindert wird. Bei $T_v=1000^\circ\text{C}$ entspricht die Restschwindung des Substrats ungefähr der Schwindung der Schicht, weshalb die Struktur kaum gekrümmt wird. Bei den höchsten Vorsintertemperaturen schrumpft die Schicht stärker als das Substrat und die Ränder der Probe werden in Richtung der Funktionsschicht verformt. In den Schichten sind trotz der aufwendigeren Aufbereitung über die Mahlung in Terpeneol immer noch vereinzelte Fehler in den Schichten zu finden. Die niedrigsten He-Leckraten zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ mbar·l/s·cm² werden für Proben mit $T_v \leq 1000^\circ\text{C}$ erreicht.

Abb. 63 zeigt eine asymmetrische Struktur, die ebenfalls mit der L68SFC-Paste P18 hergestellt wurde. Es wurde der Sieb mit NSD=95 μm verwendet und die Schicht auf ein noch nicht entbundenes LCM2-Substrat mit 1,35 g Einwaage gedruckt. Nach der Entbinderung und Sinterung bei $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ ergibt sich für die Struktur eine ähnliche Krümmung wie für $T_v=900^\circ\text{C}$ mit einer He-Leckrate von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar·l/s·cm². Die Dicke

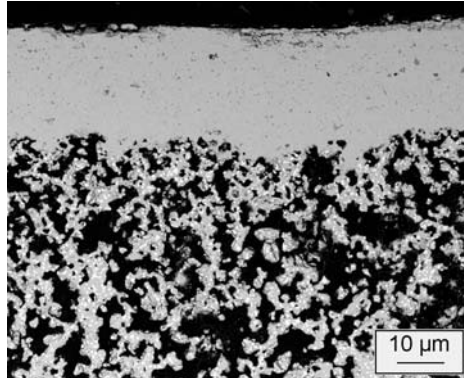


Abb. 63: Asymmetrische La68SFC-Membran. Substrat im Grünzustand einfach mit NSD=95 μm mit P18 bedruckt. Endsinterung bei 1200°C/5h. Schichtdicke $L=20$ μm .

der La68SFC-Schicht beträgt etwa $L=20$ μm auf einem Substrat der Dicke 950 μm . Im Gegensatz zu der Restporosität von 7 Vol-% in der BSCF-Schicht verbleiben hier nur vereinzelte abgeschlossene Poren. Die Darstellung von dünnen Funktionsschichten mit geringen Leckraten ist demnach für La68SFC einfacher zu realisieren. Dabei muss vor allem die Pastenherstellung und der Siebdruckprozess weiter optimiert werden, um jegliche Kontaminationen während der Verarbeitung zu vermeiden.

4.3.3 Messung der Permeationsrate asymmetrischer Membranstrukturen

Nach der Herstellung asymmetrischer Strukturen mit Funktionsschichten aus BSCF und La68SFC wurden diese bezüglich ihrer Permeationseigenschaften charakterisiert. Während beider Messungen befand sich die Funktionsschicht auf der Feedseite und das Substrat auf der Sweepseite.

Die Ergebnisse der BSCF-Membran in Abhängigkeit von der Temperatur T sind in Abb. 64 links den Permeationsraten der Bulkmembranen verschiedener Dicke aus Abb. 38 gegenübergestellt. Abb. 64 rechts zeigt die mit der Triebkraft normierten Werte in Abhängigkeit von $(1/L)$.

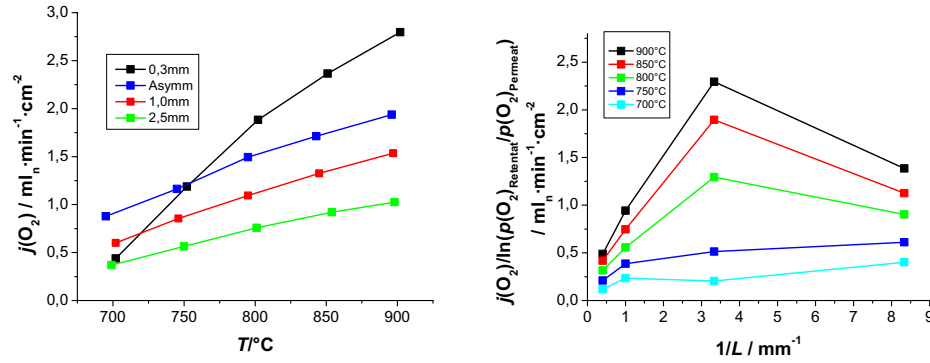


Abb. 64: Vergleich der Permeationsrate j von BSCF-Proben mit Dicken $L_1=0,3$ mm ($1/L_1=3,33$ mm⁻¹), $L_2=1$ mm ($1/L_2=1$ mm⁻¹), $L_3=2,5$ mm ($1/L_3=0,4$ mm⁻¹) und der asymmetrischen Membran mit $L_4=0,12$ mm ($1/L_4=8,3$ mm⁻¹). *links:* Auftragung der Permeationsrate j über T . *rechts:* Auftragung der mit dem Partialdruckverhältnis normierten Permeationsrate über $(1/L)$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft})=250$ ml_n/min; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50$ ml_n/min.

Die Permeationsraten j der asymmetrischen Struktur sind bei $T \geq 800^\circ\text{C}$ kleiner als bei der Membran mit $L=0,3$ mm. Bei $T=750^\circ\text{C}$ schneiden sich die Kurven und bei $T=700^\circ\text{C}$ zeigt die asymmetrische Probe höhere Sauerstoffströme. Aufgrund der Phasenumwandlung von BSCF bei $T \leq 750^\circ\text{C}$ (siehe Kap. 4.2.1) sind die Werte in diesem Bereich nur eingeschränkt vergleichbar, da sich die Probe mit $L=0,3$ mm längere Zeit in diesem Temperaturbereich befand. Im Vergleich zur Membran mit $L=1$ mm wird eine Steigerung von $j=1,5$ ml_n/min·cm² auf etwa 1,9 ml_n/min·cm² erreicht (entspricht +27%). In Abb. 64 rechts wird offensichtlich, dass eine Gültigkeit der Wagnerabhängigkeit in Bezug auf die Schichtdicke für die asymmetrische Membran keineswegs gegeben ist.

Die Veränderungen der Permeationsrate bei Variation der Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran sind in Abb. 65 links analog den Versuchen aus Kap. 4.2.1 dargestellt. Die Aufspaltung der Zweige bleibt dabei tendenziell gleich. Bei der Erhöhung von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ von 0,21 atm auf 0,84 atm steigt die Permeationsrate um einen Faktor von etwa 2,6 von 1,9 ml_n/min·cm² auf 5,0 ml_n/min·cm². Bei $F(\text{Ar})=300$ ml_n/min und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})=0,84$ atm wird die maximale Permeationsrate von $j=7$ ml_n/min·cm² erreicht. Im untersuchten Partialdruckbereich liegen die Permeationsraten zwischen denen der 1 mm- und der 0,3 mm-Membran. Bei der Darstellung der spezifischen Per-

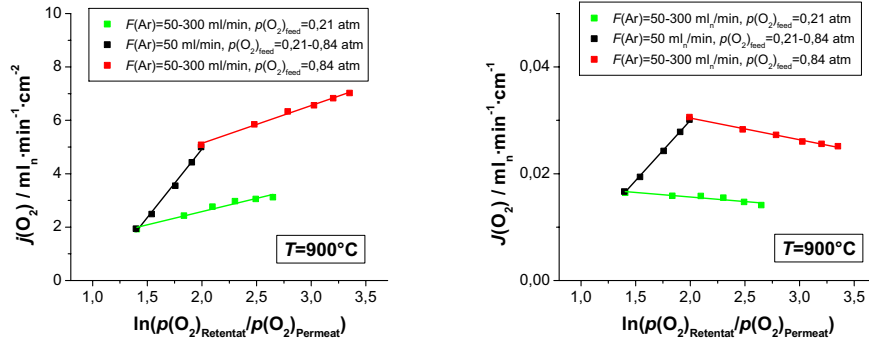


Abb. 65: Verlauf der Permeationsraten j (links) und spezifischen Permeationsrate J (rechts) der asymmetrischen Probe aus BSCF in Abhängigkeit von $F(\text{Ar})$ und $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$. $F_{\text{Feed}}(\text{Luft}/\text{O}_2)=250 \text{ ml}_n/\text{min}$; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50\text{-}300 \text{ ml}_n/\text{min}$

meationsrate J in Abb. 65 rechts ergeben sich ähnliche Verläufe wie in Abb. 42. Bei der Erhöhung des Argondurchflusses sinkt J etwas ab, wogegen sich eine deutliche Steigerung bei der Erhöhung von $p(\text{O}_2^{\text{Feed}})$ ergibt. Durch die Berechnung von J mit der Funktionsschichtdicke $L=0,12 \text{ mm}$ ergeben sich deutlich kleinere Werte von $0,01\text{-}0,03 \text{ ml}_n/(\text{min} \cdot \text{cm})$ als bei den Membranen mit $L=0,3 \text{ mm}$ und $L=1,0 \text{ mm}$ mit J von $0,07\text{-}0,12 \text{ ml}_n/(\text{min} \cdot \text{cm})$. Eine Abschätzung des Verlaufs der Permeationsrate einer asymmetrischen Membran bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken wird durch den Strömungswiderstand des Substrats noch schwieriger, da noch mehr Parameter den realen Partialdruck an der Membranoberfläche beeinflussen.

Die kaum gesteigerten Permeationsraten der asymmetrischen Membran lassen den Schluss zu, dass das BSCH2-Substrat mit der Porosität von etwa 22% eine zu geringe Durchströmbarkeit aufweist und so den Gastransport im Substrat stark behindert. Während der Messung kann der permeierende Sauerstoff nicht ausreichend schnell aus dem Substrat abtransportiert werden, wodurch sich nur ein relativ kleiner $p(\text{O}_2)$ -Gradient zwischen der Funktionsschicht/Substrat-Grenzfläche und der Funktionsschicht/Feedgas-Grenzfläche ausbildet.

Die Messung der asymmetrischen La68SFC-Probe mit $L=20 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt im Vergleich zur La68SFC-Probe mit $L=1 \text{ mm}$ eine deutlich größere Steigerung, als dies für BSCF der Fall ist (siehe Abbn. 66). Die Permeationsrate erhöht sich bei $T=950^\circ\text{C}$ um einen

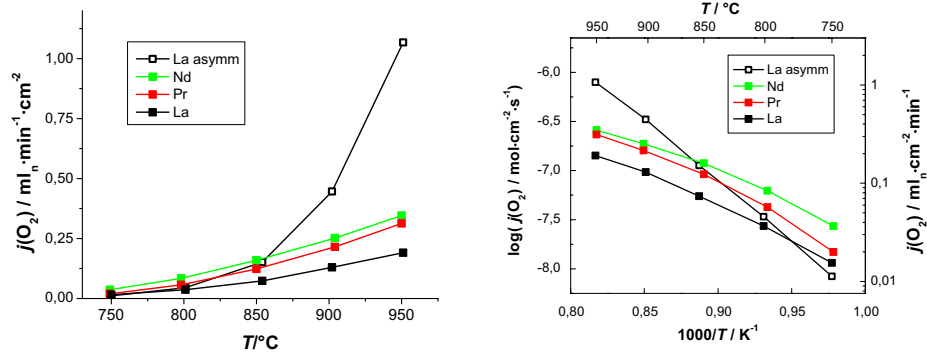


Abb. 66: Permeationsraten j von Bulkproben aus La68SFC, Pr68SFC und Nd68SFC und einer asymmetrischen Probe aus La68SFC mit $L=20 \mu\text{m}$. *links:* lineare Auftragung der Permeationsrate j über T . *rechts:* Arrheniusdarstellung der Permeationsrate ($\log j$ über $1000/T$). $F_{\text{Feed}}(\text{Luft})=250 \text{ ml}_n/\text{min}$; $F_{\text{Sweep}}(\text{Ar})=50 \text{ ml}_n/\text{min}$

Faktor 5,5 von $j=0,19 \text{ ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ auf $j=1,07 \text{ ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$. Bei $T \geq 900^\circ\text{C}$ übersteigt j deutlich die Messwerte der Bulkmembranen von Pr68SFC und Nd68SFC, welche im Materialscreening die höchsten Werte erreichen (siehe Abb. 28). Bei $T=800^\circ\text{C}$ liegen annähernd gleiche Werte für j vor, die bei etwa $j=0,04 \text{ ml}_n/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ liegen. In der Arrheniusdarstellung hat der Sauerstofftransport der asymmetrischen Struktur im Vergleich zur Bulkmembran eine abweichende Steigung. Demnach unterscheidet sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Sauerstoffpermeation der beiden Membranen. Shao et al. berichten für ähnliche Materialien, dass die Aktivierungsenergie der Bulkdiffusion etwa halb so groß wie die der Oberflächenreaktionen ist [Sha04]. Unter den gegebenen Bedingungen ist von einem starken Einfluss der Oberflächenreaktionen auf den Sauerstofftransport auszugehen. Literaturangaben zur charakteristischen Dicke bestätigen diese Vermutung, da die Werte für L_c meist ähnlich oder oberhalb der hier verwendeten Dicke der Funktionsschicht von $L=20 \mu\text{m}$ liegen [Aas00, Che97, Gel97, Wii02]. Insgesamt ist die stärkere Erhöhung der Permeationsrate bei La68SFC im Vergleich zu BSCF jedoch weniger in der geringeren Schichtdicke ($20 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $120 \mu\text{m}$), denn in der verbesserten Durchströmung des Substrats zu suchen, die bei einer Porosität von 37 Vol-% deutlich höher ist.

Tab. 12: Eingesetzte Komponenten in der Schlickerherstellung von BSCF-Schlickern und der Vergleich deren Dicken und Porosität (alle Anteile der Zusatzstoffe sind relativ zur Pulvermasse angegeben).

		BSCH2	BSCH4	BSCH5
		Lot 1	Lot 1	Lot 2
Benutztes BSCF-Pulver				
Pulvereinwaage	g	150	150	500
Reisstärke	m-%	15	24	15
Dispergierer	m-%	3	3	3
Plastifizierer Typ I	m-%	6	6	6
Binder	m-%	7	7	7
Plastifizierer Typ II	m-%	3	3	3
Grünfoliendicke	mm	1,10	1,05	0,82
Substratdicke (gesintert)	mm	0,81	0,79	0,56
Porosität (optisch)	Vol-%	21,8±1,7	28,6 ± 0,6	19,5 ± 0,9
Porosität (Hg-Porosimetrie)	Vol-%	22,1	29,4	21,4

4.3.4 Anpassung des Substrats

Die Ergebnisse der Permeationsmessung an den asymmetrischen BSCF-Membranen zeigen, dass das gesinterte BSCH2-Substrat eine unzureichende Gaspermeabilität aufweist. Um die Durchströmbarkeit zu erhöhen wurde ein weiterer Schlicker mit einem Reisstärkeanteil von 24 m-% (entspricht 36 Vol-% in der Grünfolie) auf der Versuchsgießbank hergestellt. Zusätzlich wurde ein auf der Gießbank Sama FGA 500 abgegossener Schlicker charakterisiert, der nominell zu BSCH2 identisch ist, jedoch mit einer anderen Pulvercharge verarbeitet wurde (siehe Tab. 12).

Beim Abguss von BSCH5 wurde eine geringere Schlickerviskosität festgestellt, die auf die neue Pulvercharge mit einer etwas größeren Partikelgrößenverteilung mit einem $d_{50}=2,32 \mu\text{m}$ zurückgeführt wird. Die Grünfoliendicke ergibt sich nach dem Abguss zu $d=0,82 \text{ mm}$ und ist damit deutlich dünner als die Folien der Versuchsgießbank. Neben dem Einfluss der Viskosität ist dies auch auf die veränderten hydrostatischen Bedingungen am Doctorblade auf der großen Gießbank zurückzuführen.

In Abb.67 zeigt sich für BSCH4 eine deutliche Steigerung der Porosität auf 29 % im Vergleich zu BSCH2 mit nur 22 % (siehe Abb. 44). BSCH5 zeigt mit 20% sogar eine

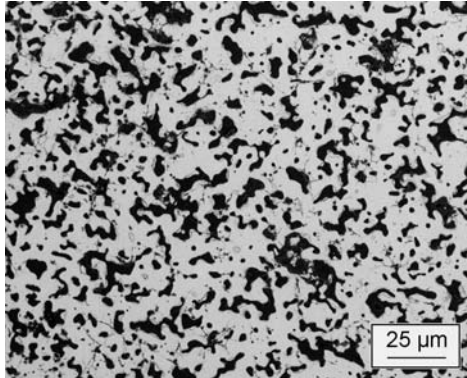


Abb. 67: BSCH4-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).

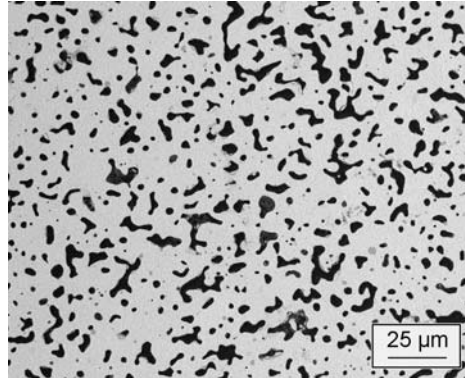


Abb. 68: BSCH5-Folie im endgesinterten Zustand (1100°C/5h).

etwas geringere Porosität (siehe Abb. 68). Bei der Bestimmung der Durchströmbarkeit liegen beide Substrate oberhalb BSCH2 und sollten demnach die Permeationsrate j weniger stark erniedrigen als dies für BSCH2 der Fall ist (siehe Abb. 69). Für BSCH5 ergeben sich trotz der etwas niedrigeren Porosität höhere Werte für die Durchströmung, da die Probe etwa 25 % dünner als die BSCH2-Probe ist. Der dickennormierte Wert des gemessenen Durchflusses liegt für beide Substrate annähernd gleich. In das Diagramm sind auch die N_2 -Durchflüsse durch ein CoatMix-Substrat aus LCM2 mit einer Einwaage von $m=1,35$ g eingetragen, dessen Einfluss auf die Permeationsrate einer La68SFC-Schicht im vorigen Kapitel erläutert wurde. Die Porosität von BSCH4 im endgesinterten Zustand mit 29% liegt unterhalb des Porenanteils des CoatMix-Substrats mit 37%. Trotzdem ergeben sich für beide Varianten die gleichen Durchströmungen, was zum einen auf die geringere Substratdicke von BSCH4 zurückgeführt wird, zum anderen durch die abweichende Porenstruktur der Substrate bedingt ist. In welchem Maß sich diese Verbesserung der Substrateigenschaften auf die Permeationsrate j auswirkt, bleibt noch zu klären.

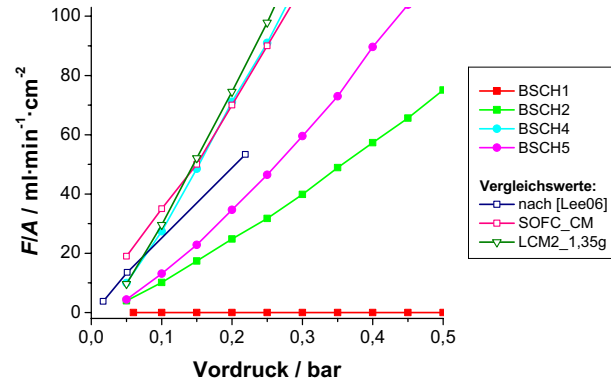


Abb. 69: Vergleich der N_2 -Durchströmbarkeit der hergestellten foliengegossenen Substrate mit Messwerten eines CoatMix-Substrats aus La58SFC und CGO, eines SOFC-Substrats ($d=1,6$ mm) und Literaturwerten nach [Lee06].

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden perowskitische Materialien untersucht, die später Einsatz als O_2/N_2 -Gastrennmembran in fossil befeuerten Kraftwerken mit Oxyfuel-technologie finden sollen. Die untersuchten Werkstoffe sind zum einen das hochpermeable $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) und zum anderen Werkstoffe aus dem System $A_{0,68}Sr_{0,3}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ -System (A68SFC), in dem der A-Platz mit Lanthaniden oder Erdalkalimetallen besetzt ist. Letztere zeigen geringere Sauerstoffpermeationsraten, jedoch bieten sie Vorteile im Bezug auf Stabilität und Verarbeitbarkeit.

Bei der Herstellung der Materialien für das A68SFC-System zeigt sich, dass nur für die Substitution mit Ba ein kubischer Perowskit erhalten wird. Bei Substitution mit Lanthaniden werden unterschiedliche Perowskitsymmetrien erhalten. La68SCF bildet eine rhomboedrische Struktur, Substitutionen mit Pr, Nd und Sm orthorhombische. Die Materialien mit Gd, Eu, Dy, und Er auf dem A-Platz weisen neben dem Perowskit größere Anteile an Zweitphasen auf. Ca68SFC kristallisiert dagegen ausschließlich in der Brownmilleritstruktur. Die Unterschiede im Bezug auf die Symmetrie der gebildeten Perowskite erklärt sich durch deren Abhängigkeit vom Ionenradienverhältnis. Mit abnehmendem Ionenradius der Lanthanide nimmt der Symmetriegrad ab, werden die Verzerrungen im Gitter zu groß, steigt der Anteil an nicht-perowskitischen Nebenphasen.

Bei der Charakterisierung des Ausdehnungsverhaltens an Luft treten bei den Ba-haltigen Werkstoffen BSCF und Ba68SFC größere Veränderungen oberhalb $T=500^\circ\text{C}$ auf. Der Beitrag dieser so genannten chemischen Dehnung ist auf den Sauerstoffaufbau bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Die dabei gebildeten Leerstellen sind für die hohe Ionenleitfähigkeit der Werkstoffgruppe verantwortlich. Bei Ba68SFC ist die Änderung des Ausdehnungsverhaltens deutlich größer als bei BSCF, wodurch eine Beschichtung auf anderen Substratwerkstoffen merklich erschwert wird.

Die Permeationsraten j an Bulkmembranen mit $L=1$ mm unter gleichen Randbedingungen variieren annähernd um drei Größenordnungen. BSCF erreicht bei $T=900^\circ\text{C}$ mit $j=1,53 \text{ ml}_n/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ die mit Abstand höchsten Permeationsraten der untersuchten Werkstoffe. Bei den Verbindungen mit Nd, Sm, Pr, Eu und La auf dem A-Platz nimmt die Permeationsrate in der genannten Reihenfolge ab. Nd68SFC erreicht bei $T=900^\circ\text{C}$ etwa $0,25 \text{ ml}_n/\text{min}\cdot\text{cm}^2$. Werkstoffe mit vielen Nebenphasen wie Dy68SFC oder Er68SFC liegen nochmals deutlich unterhalb von La68SFC, die brownmilleritische Struktur Ca68SFC zeigt selbst bei 1000°C keine merkliche Permeation. Die höheren Permeationsraten für Nd68SFC und Pr68SFC im Vergleich zu La68SFC werden durch einen größeren Sauerstoffausbau dieser Materialien verursacht.

In Querschliffen der Substitutionen La, Pr, Nd, Sm, Eu und Gd werden nur für La68SFC und Pr68SFC Gefüge ohne größeren Anteil an Zweitphasen nachgewiesen. In den anderen Werkstoffen scheinen sich die Gefüge zu entmischen. Im REM wird eine mehr oder weniger fein verteilte helle Zweitphase erkennbar, die in EDS-Messungen einen deutlich geringeren Sr-Anteil und einen erhöhten A-Anteil als die dunklen Bereiche hat. Die Anzahl der weiter zu verfolgenden Varianten wurde aufgrund der erhaltenen Resultate auf die Substitutionen mit A=La, Pr und Nd eingeschränkt.

Anhand von BSCF-Bulkmembranen wurden die Einflüsse der Membrandicke und Partialdruckverhältnisse auf die Permeationsrate näher untersucht. Bei den untersuchten Membranen mit Dicken von 0,3 mm, 1,0 mm und 2,5 mm treten Abweichungen von den nach Wagner beschriebenen Zusammenhängen auf. Bei Temperaturen unterhalb 800°C ist eine exakte Auswertung aufgrund der Umwandlung von BSCF von der kubischen in eine hexagonale Struktur und der damit einhergehenden kontinuierlichen Verminderung der Permeationsrate nicht möglich. Durch die Variation des Sweepgasdurchflusses und/oder der Feedgaskonzentration wurde das Partialdruckverhältnis und damit die Triebkraft der Permeation variiert. Dabei ergeben sich zwei parallel verlaufende Kurvenäste, die eine Abhängigkeit der Permeationsrate nicht nur vom Verhältnis der Partialdrücke sondern auch von ihren Absolutwerten nahe legen. Höhere Sauerstoffpartialdrücke führen zu beschleunigten Oberflächenreaktionen und können eine mögliche Verarmung des Sauerstoffs an der Grenzschicht verhindern. Der genannte Effekt ist bei einer Membran der Dicke $L=0,3$ mm deutlicher als bei $L=1$ mm, was

auf den wachsenden Einfluss der Oberflächenprozesse bei geringeren Membrandicken zurückzuführen ist.

Für die Herstellung von asymmetrischen Membranen aus BSCF wurden Substrate des gleichen Materials mittels Folien gießen unter Zugabe von Reisstärke als Porenbildner hergestellt. Der Porenanteil des Substrats im endgesinterten Zustand beträgt 22%. Aufgrund der Restporosität des Materials von etwa 7 % wurden Substrate mehrfach bedruckt, um eine ausreichend niedrige He-Leckrate zu erhalten. Die Dicke der Funktionsschicht bei einer siebenfach bedruckten Membran beträgt im endgesinterten Zustand etwa $L=0,12$ mm. Bei der Bestimmung der Permeationsrate mit der dichten Schicht auf der Feedseite ergeben sich für die asymmetrische Membran Permeationsraten von $j=1,9$ ml_n/min·cm², die deutlich unterhalb der Permeationsrate $j=2,8$ ml_n/min·cm² der Membran mit $L=0,3$ mm. Die geringe Substratporosität und die davon abhängige Durchströmbarkeit behindern den Sauerstofftransport sehr stark, weshalb sich nur eine geringfügige Steigung der Permeation von etwa 30% im Vergleich zu einer Membran mit $L=1$ mm ergibt. Die parallel verlaufenden Kurvenäste in Abhängigkeit der Triebkraft zeigen sich auch für die asymmetrische Struktur. Durch die Erhöhung des Reisstärkeanteils konnte bereits ein Substrat mit etwa 29% Porenanteil hergestellt werden, welches im Test die dreifache Menge an Gas bei gleichem Vordruck permeieren lässt und damit deutlich weniger hinderlich für den Gastransport durch das Substrat ist.

Substrate für die Screeningwerkstoffe wurden mittels Warmpressen einer beschichteten L58SFC-CGO-Pulvermischung hergestellt. Die Porenanteile der hergestellten Proben liegen im Bereich von 29-45% und zeigen deutlich höhere Durchströmungen als die BSCF-Substrate mit nur 22% Porenanteil. Nach einer Anpassung der rheologischen Eigenschaften der Pasten wurden die Substrate einfach bedruckt. Die La68SFC-Schicht verdichtet während der Sinterung nahezu vollständig, jedoch ist sie während der Herstellung aufgrund ihrer geringen Dicke von $L=20$ µm anfällig für Kontaminationen durch Staub oder Agglomerate, die das Erreichen einer geringen He-Leckrate verhindern. Nach Veränderungen in der Aufbereitung zur Minimierung der genannten Fehler konnten Membranstrukturen mit einer ausreichend niedriger Leckrate von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar·l/s·cm² erhalten werden. Bei $T=950^{\circ}\text{C}$ wird eine Permeationsrate $j=1,07$ ml_n/min·cm² gemessen, was einer Steigerung der Permeationsrate

um den Faktor 5 im Vergleich zu La68SFC-Membranen mit $L=1,0$ mm entspricht. Diese deutlich stärkere Zunahme des Sauerstoffflusses im Vergleich zur asymmetrischen BSCF-Membran wird vor allem der besseren Durchströmbarkeit des Substrats zugerechnet.

Um die Permeationsraten von asymmetrischen Membranen gezielt zu verbessern, muss der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Sauerstofftransports bekannt sein. Ist der Strömungswiderstand des Substrats limitierend für die Transportkinetik, muss zunächst die Durchströmbarkeit des Substrats – beispielsweise durch eine Erhöhung des Porenanteils – gesteigert werden. Liegt eine Begrenzung durch die Kinetik der Oberflächenreaktionen vor, so kann diese durch Aufbringen von katalytischen Schichten minimiert werden. Nur wenn der Transport zum großen Teil durch die Sauerstoffdiffusion in der Funktionsschicht bestimmt wird, führt auch eine weitere Verringerung der Schichtdicke zu höheren Permeationsraten. Ein Modell des Sauerstofftransports durch eine asymmetrische Membran muss alle genannten Aspekte beinhalten, wenn es die Auswirkung der Veränderung einzelner Parameter vorhersehen soll. Neben den Transporteigenschaften muss bei der weiteren Membranentwicklung auch an den späteren Einsatz im Kraftwerk gedacht werden. Dies betrifft vor allem Anforderungen an die Herstellbarkeit der Membranen oder auch die mechanische und chemische Stabilität im Langzeiteinsatz bei erhöhten Temperaturen.

Literaturverzeichnis

- [Aas00] AASLAND, S. ; TANGEN, I. L. ; WIIK, K. ; ODEGARD, R.: Oxygen permeation of $\text{SrFe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), Nr. 1-4, S. 713–717
- [AD03] AL DAROUKH, M. ; VASHOOK, V. V. ; ULLMANN, H. ; TIETZ, F. ; ARUAL RAJ, I.: Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. In: *Solid State Ionics* 158 (2003), Nr. 1-2, S. 141–150
- [And92] ANDERSON, H.U.: Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), Nr. 1-3, S. 33–41
- [Ara08] ARAKI, Sadao ; HOSHI, Yasushi ; HAMAKAWA, Satoshi ; HIKAZUDANI, Susumu ; MIZUKAMI, Fujio: Synthesis and characterization of mixed ionic-electronic conducting $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$ thin film. In: *Solid State Ionics* 178 (2008), Nr. 33-34, S. 1740 – 1745
- [Arl08] ARLT, W.: Thermodynamical optimization of solvents for CO_2 absorption. In: *Workshop CO_2 -Capture, -Utilization and ?Sequestration, Status and Perspectives*. Frankfurt a.M., Germany : DECHEMA, Januar 2008
- [Arn07] ARNOLD, Mirko ; WANG, Haihui ; FELDHOFF, Armin: Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes. In: *Journal of Membrane Science* 293 (2007), Nr. 1-2, S. 44–52
- [Beg09] BEGGEL, F. ; ENGELS, S. ; MODIGELL, M. ; NAUELS, N.: Oxyfuel combustion by means of high temperature membranes for air separation. In: *4th International Conference on Clean Coal Technologies – CCT 2009*. London, UK : IEA Clean Coal Centre (Hrsg. Robert M. Davidson), 2009
- [Bha00] BHALLA, A. S. ; GUO, R. ; ROY, R.: The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. In: *Materials Research Innovations* 4 (2000), Nr. 1, S. 3–26
- [Bou94] BOUWMEESTER, H. J. M. ; KRUIDHOF, H. ; BURGGRAAF, A. J.: Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. In: *Solid State Ionics* 72 (1994), Nr. 2, S. 185–194

- [Bre02] BREARD, Y. ; MICHEL, C. ; HERVIEU, M. ; STUDER, F. ; MAIGNAN, A. ; RAVEAU, B.B.: Large Oxygen Deficiency in a $n = 2$ Member of the RP Series: $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-x}$ ($x > 1.55$). In: *Chem. Mater.* 14 (2002), Nr. 7, S. 3128–3135
- [Bre04] BREDESEN, R. ; JORDAL, K. ; BOLLAND, O.: High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture. In: *Chemical Engineering and Processing Special Issue on Membrane Reactors* 43 (2004), Nr. 9, S. 1129–1158
- [Buc98] BUCHKREMER, H.P. ; DIEKMANN, U. ; DE HAART, L.G.J. ; KABS, H. ; STÖVER, D. ; VINKE, I.C.: Advances in Manufacturing and Operation of Anode Supported SOFC Cells and Stacks. In: *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Oberrohrdorf, Schweiz : European Fuel Cell Forum – (Hrsg.) P. Stevenson, 1998, S. 143
- [Büc07] BÜCHLER, O. ; SERRA, J.M. ; MEULENBERG, W.A. ; SEBOLD, D. ; BUCHKREMER, H.P.: Preparation and properties of thin $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 1-2, S. 91–99
- [Cao94] CAO, G.Z.: Electrical conductivity and oxygen semipermeability of terbia and yttria stabilized zirconia. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994), Nr. 12, S. 1222–1227
- [Cap06] CAPOEN, E. ; STEIL, M.C. ; NOWOGROCKI, G. ; MALYS, M. ; PIROVANO, C. ; LOFBERG, A. ; BORDES-RICHARD, E. ; J.C. ; MAIRESSE, G. ; VANNIER, R.N.: Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part I: Sintering and oxygen permeation fluxes. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 5-6, S. 483–488
- [Car92] CARTER, S. ; SELCUK, A. ; CHATER, R. J. ; KAJDA, J. ; KILNER, J. A. ; STEELE, B. C. H.: Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides. In: *Solid State Ionics* 53-56 (1992), Nr. Part 1, S. 597–605
- [Car09] CAROLAN, M.F. ; STEIN, V.E. ; ARMSTRONG, P.A.: Development of Planar Ceramic Membranes for Tonnage Oxygen Production in Advanced Energy Applications. In: *10. Jülicher Werkstoffsymposium – Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants*. Jülich, Deutschland : Forschungszentrum Jülich, 2009
- [Cha06] CHANG, Xianfeng ; ZHANG, Chun ; JIN, Wanqin ; XU, Nanping: Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes. In: *Journal of Membrane Science* 285 (2006), Nr. 1-2, S. 232–238
- [Cha08] CHANG, X. ; ZHANG, C. ; DONG, X. ; YANG, C. ; JIN, W. ; XU, N.: Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes. In: *Journal of Membrane Science* 322 (2008), 9, Nr. 2, S. 429–435
- [Che95] CHEN, C. S. ; BOUKAMP, B. A. ; BOUWMEESTER, H. J. M. ; CAO, G. Z. ; KRUIDHOF, H. ; WINNUST, A. J. A. ; BURGGRAAF, A. J.: Microstructural development, electrical properties and oxygen permeation of zirconia-palladium composites. In: *Solid State Ionics* 76 (1995), Nr. 1-2, S. 23–28

- [Che96] CHEN, C. H. ; BOUWMEESTER, H. J. M. ; KRUIDHOF, H. ; ELSHOF, J. E. ; BURGGRAAF, A. J.: Fabrication of thin layers on porous supports by a polymeric sol-gel process. In: *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996), S. 815–819
- [Che97] CHEN, C. S. ; KRUIDHOF, H. ; BOUWMEESTER, H. J. M. ; VERWEIJ, H. ; BURGGRAAF, A. J.: Thickness dependence of oxygen permeation through erbiastabilized bismuth oxide-silver composites. In: *Solid State Ionics* 99 (1997), Nr. 3-4, S. 215–219
- [Dru08] DRUCE, J.W. ; KILNER, J.A.: Composite Ceramic Membranes for Oxygen Separation in Carbon Capture and Storage Systems. In: *ECS Transactions* Bd. 16. New Jersey (USA) : The Electrochemical Society, 2008, S. 327–336
- [Dun07] DUNKER, R.: Brennertechnik mit neuem Freiheitsgrad - Feuerung für Dampferzeuger im CO₂-freien Kraftwerk. In: *BWK* 59 (2007), Nr. 3, S. 51–54
- [DV07] DE VISSER, Erika ; HENDRIKS, Chris: *DYNAMIS – CO₂ quality recommendations*. Version: Juni 2007. http://www.dynamis-hypogen.com/publications/Deliverables/Year_2/D3-1-3%20DYNAMIS%20CO2%20quality%20recommendations.pdf, Abruf: 01. Dezember 2009
- [Ell09] ELLET, A.J.: *Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2009
- [Etc06] ETCHEGOYEN, G. ; CHARTIER, T. ; DEL-GALLO, P.: An architectural approach to the oxygen permeability of a La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-δ} perovskite membrane. In: *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006), Nr. 13, S. 2807–2815
- [Fig04] FIGUEIREDO, F. M. ; KHARTON, V. V. ; VISKUP, A. P. ; FRADE, J. R.: Surface enhanced oxygen permeation in CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} ceramic membranes. In: *Journal of Membrane Science* 236 (2004), Nr. 1-2, S. 73–80
- [Fti93] FTIKOS, Ch. ; CARTER, S. ; STEELE, B.C.H.: Mixed electronic/ionic conductivity of the solid solution La_(1-x)Sr_xCo_(1-y)Ni_yO_{3-δ} (x: 0.4, 0.5, 0.6 and y: 0.2, 0.4, 0.6). In: *Journal of the European Ceramic Society* 12 (1993), Nr. 1, S. 79–86
- [Ge07] GE, L. ; ZHOU, W. ; RAN, R. ; LIU, S. ; SHAO, Z. ; JIN, W. ; XU, N.: Properties and performance of A-site deficient (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} for oxygen permeating membrane. In: *Journal of Membrane Science* 306 (2007), Nr. 1-2, S. 318–328
- [Gel97] GELLINGS, P.J. (Hrsg.) ; BOUWMEESTER, H.J.M. (Hrsg.): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Boca Raton : CRC Press, 1997
- [Gel00] GELLINGS, P.J. ; BOUWMEESTER, H.J.M.: Solid state aspects of oxidation catalysis. In: *Catalysis Today* 58 (2000), Nr. 1, S. 1–53

- [Gol26] GOLDSCHMIDT, V.M.: *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente – Die Gesetze der Krystallochemie*. Bd. 7. Oslo : Norske Videnskaps-Akademi, 1926
- [Hen00] HENDRIKSEN, P.V. ; LARSEN, P.H. ; MOGENSEN, M. ; POULSEN, F.W. ; KJELL, W.: Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes. In: *Catalysis Today* 56 (2000), Nr. 1-3, S. 283–295
- [IEA08] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (Hrsg.): *World Energy Outlook 2008*. Paris, Frankreich, 2008
- [Ike05] IKEGUCHI, Masayuki ; ISHII, Kentaro ; SEKINE, Yasushi ; KIKUCHI, Eiichi ; MATSUKATA, Masahiko: Improving oxygen permeability in $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure. In: *Materials Letters* 59 (2005), Nr. 11, S. 1356–1360
- [Jin01] JIN, W. ; LI, S. ; HUANG, P. ; XU, N. ; SHI, J.: Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. In: *Journal of Membrane Science* 185 (2001), Nr. 2, S. 237–243
- [Jul09] JULIAN, A. ; JUSTE, E. ; GEFFROY, P. M. ; COUDERT, V. ; DEGOT, S. ; DEL GALLO, P. ; RICHEL, N. ; CHARTIER, T.: Elaboration of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (M = Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing. In: *Journal of Membrane Science* 333 (2009), 5, Nr. 1-2, S. 132–140
- [Kat07] KATHER, A. ; EGGERS, R. ; KLOSTERMANN, M. ; HERMSDORF, C. ; MIESKE, K. ; KÖPKE, D.: Steinkohlekraftwerk mit CO_2 -Abtrennung auf Basis des Oxyfuel-Prozesses. In: *39. Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden, Deutschland, 2007
- [Kha00] KHARTON, V.V. ; VISKUP, A.P. ; KOVALEVSKY, A.V. ; FIGUEIREDO, F. M. ; JURADO, J. R. ; YAREMCHENKO, A.A. ; NAUMOVICH, E. N. ; FRADE, J.R.: Surface-limited ionic transport in perovskites $\text{Sr}_{0.97}(\text{Ti,Fe,Mg})\text{O}_{3-\delta}$. In: *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000), Nr. 5, S. 1161–1169
- [Kha01] KHARTON, V. V. ; VISKUP, A. P. ; KOVALEVSKY, A. V. ; NAUMOVICH, E. N. ; MARQUES, F. M. B.: Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure. In: *Solid State Ionics* 143 (2001), Nr. 3-4, S. 337–353
- [Kha03a] KHARTON, V. V. ; KOVALEVSKY, A. V. ; VISKUP, A. P. ; SHAULA, A. L. ; FIGUEIREDO, F. M. ; NAUMOVICH, E. N. ; MARQUES, F. M. B.: Oxygen transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -based composite membranes. In: *Solid State Ionics* 160 (2003), Nr. 3-4, S. 247–258
- [Kha03b] KHARTON, V.V. ; TSIPIS, E.V. ; YAREMCHENKO, A.A. ; VYSHATKO, N. P. ; SHAULA, A. L. ; NAUMOVICH, E. N. ; FRADE, J. R.: Oxygen ionic and electronic transport in $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlores. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003), Nr. 8, S. 468–476

- [Kha04a] KHARTON, V. V. ; YAREMCHENKO, A. A. ; SHAULA, A. L. ; PATRAKEEV, M. V. ; NAUMOVICH, E. N. ; LOGVINOVICH, D. I. ; FRADE, J. R. ; MARQUES, F. M. B.: Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and K_2NiF_4 -type structure. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004), Nr. 1, S. 26–37
- [Kha04b] KHARTON, V. V. ; YAREMCHENKO, A. A. ; TSIPIS, E. V. ; VALENTE, A. A. ; PATRAKEEV, M. V. ; SHAULA, A. L. ; FRADE, J. R. ; ROCHA, J.: Characterization of mixed-conducting $La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ membranes for dry methane oxidation. In: *Applied Catalysis A: General* 261 (2004), Nr. 1, S. 25–35
- [Kha08] KHARTON, V.V. ; KOVALEVSKY, A.V. ; PATRAKEEV, M.V. ; TSIPIS, E.V. ; VISKUP, A.P. ; KOLOTYGIN, V.A. ; YAREMCHENKO, A.A. ; SHAULA, A.L. ; KISELEV, E.A. ; WAERENBORGH, J.C.: Oxygen Nonstoichiometry, Mixed Conductivity and Mössbauer Spectra of $Ln_{0.5}A_{0.5}FeO_{3-\delta}$ ($Ln = La-Sm$, $A = Sr, Ba$): Effects of Cation Size. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 20, S. 6457–6467
- [Kos98] KOSTOGLLOUDIS, G. C. ; FTIKOS, Ch.: Structural, thermal and electrical properties of $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides. In: *Solid State Ionics* 109 (1998), Nr. 1-2, S. 43–53
- [Kos99] KOSTER, G. ; RIJNDERS, G.J.H.M. ; BLANK, D.H.A. ; ROGALLA, H.: Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 24, S. 3729–3732
- [Kov06] KOVALEVSKY, A.V. ; KHARTON, V.V. ; MAXIM, F. ; SHAULA, A.L. ; FRADE, J.R.: Processing and characterization of $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ -supported $Sr_{1-x}Fe(Al)O_3$ - $SrAl_2O_4$ composite membranes. In: *Journal of Membrane Science* 278 (2006), Nr. 1-2, S. 162–172
- [Kov08] KOVALEVSKY, A.V. ; KHARTON, V.V. ; SNIJKERS, F.M.M. ; COOYMANS, J.F.C. ; LUYTEN, J.J. ; FRADE, J.R.: Processing and oxygen permeability of asymmetric ferrite-based ceramic membranes. In: *Solid State Ionics – 8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport* 179 (2008), Nr. 1-6, S. 61–65
- [Kru93] KRUIDHOF, H. ; BOUWMEESTER, H.J.M. ; VAN DOORN, R.H.E. ; BURGGRAAF, A.J.: Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. In: *Solid State Ionics* 63-65 (1993), S. 816–822
- [Krö56] KRÖGER, F.A. ; VINK, H.J.: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: SEITZ, Frederick (Hrsg.) ; TURNBULL, David (Hrsg.): *Advances in Research and Applications* Bd. 3. Academic Press, 1956, S. 307–435
- [Kus06] KUSABA, H. ; SHIBATA, Y. ; SASAKI, K. ; TERAOKA, Y.: Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 26-32, S. 2249–2253

- [Lan99] LANE, J.A. ; BENSON, S.J. ; WALLER, D. ; KILNER, J.A.: Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. In: *Solid State Ionics* 121 (1999), Nr. 1-4, S. 201–208
- [Lee97] LEE, T. H. ; YANG, Y. L. ; JACOBSON, A. J. ; ABELES, B. ; ZHOU, M.: Oxygen permeation in dense $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes with porous electrodes. In: *Solid State Ionics* 100 (1997), Nr. 1-2, S. 87–94
- [Lee06] LEE, S. ; YU, J. ; SEO, D. ; WOO, S.: Thick-film type oxygen transport membrane: Preparation, oxygen permeation and characterization. In: *Journal of Electroceramics* 17 (2006), Nr. 2, S. 719–722
- [Lei05] LEIN, Hilde L.: *Mechanical properties and phase stability of oxygen permeable membranes $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$* , Norwegian University of Technology, Dissertation, 2005
- [Liu05] LIU, H. ; ZAILANI, R. ; GIBBS, B.M.: Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O_2/CO_2 . In: *Fuel* 84 (2005), Nr. 7-8, S. 833–840
- [Liu06] LIU, Yutie ; TAN, Xiaoyao ; LI, K.: Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing. In: *Catalysis Reviews* 48 (2006), Nr. 2, S. 145–168
- [Mai04] MAI, A.: *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. 4630 Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2004
- [Mal08] MALLADA, R. (Hrsg.) ; MENENDEZ, M. (Hrsg.): *Membrane Science and Technology Series, 13 – Inorganic Membranes – Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier : Amsterdam, NL, 2008
- [Man00] MANTZAVINOS, D.. ; HARTLEY, A. ; METCALFE, I.S. ; SAHIBZADA, M.: Oxygen stoichiometries in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites at reduced oxygen partial pressures. In: *Solid State Ionics* 134 (2000), Nr. 1-2, S. 103–109
- [Man02] MANTHIRAM, A. ; PRADO, F. ; ARMSTRONG, T.: Oxygen separation membranes based on intergrowth structures. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 647–655
- [Maz92] MAZANEC, T. J. ; CABLE, T. L. ; FRYE, J. G.: Electrocatalytic cells for chemical reaction. In: *Solid State Ionics* 53-56 (1992), S. 111–118
- [McI06] MCINTOSH, S. ; VENTE, J.F. ; HALJE, W.G. ; BLANK, D.H.A. ; BOUWMEESTER, H.J.M.: Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. In: *Solid State Ionics 15: Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part I* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 1737–1742
- [Mel07] MELIN, T. ; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Berlin : Springer, 2007 (3)

- [Meu07] MEULENBERG, W.A. ; BAUMANN, S. ; RIENSCH, E. ; BLUM, L.: *Membran-Kraftwerk und Verfahren zum Betreiben eines solchen*. Patentanmeldung 102007056841.1 (PT 1.2366) 2007
- [Mis00] MISTLER, R.E. ; TWINAME, E.R.: *Tape Casting – Theory and Practise*. Westerville Ohio : Wiley – The American Ceramic Society, 2000
- [Mog94] MOGENSEN, M. ; LINDEGAARD, T. ; HANSENAND, U.R. ; MOGENSEN, G.: Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 8, S. 2122–2128
- [Mog06] MOGNI, L. ; PRADO, F. ; CANEIRO, A. ; MANTHIRAM, A.: High temperature properties of the $n = 2$ Ruddlesden-Popper phases (La,Sr)₃(Fe,Ni)₂O_{7- δ} . In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 1807–1810
- [Mos09] MOSLEH, M. ; SØGAARD, M. ; HENDRIKSEN, P.V.: Kinetics and Mechanisms of Oxygen Surface Exchange on La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3- δ} Thin Films. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), Nr. 4, S. B441–B457
- [Möb86] MÖBIUS, H.H.: Oxygen current density coefficient of oxidic materials as a parameter for selection in development of electrodes with solid electrolytes. In: *37th Meeting of the International Society of Electrochemistry* Bd. 1. Vilnius, USSR : Int. Soc. Electrochemistry, 1986, S. 136–139
- [Möb09] MÖBIUS, A.: *Wissenschaftliche Mitarbeiterin des IEF-2, Forschungszentrum Jülich GmbH – Mündliche Mitteilung vom 16. Oktober*. 2009
- [Nak79] NAKAMURA, T. ; PETZOW, G. ; GAUCKLER, L.J.: Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. In: *Materials Research Bulletin* 14 (1979), Nr. 5, S. 649–659
- [Pec67] PECHINI, M.P.: *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using to form a capacitor*. US-Patent No. 3,330,697 July, 11th 1967
- [Pet00] PETRIC, A. ; HUANG, P. ; TIETZ, F.: Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), Nr. 1-4, S. 719–725
- [Pfa09] PFAFF, E. ; ZWICK, M. ; DABBARH, S. ; BROCKMANN, C.: Module Design for MIEC Membranes in OXYCOAL-AC. In: *4th International Conference on Clean Coal Technologies – CCT 2009*. London, UK : IEA Clean Coal Centre (Hrsg. Robert M. Davidson), 2009
- [Pri09] PRINS, M. ; VAN DER PLOEG, R. ; VAN DER BERG, R. ; PATIL, Charudatte: Technology advances in IGCC with CSS. In: *4th International Conference on Clean Coal Technologies – CCT 2009*. London, UK : IEA Clean Coal Centre (Hrsg. Robert M. Davidson), 2009

- [PTJ07] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: Leuchtturm COORETEC – Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen. Berlin : Projektträger Jülich, 2007. – Forschungsbericht
- [Rie04] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. Berlin : de Gruyter, 2004
- [Riz01] RIZA, F. ; FTIKOS, Ch. ; TIETZ, F. ; FISCHER, W.: Preparation and characterization of $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 1769–1773
- [Roa88] ROAS, B. ; SCHULTZ, L. ; ENDRES, G.: Epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin-films by a laser evaporation process. In: *Applied Physics Letters* 53 (1988), Nr. 16, S. 1557
- [Roa03] ROA, F. ; WAY, J.D. ; MCCORMIK, R.L. ; PAGLIERI, S.N.: Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation. In: *Chemical Engineering Journal* 93 (2003), S. 11–22
- [RWE08] RWE POWER AKTIENGESELLSCHAFT: *Programm Klimaschutz – IGCC-Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung und -Speicherung*. Essen, Februar 2008
- [RWE09] RWE POWER AKTIENGESELLSCHAFT: *CO_2 -Wäsche – Modernster Klimaschutz für Kohlekraftwerke*. Essen, Februar 2009
- [San03] SANGHUN, J. ; HYUNSANG, H.: Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides (Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , and Dy_2O_3). In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 10, S. 6393–6395
- [Sch99] SCHEER, Hans G.: *Siebdruck-Handbuch*. Lübeck : Dräger-Druck, 1999
- [Sch09a] SCHERER, V. ; FRANZ, J.: Pre-Combustion Capture: General Concept, Evaluation of Membranes (Polymeric). In: *10. Jülicher Werkstoffsymposium – Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants*. Jülich, Deutschland : Forschungszentrum Jülich, 2009
- [Sch09b] SCHRÖDER, M. ; ENGELS, S. ; MARKUS, T. ; BAUMANN, S. ; KRIEGEL, R.: MIEC materials for oxygen separation ? Transport properties and chemical stability. In: *10. Jülicher Werkstoffsymposium – Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants*. Jülich, Deutschland : Forschungszentrum Jülich, 2009
- [Sha76] SHANNON, R.D.: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalkogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), S. 751–767
- [Sha00] SHAO, Z. ; YANG, W. ; CONG, Y. ; DONG, H. ; TONG, J. ; XIONG, G.: Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane. In: *Journal of Membrane Science* 172 (2000), Nr. 1-2, S. 177–188

- [Sha04] SHAO, Z. ; HAILE, S.M.: A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. In: *Nature* 431 (2004), S. 170–173
- [Sha06] SHAULA, A.L. ; PIVAK, Y.V. ; WAERENBORGH, J.C. ; GACZYNSKI, P. ; YAREMCHENKO, A.A. ; KHARTON, V.V.: Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 33-34, S. 2923–2930
- [Sim99] SIMWONIS, D.: *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 1999
- [Ski03] SKINNER, S.J. ; KILNER, J.A.: Oxygen ion conductors. In: *Materials Today* 6 (2003), Nr. 3, S. 30–37
- [Sol07] SOLOMON, S. ; QIN, D. ; MANNING, M. ; CHEN, Z. ; MARQUIS, M. ; AVERYT, K.B. ; TIGNOR, M. ; MILLER, H.L.: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2007
- [Spa99] SPAN, E.A.F. ; ROESTHUIS, F.J.G. ; BLANK, D.H.A. ; ROGALLA, H.: Structural and electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ films on SrTiO_3 and porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -substrates. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (Suppl.) (1999), S. 783–785
- [Ste09] STEINBRECH, R.W. ; HUANG, B.X. ; SINGHEISER, L.: Thermo-mechanical Behavior of MIEC Gas Separation Membranes. In: *10. Jülicher Werkstoffsymposium – Gas Separation Membranes for Zero-emission Fossil Power Plants*. Jülich, Deutschland : Forschungszentrum Jülich, 2009
- [Sun08] SUNARSO, J. ; BAUMANN, S. ; SERRA, J.M. ; MEULENBERG, W.A. ; LIU, S. ; LIN, Y.S. ; DINIZ DA COSTA, J.C.: Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. In: *Journal of Membrane Science* 320 (2008), Nr. 1-2, S. 13–41
- [Sva08] SVARCOVÁ, S. ; WIJK, K. ; TOLCHARD, J. ; BOUWMEESTER, H.J.M. ; GRANDE, T.: Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. In: *Solid State Ionics* 178 (2008), Nr. 35-36, S. 1787–1791
- [Tai95a] TAI, L.-W. ; NASRALLAH, M.M. ; ANDERSON, H.U. ; SPARLIN, D.M. ; SEHLIN, S.R.: Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. In: *Solid State Ionics* 76 (1995), Nr. 3-4, S. 259–271
- [Tai95b] TAI, L.-W. ; NASRALLAH, M.M. ; ANDERSON, H.U. ; SPARLIN, D.M. ; SEHLIN, S.R.: Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. In: *Solid State Ionics* 76 (1995), Nr. 3-4, S. 273–283

- [Ter85] TERAOKA, Y. ; ZHANG, H. ; FURUKAWA, S. ; YAMAZOE, N.: Oxygen Permeation through Perovskite-type Oxides. In: *Chemistry Letters* (1985), S. 1743–1746
- [Ter88] TERAOKA, Y. ; ZHANG, H.M. ; OKAMOTO, K. ; YAMAZOE, N.: Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides. In: *Materials Research Bulletin* 23 (1988), Nr. 1, S. 51–58
- [Ter89] TERAOKA, Yasutake ; FUKUDA, Taizo ; MIURA, Norio ; YAMAZOE, Noboru: Development of Oxygen Semipermeable Membrane Using Mixed Conductive Perovskite-Type Oxides (Part 2) : Preparation of Dense Film of Perovskite-Type Oxide on Porous Substrate. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 97 (1989), Nr. 1125, S. 533–538
- [Ter95] TERPSTRA, R.A.: *Ceramic Processing*. London : Chapman & Hall, 1995
- [Ter02] TERAOKA, Y. ; HONBE, Y. ; ISHII, J. ; FURUKAWA, H. ; MORIGUCHI, I.: Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 681–687
- [Ull00] ULLMANN, H. ; TROFIMENKO, N. ; TIETZ, F. ; STÖVER, D. ; AHMAD-KHANLOU, A.: Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. In: *Solid State Ionics* 138 (2000), Nr. 1-2, S. 79–90
- [Van01] VAN DER HAAR, M.: *Mixed-conducting perovskite membranes for oxygen separation*. Enschede, University of Twente, Dissertation, 2001
- [Vas99] VASHOOK, V. V. ; YUSHKEVICH, I. I. ; KOKHANOVSKY, L. V. ; MAKHNACH, L. V. ; TOLOCHKO, S. P. ; KONONYUK, I. F. ; ULLMANN, H. ; ALTENBURG, H.: Composition and conductivity of some nickelates. In: *Solid State Ionics* 119 (1999), Nr. 1-4, S. 23–30
- [Vat09] VATTENFALL EUROPE AG: *Klimaschutz durch Innovation – Das CCS-Projekt von Vattenfall*. Version: 2009. http://www.vattenfall.de/www/vf/vf_de/Gemeinsame_Inhalte/DOCUMENT/154192vatt/1805453kli/P02.pdf, Abruf: 04. November 2009
- [Ven06] VENTE, J.F. ; HAIJE, W.G. ; RAK, Z.S.: Performance of functional perovskite membranes for oxygen production. In: *Journal of Membrane Science* 276 (2006), Nr. 1-2, S. 178–184
- [VH93] VAN HASSEL, B. ; KAWADAA, T. ; SAKAI, Natsuko ; YOKOKAWA, Harumi ; DOKIYA, Masayuki ; BOUWMEESTER, H.J.M.: Oxygen permeation modelling of perovskites. In: *Solid State Ionics* 64 (1993), Nr. 3-4, S. 295–305
- [Voi06] VOIGT, I. ; PIPPHARDT, U. ; FISCHER, G. ; KRIEGEL, R. ; SOMMER, E. ; REUNER, W. ; KANIS, M.: Tubular ceramic membranes in a 1 m²-scale for the production of oxygenated combustion air. In: *IX. International Conference on Inorganic Membranes*. Lillehammer, Norway : SINTEF / Bredesen R. (Ed.), 2006, S. 177–182
- [Wag75] WAGNER, C.: Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. In: *Progress in Solid-State Chemistry* 10 (1975), Nr. 1, S. 3–16

- [Wat08] WATANABE, Ken ; YUASA, Masayoshi ; KIDA, Tetsuya ; SHIMANOE, Kengo ; TERAOKA, Yasutake ; YAMAZOE, Noboru: Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), 9, Nr. 27-32, S. 1377–1381
- [Wie06] WIENER, F.: *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2006
- [Wii02] WIİK, K. ; AASLAND, S. ; HANSEN, H. L. ; TANGEN, I. L. ; ODEGARD, R.: Oxygen permeation in the system $\text{SrFeO}_{3-x}\text{-SrCoO}_{3-y}$. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 675–680
- [Xia98] XIA, C. ; WARD, T.L. ; ATANASOVA, P. ; SCHWARTZ, R.W.: Metal-organic chemical vapor deposition of Sr-Co-Fe-O films on porous substrates. In: *Journal of Materials Research* 13 (1998), Nr. 1, S. 173–179
- [Yar03] YAREMCHENKO, A. A. ; KHARTON, V. V. ; PATRAKEEV, M. V. ; FRADE, J. R.: p-type electronic conductivity, oxygen permeability and stability of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$. In: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), Nr. 5, S. 1136–1144
- [Yi06] YI, Jianxin ; ZUO, Yanbo ; LIU, Wei ; WINNUST, Louis ; CHEN, Chusheng: Oxygen permeation through a $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ dual-phase composite membrane. In: *Journal of Membrane Science* 280 (2006), Nr. 1-2, S. 849–855
- [Yin06] YIN, Xiong ; CHOONG, Catherine ; HONG, Liang ; LIU, Zhaolin: Crafting $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_{3-\delta}$ membrane with dense surface from porous YSZ tube. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (2006), Nr. 8, S. 643–650
- [Zen51] ZENER, C.: Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. In: *Physical Review* 82 (1951), Nr. 3, S. 403–405
- [Zen07] ZENG, P. ; CHEN, Z. ; ZHOU, W. ; GU, H. ; SHAO, Z. ; LIU, S.: Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane. In: *Journal of Membrane Science* 291 (2007), Nr. 1-2, S. 148–156
- [Zhu06] ZHU, X. ; CONG, Y. ; YANG, W.: Oxygen permeability and structural stability of $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. In: *Journal of Membrane Science* 283 (2006), Nr. 1-2, S. 38–44

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energieforschung 1 (Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des vom BMWi geförderten Projektes „OXYMEM“.

Ich danke dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. rer. nat. Detlev Stöver für die Themenstellung, die Betreuung und Unterstützung sowie für die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Michael Schroeder vom Institut für Physikalische Chemie I der RWTH Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Predki, dem Inhaber des Lehrstuhls für Maschinenelemente, Getriebe und Kraftfahrzeuge der Fakultät Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Daneben möchte ich mich zunächst bei meinem Betreuer Dr. Wilhelm A. Meulenberg bedanken. Neben der fachlichen Betreuung ist auch seine positive und motivierende Art hervorzuheben, die den Arbeitsalltag in der Zeit sehr positiv beeinflusst hat. Dr. Stefan Baumann danke ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen zu den gemachten Erfahrungen in allen Gebieten meiner Arbeit. Für die Lösung der praktischen Probleme im Laboralltag und am Permeationsmessstand möchte ich Stefan Heinz danken, der dadurch einen erheblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat. Den drei genannten Kollegen möchte ich auch noch alles Gute für den (für mich unwahrscheinlichen) erneuten Aufstieg der Alemannia wünschen! Danke auch für die Hilfe, Kooperation und Unterstützung der weiteren Kollegen der Membrangruppe, durch die das Arbeiten in unserem „Labörchen“ (und auch sonst) für mich in guter Erinnerung bleiben wird. In alphabetischer Reihenfolge sind das Falk, Felix, Florian, George, Hyo-Jeong, Janka, Jimmy, Katharina, Mariya, Michael, Tim und Ye. Schließlich will ich an dieser Stelle noch Natasha Remtullah und vor allem Eunji Park nennen, die mir während ihrer Praktika eine große Hilfe waren.

고마워, 은지야 !!!

Danksagung

Für die Einführung in die Kunst des Foliengießens möchte ich mich herzlichst bei Dr. Wolfgang Schafbauer und Ralf Kauert bedanken. Zahlreiche Tips zum CoatMix-Verfahren erhielt ich von Oliver Büchler, Marian Kappel und Jochen Ripphahn. Schließlich haben Werner Herzhof, Josef Mertens und Dr. Robert Mücke viele hilfreiche Ratschläge zum Siebdruckverfahren gegeben. Ich danke den vielen Verantwortlichen der Analyseverfahren, die auch des Öfteren Proben unbürokratisch eingeschoben haben, wenn es dringend war. Ich danke Dr. Doris Sebold für die REM-Bilder, Mark Kappertz für die Präparation der Proben (und die vielen philosophischen Beiträge), Marie-Theres Gerhards für die thermischen Analysen, Dr. Werner Fischer und Mirko Ziegner für die Röntgendiffraktometrie, Sigrid Schwartz-Lückge für BET- und Hg-Porosimetriemessungen, Hiltrud Moitroux für die digitalen Bilder aus ihrem Fotostudio sowie Nicole Adels und Andrea Hilgers für die Partikelgrößen meiner Pulver. Michaela Andreas danke ich für die Unterstützung bei der Pulversynthese und natürlich Volker Bader für alle Fragen bezüglich Ofen- und Elektrotechnik. Danke auch an die Werkstatt unter der Leitung von Gerd Mattonet. Für die Lösung aller organisatorischen Probleme gilt mein Dank Marianne Mayer, Marlene Pionke, Vicky Rostin, Hannelore Rütter und Stefan Weitz. Dr. Buchkremer und Prof. Vaßen danke ich für die zahlreichen Anregungen während meiner Quartalsberichte sowie allen anderen Mitarbeitern und Doktoranden für die äußerst angenehme Atmosphäre im Haus.

Mein Dank gilt auch den Kollegen aus anderen Instituten: Dr. Anna Ellett, Dr. Jürgen Malzbender, Dr. Torsten Markus, Dr. Annett Möbius, Jewgeni Nazarko, Dr. Ernst Riensche und Dr. Rolf Steinbrech. Besonders möchte ich auch die lehrreichen Diskussionen mit Stefan Engels und Dr. Dominic Schlehuber zur Permeationsmessung hervorheben.

Spezielle Erwähnung findet hier auch die Helmhut-Gemeinschaft mit Dr. Manuel Ettler, Dr. Manuel Köhl und Dr. Wolfgang Schafbauer, die zwar aus mir einen „Büroduellverlierer“ gemacht hat, aber auch enormen Anteil an den guten Erinnerungen der letzten Jahre ausmacht. Helmhut Forever!

Keinesfalls darf natürlich die „Pont-WG“ in Aachen in dieser Danksagung fehlen. Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitbewohnern für meinen tollen Start in NRW und den vorhandenen WG-Spirit! Danke Ash, Dalia, Floriane, Jason, Karo, Mark, Matteo, Nico, Silvi, Sylvia, Theresa und Tommaso.

Die wichtigsten Personen werden natürlich erst am Ende genannt. Danke meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung bis zum heutigen Tag.

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. **Politiksszenarien 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 Jüngerer 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 Jahrringen 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 kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis 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. Ettler (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

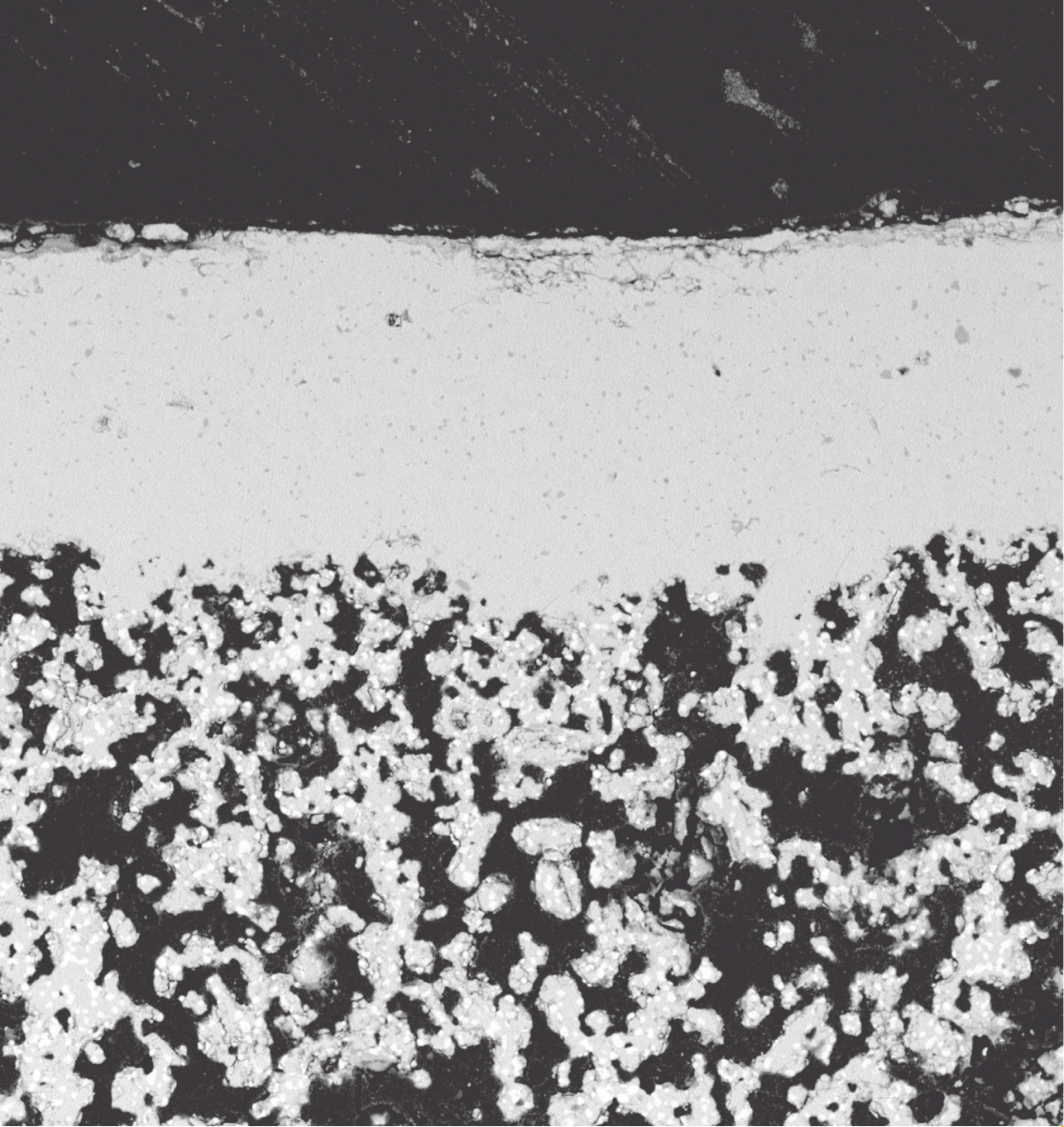
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1

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



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 61
ISBN 978-3-89336-618-7

