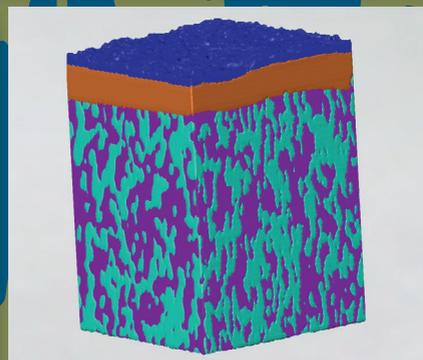


Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens

Patrick Niehoff



Energie & Umwelt/
Energy & Environment
Band/ Volume 256
ISBN 978-3-95806-044-9

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

Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens

Patrick Niehoff

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

Band / Volume 256

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-044-9

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
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 256

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-044-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

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.

Für meinen Vater...

Kurzfassung

Sauerstofftransportmembranen (OTMs) stellen eine vielversprechende Alternative zu energieintensiven Prozessen wie z.B. der kryogenen Luftzerlegung zur Sauerstofferzeugung dar. Hierbei sind vor allem keramische, mischleitende Membranen mit sowohl elektronischer als auch ionischer Leitfähigkeit (MIEC) von Interesse. Diese transportieren bei hohen Temperaturen und Partialdruckgradienten Sauerstoff über Leerstellen durch das Kristallgitter, was ohne Leckagen zu einer hundertprozentigen Selektivität führt. Als Membranmaterial werden aufgrund der hohen Leitfähigkeit meist Perowskite verwendet. Hierbei zeigt das auch in dieser Arbeit verwendete Perowskit $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\sigma}$ (BSCF) die bisher höchste Sauerstoffpermeation. In Bezug auf eine technische Umsetzung existieren verschiedene Design- und Betriebskonzepte, wobei der Sauerstofftransport je nach Bauweise durch eine Vielzahl verschiedener Mechanismen bestimmt wird.

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Modellierung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran. Hierbei werden Ansätze für einzelne Transportmechanismen wie Festkörperdiffusion, Oberflächenaustausch sowie der Transport in der Gasphase und dem Träger zu einem Gesamtmodell kombiniert. In Bezug auf den Oberflächenaustausch wird ein Korrekturfaktor eingeführt, welcher die reale Topographie der Membranoberflächen berücksichtigt. Die Verifizierung dieses Ansatzes erfolgte durch Permeationsmessungen von geträgerten Proben verschiedener Membranschichtdicken (8 - 400 μm) und zeigt eine gute Übereinstimmung. Die hierbei zur Modellierung notwendigen charakteristischen Kennwerte (Porosität, Tortuosität, spez. Oberfläche) wurden mittels Röntgencomputertomographie bestimmt. Insgesamt ermöglicht das Gesamtmodell die Beschreibung experimenteller Ergebnisse mit einer Abweichung von nur 7%.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung und Erprobung eines vollständig keramischen Membranmoduls. Die Herstellung planarer Verbunde (\varnothing 20 mm) bestehend aus Membran- (ca. 25 μm dick) und Trägerschicht (ca. 1,4 mm) erfolgt mittels sequentiellm Folienguss und Lamination. Eine Anpassung der Sinterung ermöglicht auch die Fertigung von Proben mit einer Fläche von 110 x 110 cm^2 und bestätigt so die Skalierbarkeit des Verfahrens. Die Abdichtung der Verbund-Umfangsseite erfolgte durch Auftragung einer keramischen Randschicht. Die hierzu entwickelte BSCF-Paste wurde hinsichtlich maximaler Gründichte optimiert, was nach der Sinterung zu einer gasdichten, rissfreien Schicht mit geringer Porosität (ca. 5%) führt. Die gasdichte Fügung zwischen Rohr und Verbund wurde mittels Garnieren und Sintern unter Belastung erreicht. Als Fügmaterial wurde eine foliengegossene Membranfolie (Gründicke ca. 60 μm) verwendet, was zu einer hohen mechanischen Stabilität und Dichtigkeit der Anbindung führt. Die Messung der Sauerstoffpermeation eines derartigen Membranmoduls im 3-End Betrieb unter variierten Bedingungen wurde mit Referenzproben verglichen. Hierbei sind die Ergebnisse der Modul- und Referenzproben sowie des aufgestellten Modells konsistent. Der viskose Gastransport im Träger wurde als limitierender Faktor identifiziert. Zukünftige Forschung und Entwicklung muss sich daher zunächst auf die Optimierung der Trägermikrostruktur konzentrieren.

Abstract

Oxygen transport membranes (OTMs) represent a promising alternative for the extraction of oxygen compared to energy intensive processes such as the cryogenic air separation. Especially ceramic, mixed ionic-electronic conducting membranes (MIECs) are of current interest. Due to their ability to transport oxygen via vacancies in the crystal lattice in case of sufficient high temperature and partial pressure gradients, such membranes can theoretically achieve a selectivity of 100% assuming the absence of any leakages. With respect to membrane material, mostly perovskites are used, showing high ionic and electronic conductance. In this context, the perovskite with the highest oxygen permeability is $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\sigma}$ (BSCF), which is also used in this work. Regarding the technical implementation, different design and operational concepts exist, whereas the respective oxygen transport is governed by a complex set of different mechanisms depending on each individual membrane system's architecture.

One part of this work addresses the modeling of the oxygen transport through a supported membrane. For this purpose, different approaches for individual transport mechanisms such as solid state diffusion, surface exchange, and transport in the support and gas phase are combined to one comprehensive model. With regard to the surface exchange, a correction factor is introduced, which takes into account the realistic topography of the membrane surfaces. This approach was verified by permeation measurements of supported samples with varying membrane layer thicknesses (8 - 400 μm), showing a good agreement between model and experiment. Characteristic values (porosity, tortuosity, spec. surface area) necessary for the modeling were determined using x-ray computed tomography. Overall the complete model allows the description of experimental data with a deviation of only 7%.

Another focal point of this work is the development and testing of a complete ceramic membrane module. The manufacturing of planar compounds (20 mm diameter) consisting of membrane- (thickness 25 μm) and support-layers (thickness 1.4 mm) was done by sequential tape casting and lamination. Also, the adaption of the sintering program allows the fabrication of samples with a surface area of 110 x 110 cm^2 , thus confirming the scalability of this manufacturing process. The compound's outer surface is sealed by applying a ceramic layer. For this purpose, a BSCF-paste was developed and optimized with regard to a maximum green density, resulting in a gastight, crack-free layer with low porosity (ca. 5%). A gastight connection between BSCF-tube and compound was successfully achieved by garnishing and subsequent sintering under load. A tape-cast BSCF-foil (green thickness ca. 60 μm) is used as joining material, yielding a high mechanical stability and gas-tightness of the established connection. The membrane-module's oxygen permeation was measured in 3-end mode under varying conditions and is compared to reference samples. In this context, the results of the module, the reference samples and the developed transport model are consistent to each other. The viscous gas transport within the support layer was identified as the limiting factor. Thus future research and development needs to focus on the optimization of the support's microstructure.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Formelzeichen und Abkürzungen	VI
1 Einleitung und Zielsetzung	9
2 Grundlagen	11
2.1 Sauerstofferzeugung	11
2.1.1 Einsatzgebiete.....	11
2.1.2 Verfahren zur Sauerstoffbereitstellung	12
2.2 Sauerstofftransport durch keramische Membranen	13
2.2.1 Sauerstofftransport durch einen Mischleiter	14
2.2.2 Oberflächenaustausch	16
2.2.3 Sauerstofftransport durch poröses Trägermaterial	19
2.2.4 Konzentrationspolarisation in der Gasphase	23
2.3 Fertigung und Moduldesign	23
2.4 Sintern und Fügen von Keramiken	26
2.4.1 Sinterbrand	26
2.4.2 Flüssigphasensintern	28
2.4.3 Fügen von Funktionskeramiken	28
2.5 Werkstoffbeschreibung.....	29
2.5.1 Materialeigenschaften von Perowskiten	29
2.5.2 Materialeigenschaften von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	31
3 Experimentelle Methoden.....	33
3.1 Fertigungsverfahren	33
3.1.1 Uniaxiales Trockenpressen	33
3.1.2 Folienguss.....	33
3.1.3 Lamination	35
3.1.4 Siebdruck	35
3.1.5 Sinterprofil.....	36
3.2 Charakterisierungsmethoden	37
3.2.1 Pulvercharakterisierung.....	37

3.2.2	Charakterisierung von Formkörpern	38
3.2.3	Bildgebende Verfahren.....	39
3.2.4	Permeation- und Dichtigkeitsmessung	41
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Ausgangswerkstoff	47
4.2	Herstellung asymmetrischer Membranen	48
4.2.1	Sequentieller Folienguss	48
4.2.2	Funktionalisierung der Oberflächen.....	50
4.2.3	Zusammenfassung.....	52
4.3	Modellierung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran.....	52
4.3.1	Modellentwicklung für Membran, Träger und Gasphase.....	53
4.3.2	Ermittlung von charakteristischen Probenkennwerten	56
4.3.3	Beschreibung des Oberflächenaustauschs	58
4.3.4	Implementierung im CFD-Modell	65
4.3.5	Zusammenfassung.....	67
4.4	Herstellung symmetrischer Mehrschichtverbunde	68
4.4.1	Grundlegende Herstellung mittels Lamination	68
4.4.2	Herstellung und Analyse großflächiger Verbunde.....	70
4.4.3	Zusammenfassung.....	78
4.5	Randabdichtung von Multischicht-Verbunden.....	78
4.5.1	Voruntersuchung.....	79
4.5.2	Vollkeramische Randabdichtung mittels Restschwindung des Verbunds	80
4.5.3	Randabdichtung mittels reaktiver Komponente	82
4.5.4	Vollkeramische Randabdichtung mittels hochbeladener BSCF-Schicht	89
4.5.5	Zusammenfassung.....	94
4.6	Rohranbindung.....	95
4.6.1	Anbindung mittels Doping-supported diffusive reaction sintering.....	95
4.6.2	Anbindung mittels Reactive Air Brazing.....	99
4.6.3	Silberbasierte Anbindung	101
4.6.4	Vollkeramische Anbindung.....	103
4.6.5	Zusammenfassung.....	106

4.7	Sauerstoffpermeation des vollständigen Moduls	107
4.7.1	Messaufbau	107
4.7.2	Messergebnis und Auswertung	108
4.7.3	Nachuntersuchung der Proben.....	115
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
6	Literaturverzeichnis	122
7	Anhang.....	129

Formelzeichen und Abkürzungen

A	m^2	Fläche
B_0	m^2	Permeabilitätskoeffizient
c	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration
e'		freies Elektron
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
E_p	Pa·s	einachsige Viskosität
F	$ml \cdot min^{-1}$	Volumenstrom
h'		Elektronenloch
j	$ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$	Fluss / Permeation
k_s	$m \cdot s^{-1}$	Oberflächenaustauschkoeffizient
L	m	Membrandicke
l	m	Länge
M	$g \cdot mol^{-1}$	Molmasse
\dot{N}	$mol \cdot s^{-1}$	Molenstrom
O_0^x		Sauerstoffion auf Sauerstoffgitterplatz
P	$ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1} \cdot Pa^{-1}$	Permeanz
p	Pa	Druck
Q	$Pa \cdot m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Leckrate
r	m	Radius
t	s / -	Zeit / Goldschmidt-Faktor
T	K	Temperatur
V	m^3	Volumen
V_0''		Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter
v	$m \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeit
x	- / m	Stoffmengenanteil / Ortskoordinate
Z		Ladungszahl der Defekte

Griechische Buchstaben

α	K^{-1}	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β		Oberflächenkorrekturfaktor
δ		Sauerstoffunterstöchiometrie
ε	%	Porosität
$\dot{\varepsilon}$	s^{-1}	Kriechrate
ϕ	$J \cdot C^{-1}$	elektrisches Potenzial
η	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität
λ	m / -	mittlere freie Weglänge / Stöchiometriefaktor
μ	$J \cdot mol^{-1}$	chemisches Potenzial
ν_p		viskose Poissonzahl
σ	$S \cdot m^{-1} / Pa$	Leitfähigkeit / mechanische Spannung
τ		Tortuosität

Konstanten

F	$C \cdot mol^{-1}$	Faraday-Konstante ($F=96485,3364 C \cdot mol^{-1}$)
k_B	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmann-Konstante ($1,3806488 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante ($N_A=6,0221429 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($R=8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Abkürzungen

BFM	Binary-Friction-Modell
BSCF	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
CCS	Carbon Capture and Storage
CFD	Computational Fluid Dynamics
DBE	Dibasic-Esther
DDR	Doping-supported diffusive reaction sintering
DGM	Dusty-Gas-Modell
EC	Ethylcellulose
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
ITM	Ion Transport Membrane
KIT-IMVT	Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Mikroverfahrenstechnik
m%	Massen-Prozent
MIEC	Mixed Ionic-Electronic Conductor
OTM	Oxygen Transport Membrane
PSA	Pressure Swing Adsorption
RAB	Reactive Air Brazing
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	Rakelhöhe
SGP	Single Gas Permeation
UDF	User Defined Function
WG	Wagner-Gleichung
XCT	X-Ray Computed Tomography

1 Einleitung und Zielsetzung

Das stetig ansteigende Bevölkerungswachstum sowie eine fortwährende Industrialisierung von Entwicklungs- und Schwellenländern führen zwangsläufig zu einem rapide zunehmenden weltweiten Energieverbrauch. Selbst konservative Abschätzungen gehen hierbei von einem Anstieg um mindestens 35% zwischen 2010 und 2035 aus [Inte12]. Da gegenwärtig wie zukünftig der Großteil dieses Bedarfs mittels fossiler Energieträger abgedeckt werden wird, steigt ebenfalls der erwartete CO₂-Ausstoß um 23% und stellt hiermit die Hauptquelle für Treibhausgasemissionen dar. Der in diesem Zusammenhang prognostizierte Temperaturanstieg von 3 bis 5°C führt unweigerlich zu nachhaltigen ökologischen und hiermit verbundenen ökonomischen und geopolitischen Problemen. Aus diesem Grunde ist die Reduktion von Treibhausgasemissionen eines der Hauptziele gegenwärtiger Politik und Forschung. Neben der fortschreitenden Nutzung klimaneutraler Energiequellen ist vor allem die effizientere Gestaltung energieintensiver Industrieprozesse im Fokus, da sich Einsparungen im Verbrauch aufgrund von Umwandlungsverlusten fast dreifach auf die Erzeugung auswirken.

Neben anderen Industrieprozessen ist die Sauerstoffbereitstellung zuletzt mehr in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Hierbei ist reiner Sauerstoff nicht nur für großtechnische Anwendung in der Stahl- und Chemieindustrie unverzichtbar, erhebliche Mengen werden ebenso für alternative Kraftwerksverfahren zur effizienten CO₂-Rückhaltung (CCS) benötigt. Bisher stellt die energieintensive kryogene Luftzerlegung (Linde-Verfahren) die einzige großtechnisch genutzte Möglichkeit dar, derartige Mengen an Sauerstoff bereitzustellen. In diesem Zusammenhang bietet die Nutzung skalierbarer Membranverfahren zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft eine vielversprechende Alternative.

Besonders funktionelle Keramiken mit elektronischer und ionischer Leitfähigkeit, sog. Mischleiter, sind hierbei von wachsendem Interesse. Gasdichte Membranen leiten in diesem Fall bei hohen Temperaturen und einem Partialdruckgefälle über der Membran Sauerstoffionen durch das Kristallgitter, wodurch eine hohe Selektivität erreicht wird und so hochreiner Sauerstoff abgetrennt werden kann. In diesem Zusammenhang werden meist Perowskite, vor allem das intensiv untersuchte Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-σ} (BSCF) als Membranmaterial benutzt, welches die bisher höchste Sauerstoffpermeation aufzeigt [Baum11]. Um dieses Potential ausschöpfen zu können, ist jedoch eine Anpassung des Prozesses sowie des Membranaufbaus notwendig. So werden hohe Permeationsraten nur bei sehr geringer Membranschichtdicke erreicht, was wiederum eine gasdurchlässige Trägerstruktur zur mechanischen Stabilisierung erfordert. Neben dem Feststofftransport durch die Membran treten zusätzliche, potentiell limitierende Transportmechanismen auf, wie Oberflächenreaktionen und der Transport durch Träger und Gasphase. Ebenso führt die Auswahl des allgemeinen Membrandesigns (tubular / planar) und die Skalierung der nötigen Membranfläche zu weiteren herstellungsbedingten Herausforderungen wie Abdichtung und Fügung einzelner keramischer Komponenten. Zuletzt ist auch die Betriebsart von Interesse, welche festlegt, in welcher Weise der permeierte Sauerstoff abtransportiert wird. Bei der Entwicklung eines potentiellen Membransystems müssen somit neben industriellen Fertigungsmöglichkeiten eine Vielzahl

komplexer Werkstoff- und Prozessfragen berücksichtigt werden, um einen optimalen Sauerstofftransport zu erreichen.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Membranmodul zur Sauerstoffabtrennung im Labormaßstab zu entwickeln. Hierbei wird ein planares Design bestehend aus Membran- und Trägerschichten angestrebt. Neben der Herstellung von Multischichtverbunden werden geeignete Verfahren zur Abdichtung einzelner Membranverbunde und zur Fügung mit keramischen Rohren untersucht. Die entsprechenden Proben werden hinsichtlich Mikrostruktur und Leckage charakterisiert. Die Messung der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit verschiedener Parameter und der Vergleich mit Messungen einfacher Membrantabletten sollen das gewählte Design bestätigen und ermöglichen, das Leistungspotential einzuschätzen.

Durch gezielte Permeationsmessungen an geträgerten Membranen werden die entsprechenden Mechanismen des Sauerstofftransports untersucht. In diesem Zusammenhang wird ein Modell für den vollständigen Transport durch eine geträgerte Membranschicht vorgestellt. Gewonnene Erkenntnisse sollen zukünftig eine gezielte Optimierung einzelner Bestandteile des vorgestellten Modulaufbaus ermöglichen.

2 Grundlagen

2.1 Sauerstofferzeugung

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die aktuellen Einsatzgebiete sowie die gegenwärtig gängigen Verfahren zu Erzeugung von Sauerstoff gegeben werden.

2.1.1 Einsatzgebiete

In der Industrie ist Sauerstoff für eine Vielzahl von Prozessen in Bereichen von Medizin bis zur Luft- und Raumfahrt ein unverzichtbarer Bestandteil. Ca. 50% der weltweiten Sauerstoffproduktion (insgesamt 100 Mio. t) werden in der Stahlindustrie z.B. zum „Frischen“ benutzt [Emsl11]. Hierbei wird über eine Lanze Sauerstoff in das flüssige Roheisen eingblasen und so werden Verunreinigungen und Begleitelemente (Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff usw.) verbrannt. Zusätzlich werden durch die Mischung diverser Brenngase mit Sauerstoff ausreichend heiße und stabile Flammen erzeugt, welche das Schmelzen, Schweißen und Löten von Hartmetallen sowie die Formgebung von Glas ermöglichen. Ca. 25% des Sauerstoffs wird in der Chemieindustrie zur Herstellung von Ethylenoxid genutzt, ebenso wie zur Oxidation zahlreicher weiterer Grundstoffe für wichtige Prozesse (Acetylen, Chlor, Vinylacetat). Aus diesem Grund zählt Sauerstoff seit Jahrzehnten neben Stickstoff zu einem der meist produzierten Chemiegüter [Worr00].

Hinzu kommt die Anwendung in fortschrittlichen Kraftwerksprozessen, besonders in Verbindung mit CCS. Neben der Abtrennung des CO₂ aus dem kalten Rauchgas beim klassischen Verbrennungsprozess (Post-Combustion) sind beide hierzu alternativen CCS-Kraftwerksprozesse besonders sauerstoffintensiv. Beim **Pre-Combustion-Prozess** wird das CO₂ vor der eigentlichen Verbrennung abgetrennt. Hierzu wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff unterstöchiometrisch partiell oxidiert. Das resultierende Synthesegas besteht hauptsächlich aus H₂ und CO. Anschließend reagiert das CO mittels einer Wassergas-Shift-Reaktion unter Zugabe von Wasserdampf exotherm zu CO₂ und zusätzlichem H₂. Das Kohlendioxid wird abgetrennt und gespeichert, während der Wasserstoff in einer modifizierten Gasturbine zur Stromerzeugung verbrannt wird.

Das Ziel des **Oxyfuel-Prozesses** ist es, einen möglichst reinen CO₂-Abgasstrom zu erhalten und so die direkte Rückhaltung ohne aufwendige Gastrennung zu ermöglichen. Hierzu wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff anstatt Luft verbrannt, wodurch lediglich Wasserdampf als zweiter Hauptbestandteil im Rauchgas auftritt. Dies führt zu einem erhöhten Verbrennungstemperaturen, welche eine Rezirkulation von kühlendem Rauchgas erfordern. Zum anderen können in Abhängigkeit der Sauerstoffreinheit und etwaiger Leckagen CO₂-Konzentrationen von 90% erreicht werden. Ein exemplarisches Kraftwerk mit einer thermischen Leistung von 1200 MW würde so ca. 8500 t/d an Sauerstoff benötigen [Stol11].

Zusammenfassend besteht somit durch diverse Anwendungen ein signifikanter Bedarf an Sauerstoff. Hierbei variiert sowohl die benötigte Menge als auch die Reinheit zwischen den einzelnen Prozessen, was wirtschaftliche und skalierbare Systeme zur Sauerstoffbereitstellung erfordert.

2.1.2 Verfahren zur Sauerstoffbereitstellung

Das industriell am meisten verbreitete und bereits seit Jahrzehnten genutzte Verfahren für die großtechnische Bereitstellung von Sauerstoff ist die **kryogene Luftzerlegung** (Linde-Verfahren, bis zu 10000 t/d [Hash11]). Umgebungsluft wird auf ca. 6 bar verdichtet, das hierbei erwärmte Gasgemisch wird gereinigt und mittels Wärmeaustausch mit bereits abgekühlten Gasen auf ca. -180°C abgekühlt. Beim anschließenden Entspannen sinkt die Temperatur aufgrund des Joule-Thomson-Effekts weiter ab, was zur Verflüssigung führt. Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte von Stickstoff (-196°C) und Sauerstoff (-183°C) können so die einzelnen Gase rektifiziert werden. Hierbei ist der signifikante Energieaufwand besonders bei der Verdichtung der Gase unvorteilhaft (ca. $0,3 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3\text{O}_2$ [Kons09]). Zusätzlich ist für eine hohe Reinheit des Sauerstoffes eine mehrfache Rektifikation notwendig. Diese Einschränkungen führen z.B. dazu, dass der elektrische Wirkungsgrad eines Oxyfuel-Kraftwerks mit kryogener Luftzerlegung um ca. 10%-Punkte sinkt [Czyp10].

Eine Alternative bietet das Verfahren der **Druckwechsel-Adsorption** (PSA-Pressure Swing Adsorption). Hierbei wird Luft unter Druck über ein Adsorber-Partikelbett (meist Zeolite) geleitet, welches N_2 adsorbiert, so dass die Sauerstoffkonzentration im Gas ansteigt. Durch Absenken des Drucks kann der Stickstoff wieder desorbiert, abtransportiert und der Adsorber regeneriert werden. Aufgrund dieser wechselnden Betriebszustände wird dieses Verfahren im Vergleich zur kryogenen Luftzerlegung eher für mittlere bis kleine Sauerstoffmengen benutzt (20 - 100 t/d [Hash11]). Durch das zusätzliche Verschalten mehrerer Adsorbergefäße kann eine quasi kontinuierliche Gasproduktion erreicht werden. Eine übermäßige Aufnahmeleistung des Adsorbers ist jedoch meist nicht sinnvoll, da dies mehr Energie bei der Regeneration erfordert, weshalb auch hier je nach gewünschtem Reinheitsgrad des Prozessgases mehrere Durchläufe nötig sind.

Verschiedene **Membranverfahren** werden seit Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts für eine Vielzahl von industriellen Prozessen eingesetzt. Hierbei basieren die bisher am meisten kommerziell genutzten Prozesse auf Polymermembranen. Seit Mitte der 80er Jahre werden dichte, sauerstoffpermeable keramische Membranen untersucht, welche unter geeigneten Bedingungen Sauerstoff mit wenig Energieaufwand und einer Reinheit von theoretisch 100% aus der Umgebungsluft abtrennen können. In Zusammenhang mit fortschrittlichen Kraftwerksprozessen (Oxyfuel, IGCC) gelten diese Membranen als Schlüsseltechnologie, da hierdurch von einer weitaus geringeren Wirkungsgradabsenkung (5%-Punkte [Czyp10]) ausgegangen wird. Im Bereich der reinen Sauerstofferzeugung erreichen erste Pilotanlagen der Fa. Air Products (USA) Absatzmengen von 5 t O_2 pro Tag [Caro09], wobei eine großflächige kommerzielle Nutzung innerhalb der nächsten 10 Jahre realistisch erscheint.

Die Anforderungen ähneln hierbei den klassischen Membranverfahren: Hoher Massentransfer, hohe Selektivität, hohe mechanische Stabilität sowie Degradationsbeständigkeit unter Einsatzbedingungen. Derartige Verfahren arbeiten bei Temperaturen zwischen $700 - 1000^{\circ}\text{C}$ und basieren auf mischleitenden Materialien, um Sauerstoff aufgrund eines Partialdruckgefälles von übrigen Gasen abzutrennen. Allgemein wird die Membran auf der Zufuhr-Seite (Feed-Seite) mit einem sauerstoffreichen Feed-Gas (z.B. Luft) angeströmt. Aufgrund eines

Partialdruckgefälles hin zur sauerstoffarmen Produkt-Seite (Permeat-Seite) findet ein Transport durch die Membran statt. Der permeierte Sauerstoff muss auf der Produktseite abtransportiert werden, um ein konstantes Partialdruckgefälle zu gewährleisten. In Bezug auf den Abtransport werden 3-End und 4-End Betriebszustand unterschieden (Abb. 2-1). Beim 4-End Betrieb wird das Permeat mittels sauerstoffarmem Sweep-Gas abtransportiert, wofür auch rezykliertes Rauchgas verwendet werden kann. Der Vorteil ist ein geringerer Energiebedarf als beim 3-End Verfahren, da keine zusätzlichen Leistungskomponenten erforderlich sind und die Wärmebereitstellung über das Rauchgas erfolgen kann. Nachteilig ist der Kontakt der Membran mit Rauchgaskomponenten, da die meisten Materialien mit hohen O_2 -Permeationsraten (z.B. Perowskite) keine Stabilität gegenüber CO_2 und SO_x aufweisen [Suna08]. Beim 3-End Betrieb wird der Sauerstoff auf der Produktseite mittels Unterdruck (100 - 500 mbar) abgezogen und dem rezyklierten Rauchgas wieder zugeführt. Da hier kein direkter Kontakt der Membran mit dem Rauchgas erfolgt, treten keinerlei Stabilitätsprobleme auf. Allerdings besteht ein höherer Energieaufwand, um den nötigen Unterdruck zu erzeugen und da die gesamte Wärmebereitstellung über den Feed-Gasstrom erfolgen muss.

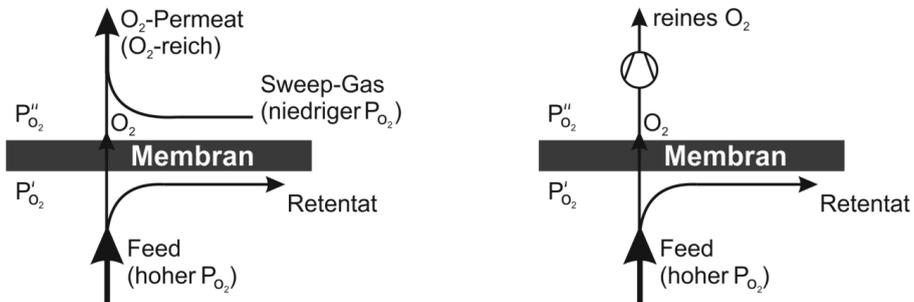


Abb. 2-1: Betriebsart der Sauerstoffabtrennung mittels Membranen. 4-End Betrieb (links) und 3-End Betrieb (rechts).

Neben der Betriebsart haben sowohl die Optimierung der Einzelkomponenten (vgl. 2.2) sowie das Design des eigentlichen Membranmoduls (vgl. 2.3) einen signifikanten Einfluss auf die Sauerstoffbereitstellung des Systems. Weitere Anwendungen keramischer Membranen beinhalten z.B. Gasifikation von Kohle und Methan in Kraftwerksprozessen (IGCC), Herstellung petrochemischer Produkte [Suna08] sowie gas-to-liquid-Prozesse, bei welchen Erdgas zu flüssigen Kohlenwasserstoffen konvertiert wird [Mill14].

2.2 Sauerstofftransport durch keramische Membranen

Die hohe Selektivität oxidkeramischer Werkstoffe zur Sauerstoffabtrennung beruht auf der Tatsache, dass es sich um gasdichte Membranen handelt. Sauerstoffionen werden durch das Kristallgitter transportiert, wogegen andere Gasspezies zurückgehalten werden. Der Transport durch die Membran ist abhängig vom jeweiligen Design und setzt sich hierbei aus verschiedenen Teilschritten zusammen, welche wiederum auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen. Abb. 2-2 zeigt schematisch die einzelnen Transportschritte für eine dünne Membran mit Trägerschicht.

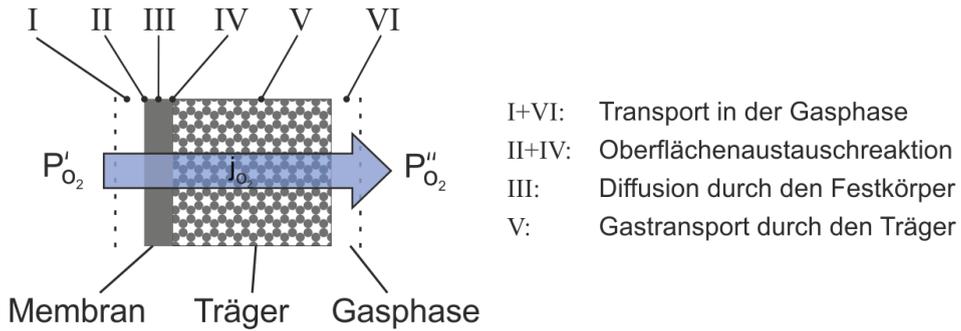


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Teilschritte des Sauerstofftransports durch eine dichte, geträgerte, mischleitende Membran (angelehnt an [Schu12]).

Hierbei setzt sich der Transport durch die Membranschicht aus Oberflächenreaktionen beim Sauerstoffein- und ausbau (II & IV) sowie Transport durch das Kristallgitter (III) zusammen. Hinzu kommen An- und Abtransport durch die Gasphase (I & VI) sowie der Gastransport durch die Trägerschicht (V). Jeder einzelne dieser Teilschritte kann sich limitierend auf den Sauerstoffumsatz auswirken, weshalb im Folgenden eine detailliertere Betrachtung der einzelnen Mechanismen erfolgt.

2.2.1 Sauerstofftransport durch einen Mischleiter

Der grundlegende Stofftransport einer mischleitenden Oxidkeramik ist schematisch in Abb. 2-3 dargestellt. Mischleitung bezeichnet hierbei die Eigenschaft, sowohl Elektronen als auch Ionen durch das Kristallgitter zu leiten. Sauerstoffionen werden auf der Seite des hohen Partialdruckes p'_O_2 in die Leerstellen des Kristallgitters eingebaut (Reduktion), durch die Membran transportiert und auf der Seite des niedrigen Partialdruckes p''_O_2 wieder ausgebaut.

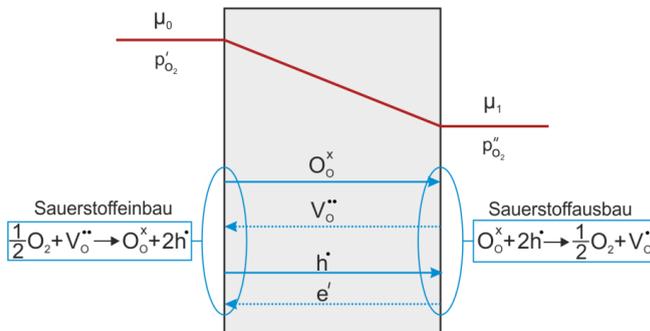


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des Sauerstofftransports durch einen Mischleiter [Schu12].

Unter Vernachlässigung der Oberflächenaustauschreaktion kann der Übergang des Sauerstoffmoleküls in das Kristallgitter mittels Kröger-Vink-Notation gemäß Gleichung (2.1) dargestellt werden.



Ein halbes Sauerstoffmolekül benötigt somit zum Einbau auf einen Sauerstoffplatz O_O^x und Transport durch das Kristallgitter eine zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle $V_O^{..}$ sowie zwei freie, negativ geladene Elektronen e' . Hierbei stehen die elektronischen Ladungsträger, d.h. positiv geladene Elektronenlöcher h' und freie negativ geladenen Elektronen e' im Gleichgewicht [Bouw96]. Zur Wahrung der Elektroneutralität werden Elektronen gleichzeitig mit den Sauerstoffionen in entgegengesetzte Richtung transportiert, was einen externen Stromkreis zum Ladungsausgleich erübrigt. Die Triebkraft des Transportes ist das chemische Potential μ_{O_2} , welches von der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Material abhängt und somit mit dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} korreliert. Im Falle, dass die interne Defektchemie durch den Transport von Ladungen durch das Gitter nicht beeinflusst wird, sind die Potentialgradienten der einzelnen Ladungen gleich dem chemischen Potential des gasförmigen Sauerstoffs μ_{O_2} . Im Gleichgewicht gilt dann:

$$\frac{1}{2}\nabla\mu_{O_2} + \nabla\mu_{V_O^{..}} + 2\nabla\mu_{e'} = \nabla\mu_{e'} + \nabla\mu_{h'} = 0 \quad (2.2)$$

Für einen einzelnen Ladungsträger k ($k = e'$ bzw. O_O^x) kann der Fluss j_k mit der Leitfähigkeit σ_k , der Ladung z_k , der Faradaykonstante F , sowie den chemischen μ_k und elektrischen Potentialen ϕ_k wie folgt beschrieben werden:

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

Im stationären Zustand wird eine Polarisation verhindert, sodass die Flüsse der ionischen und elektronischen Defekte über die Ladungsbilanz ausgedrückt werden können.

$$2j_{V_O^{..}} = j_{e'} - j_{h'} \quad (2.4)$$

Durch Kombination von Gleichungen (2.2) - (2.4) und unter Benutzung des Zusammenhangs $j_{O_2} = -\frac{1}{2} \cdot j_{O^{2-}}$ ergibt sich der Sauerstoffpermeationsfluss zu [Bouw96]:

$$j_{O_2} = -\frac{1}{16 F^2} \cdot \left(\frac{(\sigma_{e'} + \sigma_{h'}) \cdot \sigma_{V^{..}}}{\sigma_{e'} + \sigma_{h'} + \sigma_{V^{..}}} \right) \nabla\mu_{O_2} \quad (2.5)$$

Des Weiteren ergibt sich die elektronische Leitfähigkeit sowie die ionische Leitfähigkeit zu $\sigma_{el} = \sigma_{e'} + \sigma_{h'}$ bzw. $\sigma_{ion} = \sigma_{V^{..}}$. Durch Integration über die Membrandicke L und durch Verwendung der Beziehung $\nabla\mu_{O_2} = RT \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x}$ mit p_{O_2} Sauerstoffpartialdruck, R allgemeine Gaskonstante und x Ortskoordinate ergibt sich die Wagner-Gleichung zur Beschreibung des Sauerstofftransports durch einen Mischleiter (2.6).

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16 F^2 L} \cdot \int_{\ln p_{O_2}'}^{\ln p_{O_2}''} \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} d \ln p_{O_2} \quad (2.6)$$

Da für Perowskite wie z.B. BSCF die elektronische die ionische Leitfähigkeit um einige Größenordnung dominiert ($\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$), und unter der Annahme, dass $\sigma_{ion} \neq f(p_{O_2})$ kann Gleichung (2.6) unter Betrachtung dieses spezifischen Materialsystems und dessen Defektchemie weiter vereinfacht werden:

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16 F^2 L} \cdot \sigma_{ion} \cdot \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (2.7)$$

Hieraus sind die einzelnen Einflussfaktoren auf die Sauerstoffpermeation eines Mischleiters zu erkennen. Zur Maximierung der Permeationsrate führen demnach:

- eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion}
- eine Steigerung der Temperatur T
- eine Steigerung des Sauerstoffpartialdruckgefälles p''_{O_2}/p'_{O_2}
- eine Verringerung der Membrandicke L

Geht man von einer niedrigen Defektkonzentration mit zufälliger Verteilung aus und davon, dass alle Sauerstoffleerstellen am Transport teilnehmen, so ist die **ionische Leitfähigkeit** σ_{ion} von der Defektanzahl und Defektmobilität abhängig und somit ein reiner Materialparameter. Diese Abhängigkeit zeigt die Nernst-Einstein Beziehung [Bouw96]:

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2[V_{O^{\cdot-}}]D_V}{RTV_m} \quad (2.8)$$

mit Leerstellendiffusionskoeffizient D_V und molarem Volumen der Einheitszelle V_m . **Temperatur** T und **Sauerstoffpartialdruckgefälle** p''_{O_2}/p'_{O_2} sind Prozessparameter und werden durch die jeweilige Anwendung der Membran bestimmt. Bei der **Membrandicke** L handelt es sich um eine Geometriegröße der Membran. Theoretisch muss es nach (2.7) somit möglich sein, durch Minimierung der Membrandicke die Sauerstoffpermeation unendlich zu steigern. Der erwartete Zusammenhang $j_{O_2} \sim 1/L$ ist allerdings für dünne Membranschichten nicht mehr gültig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei sehr dicken Membranen hauptsächlich die Festkörperdiffusion limitierend ist. Reduziert man die Dicke der Membranen, gewinnen allerdings zusätzliche Mechanismen wie z.B. Oberflächenreaktionen an Einfluss, was in der Wagner-Gleichung (2.7) nicht berücksichtigt wird.

2.2.2 Oberflächenaustausch

Der Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter beinhaltet verschiedene Reaktionsschritte, wovon wiederum jeder einzelne limitierend für den Gesamtaustausch sein kann. Die einzelnen Abläufe ähneln hierbei denen einer katalytisch wirkenden Oberfläche (Abb. 2-4).

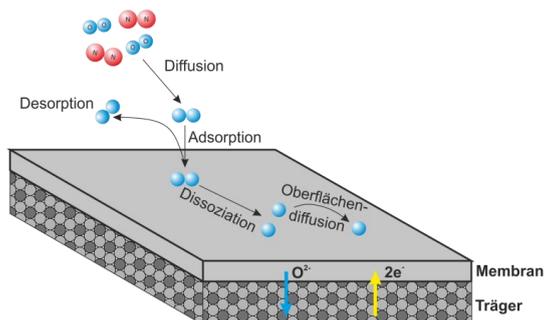


Abb. 2-4: Oberflächenaustauschreaktionen (in Anlehnung an [Keil99]).

In Bezug auf Oberflächenreaktionen an der Hochpartialdruckseite geht man von folgenden Teilschritten aus:

1. Diffusion von O_2 -Molekülen aus der Gasphase an die Membranoberfläche,
2. physikalische Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche,
3. Dissoziation des molekularen Sauerstoffs sowie Elektronentransfer (Ionisation) und Oberflächendiffusion von Zwischenspezies sowie
4. Einbau der Sauerstoffionen in das Kristallgitter der Oberflächenschicht [Gell92].

An der Niederpartialdruckseite läuft die Reoxidation in gleicher Weise nur in umgekehrter Reihenfolge ab. Bezieht man diese Oberflächenreaktionen in den Sauerstofftransport mit ein, betrachtet man neben der Festkörperzone (Bulk) zusätzlich zwei Grenzflächen für den Gas-Oberflächenaustausch (Abb. 2-5).

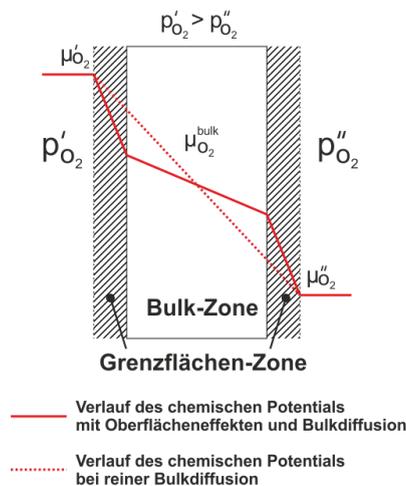


Abb. 2-5: Verlauf des chemischen Potentials / Partialdruckgefälle aufgrund von Oberflächeneffekten und Festkörperdiffusion [Bouw96].

Die Gesamtriebkraft ist über die gesamte Membran verteilt, sodass der jeweils limitierende Mechanismus den größten Anteil einnimmt [Gell97]:

$$\Delta\mu_{O_2}^{total} = \Delta\mu'_{O_2} + \Delta\mu_{O_2}^{bulk} + \Delta\mu''_{O_2} \quad (2.9)$$

Der Sauerstofffluss durch die Gas-Festkörper-Grenzfläche kann im Gleichgewicht nach Onsager beschrieben werden [Onsa31]:

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

$\Delta\mu_{O_2}^{int}$ ist die Differenz des chemischen Potentials über die Grenzfläche und j_{ex}^o beschreibt die Austauschrate bei Gleichgewichtsbedingung. j_{ex}^o kann über Isotopenaustauschmessungen mittels Oberflächenaustauschkoeffizienten k_s und der Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoffanionen c_o bestimmt werden:

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

Bei ausreichender Dicke der Membran spielt der Oberflächentransport nur eine untergeordnete Rolle, hier ist die Festkörperdiffusion limitierend. Bei weiterer Reduzierung der Membrandicke wirkt jedoch der Oberflächenaustausch beschränkend. Bouwmeester et al. führten für kleine Partialdruckdifferenzen die charakteristische Dicke L_c ein, bei welcher der Fluss gleichermaßen durch beide Transportvorgänge limitiert ist [Bouw96]:

$$L_c = \frac{RT}{16 F^2} \cdot \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \cdot \frac{1}{j_{ex}^o} \quad (2.12)$$

Durch Gleichsetzen des Gas-Festkörper-Transports (2.10) mit der Festkörperdiffusion (2.6) und Einbeziehen der charakteristischen Dicke (2.12) gilt für den gesamten Sauerstofffluss durch die Membran:

$$j_{O_2} = - \frac{1}{1 + \left(\frac{2L_c}{L}\right)} \cdot \frac{RT}{16 F^2} \cdot \frac{\Delta\mu_{O_2}^{total}}{L} \quad (2.13)$$

Hierbei impliziert $2L_c$ die gleiche Austauschrate auf beiden Seiten der Membran. Im Falle von Materialien mit dominierender elektronischer Leitfähigkeit ($\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$, z.B. Perowskite) kann L_c unter Nutzung der Nernst-Einstein-Beziehung wie folgt dargestellt werden:

$$L_c = \frac{D_s}{k_s} \quad (2.14)$$

mit Oberflächenaustauschkoeffizient k_s und Selbstdiffusionskoeffizient der Sauerstoffionen im Gitter D_s . Da beide Größen von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängen, ist auch L_c keine intrinsische Materialeigenschaft, sondern durch diese Prozessparameter bestimmt. Dies verdeutlicht die Voraussetzung kleiner Partialdruckdifferenzen für die Annahme eines einzelnen Wertes für L_c , da aus einer größeren Abweichung der Partialdrücke für beide Seiten der Membran folglich unterschiedliche L_c - Werte resultieren würden. Aufgrund diverser experimenteller Methoden zur Bestimmung von D_s und k_s sind für viele Materialien verschiedene Werte für L_c in der Literatur zu finden. Für das in dieser Arbeit verwendete Perowskit *BSCF* gelten bei 900°C Werte zwischen 20 μm [Enge12] und 100 μm [Nied12] als realistisch. Diese wurden mittels Multi-Parameter-Regression von Permeationsmessungen ($L = 0,3 - 2 \text{ mm}$; $T = 700 - 900^\circ\text{C}$; $\dot{V}_{feed} = 50 - 100 \text{ Nml/min}$; $\dot{V}_{sweep} = 50 - 300 \text{ Nml/min}$; $x_{O_2,feed} = 5 - 100\%$; $p = 1 \text{ bar}$) bzw. mittels Leitfähigkeitsmessungen ($T = 900^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5} - 10^{-1} \text{ bar}$) bestimmt.

Bei großer Membrandicke ($L \gg L_c$) entfällt das L_c in (2.13) und der Transport wird nach der reinen Wagner-Gleichung für Festkörperdiffusion (2.6) beschrieben. Für den Fall sehr dünner Membranen ($L \ll L_c$) verbleibt nur $2L_c$ im Nenner, sodass keine weitere Steigerung der Sauerstoffpermeation durch eine weitere Verringerung der Membrandicke erzielt werden kann. Hier ist der Transport durch die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktionen begrenzt. Bei einer unendlich dünnen Membran stellt sich somit eine maximale endliche Sauerstoffpermeation ein (Abb. 2-6).

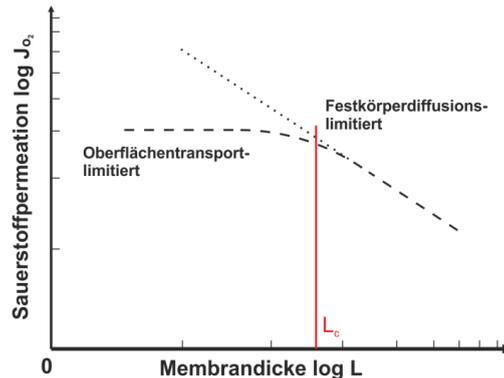


Abb. 2-6: Einfluss der Membrandicke L auf die Sauerstoffpermeation unter Annahme von Festkörperdiffusion und Berücksichtigung von Oberflächeneffekten (nach [Thor92]).

Für eine weitere Steigerung der Permeationsrate muss demnach der Oberflächenaustauschkoeffizient k_s erhöht werden, wofür es prinzipiell zwei Möglichkeiten gibt.

Zum einen kann die Membranoberfläche durch Aufrauen [Kusa06] oder das Aufbringen einer porösen Deckschicht erhöht werden. In diesem Zusammenhang wurde bereits von signifikanten Steigerungen der Sauerstoffpermeation berichtet [Bouw96, Baum11]. Problematisch ist hierbei der Kompromiss zwischen Oberflächenvergrößerung und Inhibition des Transports durch größere Diffusionswege zur Membranoberfläche. Allgemein wird versucht, dies durch Schichten mit sehr großer Porosität zu lösen, wodurch allerdings das Versintern bei hohen Temperaturen begünstigt wird und was somit wiederum zu Lasten der thermischen Stabilität geht.

Die zweite Möglichkeit basiert auf der Nutzung von Katalysatoren, welche die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktionen herabsetzen und so den Sauerstofftransport beschleunigen. Der erfolgreiche Einsatz von Edelmetallen (Silber, Platin, Palladium etc.) ist auch hier bereits in der Literatur beschrieben [Jian11, Leo09]. Im Fall von geträgerten Membranen kann hierbei sowohl eine dünne, nichtdeckende Schicht auf die freie Membranoberfläche aufgetragen, als auch der poröse Träger auf der anderen Seite der Membran mittels eines Katalysators infiltriert werden. Wichtig ist auch hier die thermische Stabilität des Katalysatormaterials bei der Betriebstemperatur der Membran (meist 800 - 900°C).

2.2.3 Sauerstofftransport durch poröses Trägermaterial

Eine Minimierung der Membrandicke zur Erhöhung der Permeationsrate (vgl. 2.2.1) erfordert zwangsläufig die mechanische Stabilisierung durch einen porösen Träger. In diesem Zusammenhang ist vor allem eine hohe Gaspermeabilität des Substrats von Bedeutung, um einen ausreichenden Gastransport von und zur Membranoberfläche zu gewährleisten.

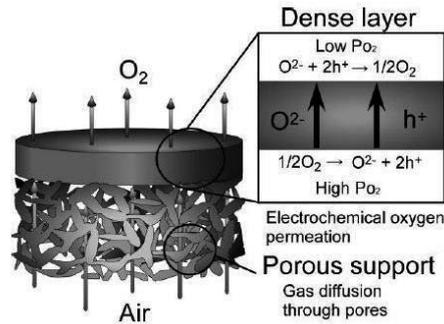


Abb. 2-7: Schematische Darstellung eines asymmetrischen Membranverbundes, bestehend aus dichter Membranschicht mit porösem Support (feedseitig) [Wate10].

Besonders bei Materialien wie BSCF mit hohen Permeationsraten kann es hierbei zu einer Verarmung oder Akkumulation von Sauerstoff im Träger nahe der Membranoberfläche kommen. Dies führt zu einem geringeren Partialdruckgefälle, folglich zu einer geringeren chemischen Triebkraft, was wiederum die Sauerstoffpermeation durch die Membran verringert. Allgemein wird dieses Phänomen als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Im Falle des Trägers auf der Feed-Seite bzw. beim Betrieb mit Sweep-Gas können sich bei unzureichender Permeabilität zusätzliche Gaskomponenten (z.B. N_2) im Porennetzwerk anreichern und einen weiteren Gasaustausch erschweren.

Allgemein verläuft der Transport einer Einzelgaskomponente durch ein Porennetzwerk in Abhängigkeit der Rahmenbedingungen aufgrund verschiedener Transportmechanismen [Keil99]:

- Knudsen-Diffusion
- Molekulare Diffusion
- Konvektiver Strom
- Oberflächendiffusion

Hierbei können alle genannten Mechanismen kombiniert auftreten, was schematisch durch eine Parallelschaltung elektrischer Widerstände veranschaulicht werden kann (Abb. 2-8).

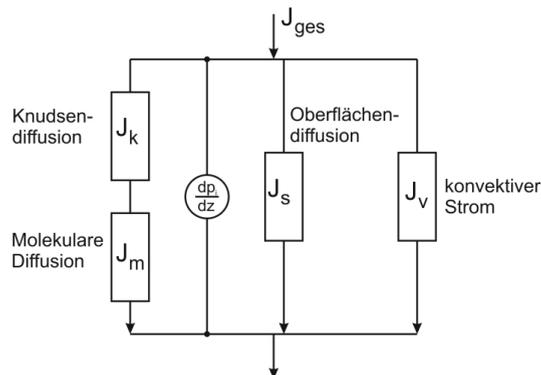


Abb. 2-8: Schematisches Schaltbild der Transportmechanismen in einem porösen Medium [Keil99].

Oberflächendiffusion tritt lediglich bei tiefen Temperaturen und / oder hohem Druck auf, wenn adsorbierte Moleküle einer Spezies entlang der Oberfläche diffundieren. Da dies nicht den in dieser Arbeit behandelten Bedingungen entspricht, wird auf diesen Mechanismus nicht weiter eingegangen.

Bei der Unterscheidung der übrigen Transportmechanismen ist das Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge λ sowie der charakteristischen Weglänge der Strömung (in diesem Fall der Porendurchmesser d_p), bekannt als Knudsen-Zahl, bezeichnend:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (2.15)$$

Im Fall von idealen Gasen beschreibt die freie Weglänge die Distanz, welche ein Gasmolekül zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen zurücklegt, und kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p} \quad (2.16)$$

mit Boltzmann-Konstante k_B , Druck p und Moleküldurchmesser d (unter Annahme von elastischen Kugeln). Anhand der Größe der Knudsen-Zahl können die drei Haupttransportmechanismen wie folgt unterschieden werden.

Gilt $Kn \ll 1$ dominieren intermolekulare Stöße. Besteht zusätzlich ein Gradient des Gesamtdrucks bzw. handelt es sich nur um eine Gaskomponente, liegt hauptsächlich **viskoser Stofftransport** vor. Der Stofffluss kann durch das Darcy-Gesetz ausgedrückt werden bzw. für zylindrische Poren und bei keiner Gasgeschwindigkeit an den Porenwänden in einer Form ähnlich dem Hagen-Poiseuille-Gesetz [Burg96]:

$$j_{O_2}^{vis} = -\frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{d_p^2}{32\eta} \cdot \frac{p}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right) \quad (2.17)$$

mit Porosität ε , Tortuosität τ und dynamischer Viskosität η .

Besteht kein zusätzlicher Druck- sondern nur ein Konzentrationsgradient, liegt reine **molekulare Diffusion** vor. Der Fluss kann durch die Stephan-Maxwell-Gleichungen bzw. im Fall eines binären Gasmisches durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden [Chan08]:

$$j_{O_2}^{dif} = \frac{\varepsilon \cdot D_{O_2,j}}{RT \cdot \tau \cdot L_{support}} \cdot (p'_{O_2,support} - p''_{O_2,support}) \quad (2.18)$$

mit binärem Diffusionskoeffizient $D_{O_2,j}$, Dicke des Trägers $L_{support}$ sowie des Sauerstoffpartialdrucks an der Träger-Membran-Grenze $p'_{O_2,support}$ und an der Träger-Gasraum-Grenze $p''_{O_2,support}$.

Ist $Kn > 1$, treten überwiegend Molekül-Wand-Stöße auf. Vereinfacht kann eine lange, dünne Kapillare angenommen werden, durch welche der Fluss mittels **Knudsen-Diffusion** für poröse Medien beschrieben wird [Burg96]:

$$j_{O_2}^{kn} = -D_{O_2,Kn} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right) \quad (2.19)$$

mit $D_{O_2,Kn} = \frac{1}{3} \cdot d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ und der molaren Masse M_{O_2} .

Im sog. Übergangsbereich ($0,01 < Kn < 1$) kommt es zur Überlagerung der beschriebenen Mechanismen. Hierbei besteht in sehr kleinen Poren keine Unterscheidung zwischen einem Fluss aufgrund eines Konzentrations- oder Druckgradienten, da der binäre Diffusionskoeffizient in den Knudsen-Diffusionskoeffizienten übergeht [Kast00].

Für die Beschreibung des vollständigen Gastransports durch ein poröses Medium werden in der Literatur hauptsächlich zwei Modelle diskutiert, das Dusty-Gas-Modell (DGM) und das Binary-Friction-Modell (BFM).

Das DGM wurde ab 1961 durch *Mason* und *Malinauskas* entwickelt [Maso83]. Der poröse Träger wird hierbei als „Staub-Moleküle“ angenommen, welche bewegungslos gleichmäßig im Raum verteilt sind und eine große Masse besitzen. Die Interaktion der Gas-Moleküle untereinander wird durch Stefan-Maxwell-Gleichungen ausgedrückt, die Wand-Interaktion durch Knudsen-Diffusion, der viskose Transport wird nachträglich additiv hinzugefügt (Darcy-Gleichung). Die einzelnen Transportmechanismen werden wie in Abb. 2-8 dargestellt parallel / seriell miteinander verschaltet. Für den Fluss einer Spezies einer Gasmischung in einem inerten Träger liefert das DGM [Burg96]:

$$\sum_{j=1, j \neq O_2}^n \frac{x_{O_2} \cdot j_j - x_j \cdot j_{O_2}}{p_{O_2} D_{O_2,j}^e} - \frac{j_{O_2}}{p \cdot D_{O_2,Kn}^e} = \frac{1}{RT} \frac{\partial x_{O_2}}{\partial z} + \frac{x_{O_2}}{pRT} \left(\frac{B_0 p}{\eta D_{O_2,Kn}^e} + 1 \right) \frac{\partial p}{\partial z} \quad (2.20)$$

mit $D_{O_2,j}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{O_2,j}$, $D_{O_2,Kn}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{O_2,Kn}$ und Permeabilitätskoeffizient B_0 .

Das BFM wurde maßgeblich durch *Kerkhof* entwickelt, welcher im DGM eine fehlerhafte Berücksichtigung des viskosen Flusses nachwies, was besonders bei niedrigen Knudsen-Zahlen zu Abweichungen führt. Entgegen einer additiven Verknüpfung der Transportmechanismen beruht das BFM auf dem Lightfoot-friction Modell, welches die Entropieproduktion unter Annahme der Mittelung über den Porenraum als Basis nimmt. Die BFM-Gleichung in der Grundform für Gase lautet [Kerk96]:

$$\nabla_{T,p} x_i + \frac{x_i}{p_{ges}} \nabla p_{ges} = RT \sum_{j=1}^n \frac{(x_i \vec{j}_j - x_j \vec{j}_i)}{p_{ges} D_{ij}} - f_{im} \frac{RT}{p_{ges}} \vec{j}_i \quad (2.21)$$

$$f_{im} = \left(D_{i,Kn} + \frac{B_0}{\kappa_i} \right)^{-1} ; \kappa_i = \frac{1}{p_{ges}} \frac{\eta_i^0}{\sum_{j=1}^n x_j \zeta_{ij}} ; \zeta_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i^0 / \eta_j^0)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} \quad (2.22)$$

mit Molenbruch der Komponenten x_i , Molenfluss bezüglich stationärer Koordinaten \vec{j}_i .

Alternativ kann das BFM in Form der Partialdrücke wie folgt ausgedrückt werden:

$$\nabla_T p_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{(p_{i,j} - p_{j,i})}{p_{ges} D_{ij}} - f_{im} RT \vec{J}_i \quad (2.23)$$

Im Falle eines arteigenen, mischleitenden Trägers kann zusätzlich zum Gastransport ein Sauerstofftransport durch Festkörperdiffusion im Trägermaterial erfolgen, da je nach chemischer Triebkraft Sauerstoffionen aus der Gasphase in den Festkörper des Trägers übergehen können. Der Bereich des Trägers, welcher hierbei am Transport zur Membranoberfläche teilnimmt, kann durch die aktive Trägerdicke L_{akt} beschrieben werden [Chan08]:

$$L_{akt} = \sqrt{\frac{L_c}{A_{spez}} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\tau}} \quad (2.24)$$

mit der spezifischen Oberfläche des Trägers A_{spez} . Mittels dieser Beschreibung kann ebenfalls eine Verbesserung des Oberflächenaustausches durch poröse Aktivierungsschichten im Fall sehr dünner Membrandicken beschrieben werden (vgl. 2.2.2).

2.2.4 Konzentrationspolarisation in der Gasphase

Ebenso wie im porösen Substratträger kann es auch in der Gasphase nahe der Membranoberfläche zu Konzentrationspolarisation kommen. Hierbei verarmt die Feed-Seite an Sauerstoff bzw. akkumuliert dieser auf der Permeatseite. Dies führt zu einer Verringerung des Partialdruckgefälles und somit der Triebkraft, was wiederum in einer geringeren Sauerstoffpermeation durch die Membran resultiert. Grund hierfür kann zum einen ein unzureichender Volumenstrom bei An- / Abströmung der Membran sein, wodurch entweder die Sauerstoffzu- oder -abfuhr im Verhältnis zum Transport durch die Membran zu gering ist. Außerdem können geometrisch bedingt ungünstige Strömungsverhältnisse entstehen, z.B. Verwirbelungen nahe der Membranoberfläche, welche den Gasaustausch behindern. Zuletzt kann es abhängig von der Membranoberfläche und der An- / Abströmung zu Inhomogenität im Partialdruckgefälle entlang der Membran kommen. Dies ist darin begründet, dass der Partialdruck im sauerstoffreichen / -armen Gas entlang der Membran aufgrund des Transports durch die Membran ab- bzw. zunimmt. Da sich dies direkt auf die Triebkraft auswirkt, führt es somit zu einer inhomogenen Sauerstoffpermeation entlang der Membranoberfläche.

2.3 Fertigung und Moduldesign

Wie in 2.2.1 beschrieben führt eine Reduzierung der Membrandicke L zu einer signifikanten Steigerung der Sauerstoffpermeation j_{O_2} , was ab einer Dicke von ca. $L < 200 \mu\text{m}$ die Stabilisierung mittels eines porösen Substratträgers erfordert. Derartige asymmetrische Dünnschichtmembranen stellen den gegenwärtigen Stand der Technik für die Sauerstoffabtrennung mittels Oxidkeramiken dar.

Die Membranschicht muss als Anforderung vor allem eine ausreichende Gasdichtigkeit bei minimaler Dicke erfüllen, um hohe Permeationsraten und hohe Selektivität zu ermöglichen.

Zusätzlich muss das verwendete Material unter den Anwendungsbedingungen sowohl thermisch als auch chemisch stabil bleiben. Als Werkstoffe werden Oxidkeramiken mit hoher Mischleitung benutzt (vgl. 2.4.2).

In Bezug auf das Trägermaterial werden verschiedene Ansätze verfolgt, wie z.B. Trägersubstrate aus verschiedenen Oxidkeramiken [Mid04, McCo99, Span99] sowie metallgestützte Membranen [Buec07, Chen00, Xing13]. Hierbei muss das Substrat chemisch kompatibel sowohl mit der Membranschicht als auch mit den generellen Einsatzbedingungen des Verbunds sein. Zusätzlich muss die mechanische Stabilität der gesamten Struktur dauerhaft gewährleistet sein. Bei abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Membran- und Substratschicht kann es bei Aufheiz- oder Abkühlvorgängen zu Spannungen und resultierendem Versagen kommen. Insbesondere Zugspannungen in der Membranschicht ($\alpha_{substrat} < \alpha_{membran}$) sind in diesem Zusammenhang kritisch. Aus diesem Grund sind im letzten Jahrzehnt besonders arteigene Substratträger in den Fokus gerückt, welche somit eine einwandfreie thermische und chemische Kompatibilität aufweisen [Schu12, Vent06, Jin01, Chan08, Wate08, Jul09]. Werden Membran- und Trägerschicht im Grünzustand kombiniert, kann es auch im Falle von arteigenen Trägern zu Spannungen kommen (vgl. 2.4.1). Hierbei erreicht die Membranschicht ihre Enddichte vor der porösen Trägerschicht, wodurch erstere unter Druck- und letztere unter Zugbelastung gesetzt wird. Dieser Spannungszustand kann je nach Geometrie zum Verzug und sogar zum Versagen des Verbundes führen und muss daher bei der Konstruktion und Fertigung beachtet werden.

Das Design des eigentlichen Membranmoduls hängt von verschiedenen Faktoren wie z.B. Größe der Oberfläche, mechanische Stabilität, Dichtmöglichkeiten und Betriebsart ab. Hierbei werden diverse Konzepte gegenwärtig untersucht:

Wabensysteme bzw. **Multi-Kanal-Monolithen** (Abb. 2-9 links) haben den Vorteil einer hohen Packungsdichte und einer daraus resultierend großen Membranoberfläche, sowie eine geringe Membranschichtdicke [den 09]. Die Herstellung erfolgt meist durch Extrusion. Aufgrund der Komplexität einer Anbindung an die dünnen Strukturen sowie sehr enger Fertigungstoleranzen konnten diese Konzepte technisch jedoch nicht verwirklicht werden [Baum13].

Tubulare Membransysteme werden von mehreren Forschungsgruppen untersucht. Das Konzept basiert auf einer parallelen Anordnung keramischer Rohre, welche von außen mit Druck beaufschlagt werden und in denen der Sauerstoff innen mittels Unterdruck abgezogen wird [Pfaf09]. Im Falle von Vollmaterialrohren (Wandstärke 0,5 - 1 mm) erfolgt die Herstellung mittels Extrusion bzw. kaltisostatischem Pressen. Dünnere Wandstärken werden experimentell mittels asymmetrischer Rohre (Dipcoating) bzw. Hohlfasermembranen (phaseinversion spinning) realisiert. Problematisch ist zum einen die Hochskalierung, da sich das gesamte Membransystem in einem Druckbehälter befinden muss (Abb. 2-9 rechts). Zum anderen müssen auch hier die Rohre an ein zentrales Leitungssystem angebunden werden, was eine Vielzahl von Fügestellen mit verschiedenen Werkstoffen erfordert. Hohlfasermembranen sind zudem mechanisch vergleichsweise fragil.

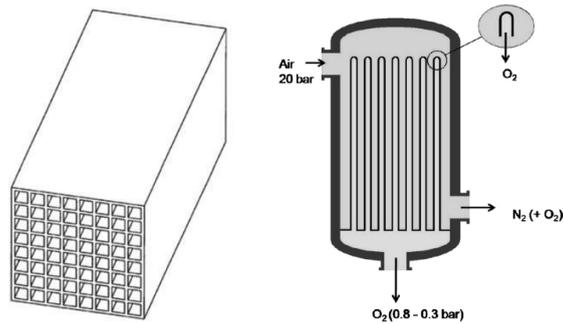


Abb. 2-9: Schematische Darstellung einer Honigwabenstruktur [Bruu04] (links) und einer Demonstrationseinheit mit tubularen Membranen [Pfaf12] (rechts).

Planare Membranstrukturen basieren auf großflächigen Dünnschichtmembranen, welche mittels poröser Träger stabilisiert werden. Der Betrieb kann mittels 3- oder 4-End Modus erfolgen, wobei letzteres sehr hohe Sweep-Gasströme erfordert. Die Herstellung erfolgt mittels multiaxialem Pressen, Siebdruck, Vakuumschlickerguss oder Folienguss. Letzteres gilt als Stand der Technik, da es die Fertigung verschiedenster Foliengrößen und Schichtdicken sowie die industrielle Massenproduktion ermöglicht [Mist00]. Multischichtverbunde werden meist durch sequentielles Abgießen der Einzellagen oder Lamination im Grünzustand hergestellt [Schu12]. Planare Strukturen bergen einige Vorteile gegenüber anderen Designkonzepten, da sowohl die Fertigung von Dünnschichtmembranen als auch das Aufbringen dünner Aktivierungsschichten auf der Membranoberfläche unkomplizierter ist.

Das fortschrittlichste Konzept in diesem Zusammenhang wird derzeit von Air Products vertreten [Stol11]. Das Design basiert auf der Reihenschaltung einzelner Wafer-Module, welche mittels Abstandshalter gestapelt werden und zentral über ein arteigenes Rohr verbunden sind. Der Sauerstoff wird hierbei mittels Unterdruck aus dem System abgezogen (3-End Betrieb). Bei den einzelnen Modulen handelt es sich um symmetrische Schichtverbunde, bestehend aus einer gasdichten Dünnschichtmembran mit poröser Trägerschicht und einer Mittelschicht, in welche zur Erhöhung der Gaspermeabilität Kanäle gestanzt sind (Abb. 2-10). Die Herstellung dieser Schichtkomponenten erfolgt mittels sequentiellem Folienguss und Lamination (vgl. 3.1). Ca. 60 - 70 dieser Module werden durch ein zentrales Rohr aufrecht stehend zu einem Stack zusammengefasst, wobei das Rohr sowohl für die mechanische Stabilität des gesamten Stacks sorgt, als auch den Abtransport des permeierten Sauerstoffs ermöglicht. Hierbei wird der gesamte Stack aus einem Material (LCF [Mill14]) gefertigt, um die bereits beschriebenen Probleme bezüglich chemischer und thermischer Kompatibilität zwischen Mischleiter und anderen Materialien zu umgehen. Dies wiederum erforderte die Entwicklung neuer Konzepte zur Abdichtung und Verbindung der keramischen Komponenten, was als Schlüsseltechnologien für diesen Designansatz gilt [Cutl06]. Hierdurch wird ebenfalls die Anzahl an Fügestellen mit Fremdmaterialien auf ein Minimum reduziert, da pro Stack nur eine Anbindung nötig ist. Zusätzlich vorteilhaft ist eine hohe mechanische Stabilität bei dünner Membranschichtdicke aufgrund des symmetrischen Aufbaus, ebenso wie ein einfaches Hochskalieren aufgrund des modularen Designs. Gegenwärtige Pilotanlagen errei-

chen 5 t O₂ / Tag, wobei sich größere Einheiten mit einem Umsatz von bis zu 150 t / Tag in der Entwicklung befinden [Caro09].

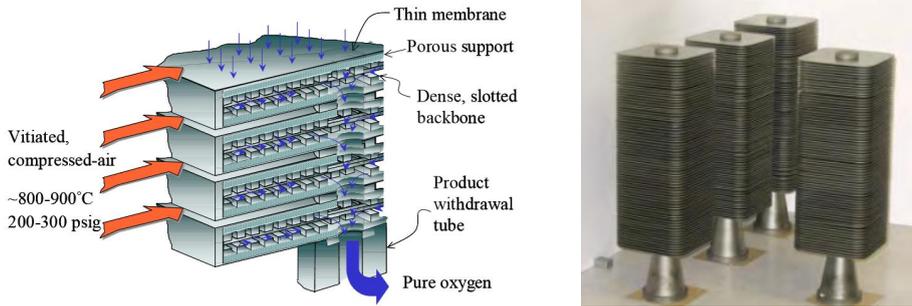


Abb. 2-10: Schematisches ITM-Moduldesign (links) und kommerzielle ITM-Module (rechts) [Caro09].

Da es sich hierbei in Bezug auf eine industrielle Anwendung um das fortschrittlichste und erfolgreichste Designkonzept handelt, wurde es als Grundlage für die Untersuchung der Herstellungsverfahren und des Sauerstofftransports in dieser Arbeit verwendet (vgl. 4.4).

2.4 Sintern und Fügen von Keramiken

Die standardmäßige Herstellungsrouten keramischer Bauteile führt über diverse Formgebungsverfahren zum Grünkörper und über den anschließenden Sinterbrand, welcher hauptsächlich von Druck, Temperatur und Atmosphäre abhängt, zum fertigen Bauteil. Des Weiteren können diverse, vom grundlegenden Sintervorgang abgeleitete Temperaturbehandlungen zur Fügung von vollständig gesinterten Keramiken verwendet werden.

2.4.1 Sinterbrand

Allgemein wird als Sinterbrand die thermische Behandlung eines Pulvers oder Grünkörpers verstanden, welche unterhalb des Schmelzpunktes des Materials zu einer Verfestigung führt. Die Triebkraft ist hierbei die Verringerung der Oberflächen und somit der Grenzflächenenergie, was zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie des Gesamtsystems führt. Zusätzlich können mechanische (z.B. Druck) und chemische Kräfte den Sinterprozess beeinflussen. Die Verdichtung und Verfestigung basiert auf dem Abbau freier Kornoberfläche, auf der Bildung neuer Grenzflächen, Zunahme chemischer Bindungen sowie auf Korn- / Porenwachstum. Der Materialtransport findet hierbei in Abhängigkeit der Triebkraft mittels Gasphasendiffusion, Oberflächendiffusion, Korngrenzendiffusion und Gitterdiffusion statt. In diesem Zusammenhang führen besonders die beiden letzten zu einer Schwindung des Bauteils. Grundsätzlich können Sintervorgänge unabhängig von der Materialzusammensetzung in drei Stadien unterteilt werden [Raha08]:

Im **Anfangsstadium** finden eine Ausbildung von Kontaktstellen zwischen den Korngrenzen (Halszonen) sowie eine Umordnung der Pulverkörner statt. Zu diesem Zeitpunkt ändert sich die Porosität nicht und es ist noch keine Schwindung eingetreten. Die Verfestigung beruht hauptsächlich auf Oberflächendiffusion.

Während des **Mittelstadiums** tritt die hauptsächliche Schwindung aufgrund der Abnahme des Porenvolumens ein, begleitet von einsetzendem Kornwachstum.

Das **Endstadium** ist durch eine weitere Verringerung des Porenvolumens, Schließung offener Porenkanäle sowie beschleunigtes Kornwachstum geprägt. Es kommt nur noch zu geringer Schwindung des Formkörpers.

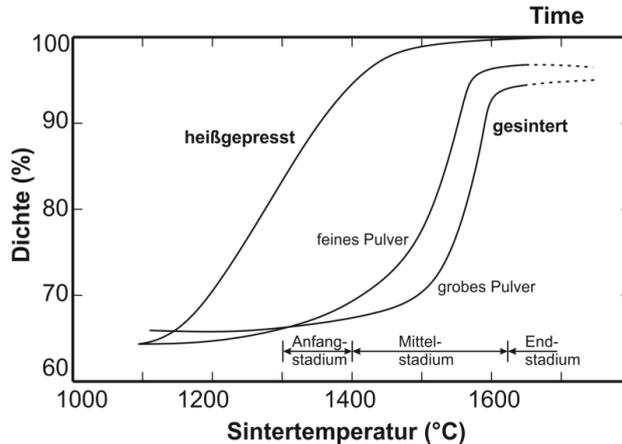


Abb. 2-11: Sinterverhalten von Al_2O_3 -Pulver mit unterschiedlichen Korngrößen ($d_{50} = 1,3$ und $0,8 \mu\text{m}$) nach [Reed88].

Aufgrund der thermischen Aktivierung der Diffusionsvorgänge ist die Verdichtungsgeschwindigkeit direkt abhängig von der Sintertemperatur [Maie93]. Zusätzlich hat die Korngröße eines Materials einen entscheidenden Einfluss, da kleine Teilchen eine höhere Gesamtoberfläche und somit Grenzflächenenergie besitzen. Hieraus folgt, dass feine Pulver mit kleinen Teilchen sehr viel schneller bzw. bei geringerer Temperatur sintern und teilweise eine höhere Enddichte erreichen können (exemplarisch in Abb. 2-11 dargestellt). Außerdem hat die Mikrostruktur einen signifikanten Einfluss auf die Schwindung. Besonders Schichten mit hohem Anteil an Porenformern zeigen eine stärkere lineare Schwindung [Schu13]. Dies kann beim Sintern von Schichtverbunden zu Problemen führen, da es trotz identischen Materials aufgrund des ungleichen Schwindungsverhaltens zu signifikanten Spannungen bzw. Krümmungen kommt.

Neben der vollständigen Sinterung bis zur maximalen Dichte ist ein Vorsintern / Vorbrand möglich, bei welchem das Bauteil (Weißkörper) eine vorläufige Formstabilität und Festigkeit aufweist, welche bereits eine spanende Verarbeitung ermöglicht. Beim anschließenden Finalsintern werden ebenso wie bei Grünkörpern alle bisherigen oder eingebrachten Fehler (Dichtegradient, Inhomogenität, Fremdeinschlüsse, Risse, Spannungen usw.) im Bauteil „eingefroren“ und bestimmen maßgeblich die späteren Eigenschaften [Maie93].

Standardmäßig findet der Sinterbrand drucklos und ohne Flüssigphase statt, wodurch häufig eine theoretische Verdichtung von bis zu 98% erreicht werden kann. Höhere Verdichtungsgrade bei geringerer Sintertemperatur können durch eine gleichzeitige Druckanwendung (z.B. Heißisostatisches Pressen, Abb. 2-11) erreicht werden.

2.4.2 Flüssigphasensintern

Tritt während des Sinterprozesses eine flüssige Phase auf, spricht man von Flüssigphasensintern. Hierdurch wird die Sintertertemperatur abgesenkt, das Kornwachstum beschleunigt und somit drucklos eine höhere und schnellere Verdichtung des Körpers erreicht. Neben den bereits erwähnten Transportmechanismen tritt hierbei vor allem viskoses Fließen auf. Im Falle eines hohen Benetzungsgrad sind die Teilchen vollständig von der flüssigen Phase umgeben und können so durch verminderte Reibungskräfte höhere Packungsdichten erreichen. Anschließend findet aufgrund der Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase ein beschleunigter Materialtransport statt, bevor es zur Wiederausscheidung kommt. Das Endstadium findet analog zum Festphasensintern statt. Nachteilig ist eine abnehmende Festigkeit, da der Schmelzanteil bei Anwendungstemperatur unter Umständen wieder erweicht und somit als Korngrenzphase andere Eigenschaften als das Grundmaterial aufweist. Auftreten und Menge des Flüssigphasenanteils ist hierbei abhängig vom Phasengleichgewicht der jeweiligen Werkstoffkombination.

2.4.3 Fügen von Funktionskeramiken

Neben zusätzlichem Druck und dem Ausbilden einer Flüssigphase können auch reaktive Komponenten als Sinterhilfsmittel zu einer höheren Verdichtung der Körpers führen. Ein weiterer Anwendungsbereich besteht in diesem Zusammenhang in der Fügung verschiedener Funktionskeramiken. Hierbei werden durch das Hinzufügen verschiedener Komponenten die Sinterereigenschaften der Materialien soweit beeinflusst, dass es zu einer formschlüssigen Verbindung kommt. Im Folgenden sind zwei Verfahren, welche in dieser Arbeit zur Fügung benutzt wurden, beispielhaft aufgeführt:

Das Verfahren des **Reactive Air Brazing** (RAB) wird hauptsächlich für die Fügung von Funktionskeramiken mit Metallen verwendet [Weil06]. Grund hierfür ist die thermodynamische Instabilität derartiger Keramiken bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, was eine Fügung mittels klassischem Vakuumlötens unmöglich macht. Beim RAB-Verfahren wird unter Luft ein Edelmetall als Lot (Ag) zusammen mit einem oxidierendem Additiv (Cu) verwendet. Letzteres reagiert mit der Keramikoberfläche und führt so zu einer Benetzbarkeit der Keramik durch das Lot [Bobz10]. Derartige Fügezonen zeigen normalerweise eine hohe Festigkeit und ein vergleichbares Ausdehnungsverhalten wie die Grundmaterialien. Problematisch ist der Einfluss des Oxidationsmittels, da beispielsweise ein zu hoher Cu-Anteil bei der Fügung von BSCF-Vollmaterialproben zur Formation großer Reaktionsschichten mit geringer Festigkeit führt [Kale12b].

Beim **Doping-supported diffusive reaction sintering** (DDR) wird eine vollkeramische Verbindung zweier oxidkeramischen Bauteile mittels Kupfer als Sinterhilfsmittel erstellt. Hierbei führt Kupferoxid durch eine Reaktion mit dem Grundwerkstoff zu einer signifikanten Absenkung der Sintertertemperatur, wodurch sich im Fügespalt Flüssigphasen bilden. Bei bis zu 250 K unterhalb der üblichen Sintertertemperatur und unter zusätzlicher Belastung des Fügespalts werden so gasdichte und mechanisch stabile Verbindungen erreicht [Kirc09]. Auf der einen Seite entfällt eine etwaige Einschränkung der thermischen Stabilität aufgrund eines

zusätzlichen Lotmaterials, auf der anderen Seite ist auch hier die Bildung von Reaktionsschichten mit geringer Festigkeit möglich, besonders da sich im Vergleich zu RAB weitaus größere Mengen Cu im Grundwerkstoff lösen.

2.5 Werkstoffbeschreibung

Membranen für die Sauerstoffbereitstellung können aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden. In diesem Zusammenhang sind Oxidkeramiken im Fokus, die als Mischleiter sowohl eine sehr hohe Sauerstoffleitfähigkeit aufweisen als auch elektronenleitfähig sind. Hierbei sind hauptsächlich Perowskite (ABO_3), Fluorite (AO_2), Bownmillerite ($A_2B_2O_5$), Ruddlesden-Popper Serien ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$) sowie $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$ Verbindungen von Interesse. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Perowskit $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) verwendet, da er die höchste Sauerstoffpermeation aufweist, die bisher gemessen wurde.

2.5.1 Materialeigenschaften von Perowskiten

Grundlegend handelt es sich bei Perowskiten um Mineralien mit der Strukturformel ABO_3 . Besonders kubische Perowskite weisen hierbei die bisher höchste gemessene Sauerstoffpermeation aller Mischleiter auf [Suna08]. In der Regel sind die A-Plätze mit Erdalkalimetallen bzw. Lanthanoiden besetzt und werden von 12 O^{2-} Ionen kuboktaedrisch koordiniert. Die B-Plätze werden von Übergangsmetallen besetzt und dort von 6 O^{2-} Ionen oktaedrisch koordiniert (Abb. 2-12).

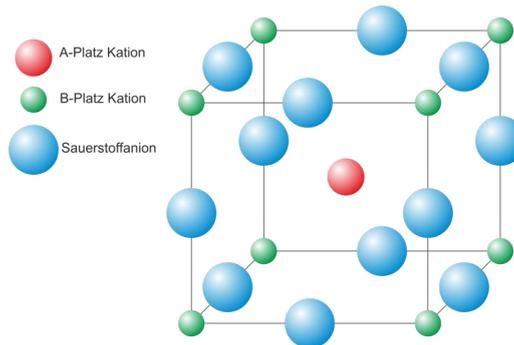


Abb. 2-12: Struktur der perowskitischen ABO_3 -Elementarzelle.

Aufgrund der Unterschiede in den Kationradien wird der BO_6 -Oktaeder verzerrt, was so zu einer tetragonalen, rhomboedischen bzw. orthorhombischen Struktur anstatt der normalen kubischen Anordnung führen kann. Zur Bewertung wurde von Goldschmidt der Toleranzfaktor t auf Basis der jeweiligen Ionenradien r_A , r_B und r_O eingeführt [Gold26]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.25)$$

Allgemein gilt das Perowskitgitter im Bereich von $0,75 < t < 1,0$ als stabil [Bhal00]. Die Mischleitung des Materials beruht hierbei auf sog. Elektronenlöchern sowie Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter, wobei letztere den limitierenden Faktor der gesamten Mischleitung darstellen (vgl. 2.2.1). Mittels Dotieren der A- und B-Kationen durch Kationen anderer Valenz und Grö-

ße (A' und B') können die physikalischen Eigenschaften des Perowskits beeinflusst und so die Leitfähigkeit gesteigert werden. Das Substituieren von Kationen mit großem Ionenradius auf dem A-Platz führt aufgrund einer vergrößerten Durchtrittsfläche so zu einer höheren Mobilität der Sauerstoffionen. Das B-Kation wird dann so gewählt, dass man einen Toleranzfaktor nahe 1 erhält und das kubische Kristallgitter stabilisiert wird [Liu06]. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration kann mittels Dotierung niedrig valenter Kationen auf dem A-Platz erhöht werden, da der Ladungszustand entweder durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen oder aber durch die Oxidation des B-Kations ausgeglichen wird. Letzteres führt zur Bildung von Elektronenlöchern h^{\cdot} , welche sich über die B-Kationen durch das Material bewegen („polaron hopping“) und so die Elektronenleitfähigkeit σ_{el} erhöhen. Auf welche Weise der Ausgleich stattfindet, hängt hierbei von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ab [Bouw96].

Neben der Steigerung der Leitfähigkeiten wird zusätzlich auch das Ausdehnungsverhalten eines Werkstoffes durch eine derartige Dotierung beeinflusst. Der Ausbau von Sauerstoff aufgrund der Stöchiometrie-Anpassung an Temperatur und Sauerstoffpartialdruck führt zu einer Reduktion des B-Kations und somit zu einer Aufweitung des Kristallgitters. Grund hierfür ist eine Verringerung der Attraktionskräfte zwischen An- und Kationen sowie eine Zunahme des Ionenradius beim reduzierten B-Kation [Atki00]. Beide Mechanismen führen so bei einer Erhöhung der Temperatur oder Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Aufweitung des Gitters mit steigender Sauerstoffunterstöchiometrie, wodurch das Dehnungsverhalten nichtlinear wird (Abb. 2-13). Dieser Effekt wird als chemische Dehnung bezeichnet und wirkt zusätzlich zur thermischen Dehnung.

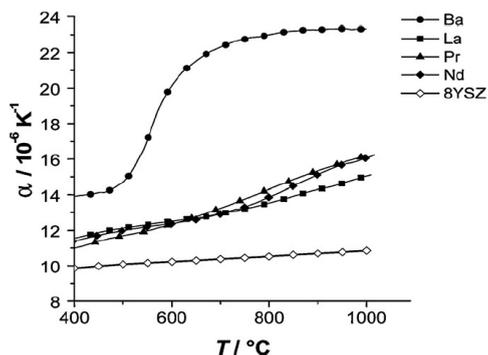


Abb. 2-13: Thermochemisches Ausdehnungsverhalten des Perowskit $A_{0,68}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ mit A= Ba, La, Pr, Nd im Vergleich zu Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid [8YSZ] [Baum13].

Während des Betriebs führen Unterschiede im Sauerstoffpartialdruck über einer Membran auch zu einem Gradienten der Sauerstoffleerstellenkonzentration. Die unterschiedlichen Ausdehnungen des Kristallgitters resultieren so in chemisch induzierten Spannungen in der Membran, welche im Zugspannungsbereich zum Versagen des Materials führen können. Zusätzlich muss das Ausdehnungsverhalten beim Fügen mit anderen Materialien oder im Fall von unterschiedlichen Trägern berücksichtigt werden, da es sonst zu Spannungen und Rissen im Verbund kommt. Dies ist ein weiterer Grund für die häufige Nutzung arteigener Träger (vgl. 2.2.3).

Zudem korreliert der thermische Ausdehnungskoeffizient α ebenso wie die Kriechrate $\dot{\epsilon}$ und die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} mit der Sauerstoffleerstellenkonzentration δ . Da die Sauerstoffleitfähigkeit in vielen Perowskiten hauptsächlich durch die ionische Leitfähigkeit begrenzt wird, führt dies bei der Werkstoffauslegung zwangsläufig zu einem Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und geringem Ausdehnungs- und Kriechverhalten [Ullm00]. Ähnlich wie bei anderen Oxidkeramiken sind außerdem die mechanischen Eigenschaften bei Perowskiten (Festigkeit, Härte) stark abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, was bei der Auslegung und Herstellung von Bauteilen berücksichtigt werden muss [Huan10].

2.5.2 Materialeigenschaften von $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

Die in 2.5.1 beschriebene Substitution mit verschiedenen Kationen auf den A- und B-Plätzen führte zu Perowskiten hoher Leitfähigkeit mit der Kristallstruktur $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$, wobei δ die Anzahl der Sauerstoffleerstellen in der Elementarzelle darstellt. Teraoka et al. berichteten als erste von $(La, Sr)(Co, Fe)O_{3-\delta}$ als Werkstoff mit sehr hoher Sauerstoffpermeationsrate aufgrund des Einflusses von Strontium und Kobalt [Tera85]. Da die Mischleitung als Funktion des Sr- und Co- Anteils ansteigt, müsste schlussfolgernd $SrCoO_{3-\delta}$ die höchste Permeationsrate aufweisen, was jedoch aufgrund der nicht-perowskitischen Struktur nicht der Fall ist [Baum10]. Eine Stabilisation des Gitters wurde durch teilweise Substitution des Strontiums und Kobalt mit Barium und Eisen erreicht, was schließlich zum Werkstoff $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF5582) führte [Shao00]. Abgesehen von der sehr hohen Sauerstoffpermeation besitzt BSCF diverse positive wie negative Eigenschaften, welche bei der Verarbeitung und Konstruktion mit diesem Werkstoff berücksichtigt werden müssen.

Aufgrund der großen Elementarzelle und der hohen Sauerstoffunterstöchiometrie auch bei Raumtemperatur ist BSCF in diesem Temperaturbereich vergleichsweise unempfindlich gegenüber Veränderungen der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Dies resultiert in einer geringeren chemischen Dehnung bei niedrigen Temperaturen. Während des Aufheizens zeigt das Material aber bereits eine sehr starke thermochemische Ausdehnung sowie zusätzlich eine hohe Kriechrate bei Temperaturen oberhalb 900°C. Beides muss bei der Kombination mit anderen Materialien beachtet werden [Yare14].

In Bezug auf die chemische Stabilität führen die Ba- / Sr-haltigen Verbindungen zu Einschränkungen, da zwischen 450°C und 800°C schon geringe Mengen CO_2 zu einer Karbonatbildung und somit zur Bildung einer sauerstoffundurchlässigen Grenzschicht führen. Aus diesem Grund ist ein Einsatz im 4-End Betrieb mit direktem Kontakt zu rezirkuliertem Rauchgas nicht möglich [Arno07].

Die Sintertemperatur ist auf ca. 1100°C begrenzt, da Temperaturen ab 1150°C zur Ausbildung einer Kobaltoxid-reichen Flüssigphase an den Korngrenzen führen [Baum10]. Zusätzlich zeigt BSCF bei Umgebungsdruck und Temperaturen unterhalb 850°C eine Mischungslücke, welche zur Bildung einer kubischen ($Ba_{0,5-x}Sr_{0,5+x}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{5-\delta}$), einer hexagonalen ($Ba_{0,5+x}Sr_{0,5-x}CoO_{3-\delta}$) und einer lamellaren ($Ba_{1-x}Sr_xCo_{2-y}Fe_yO_{5-\delta}$) Phase führt und die Sauerstoffleitfähigkeit signifikant absenkt [Svar08, Muel10, Efim10]. Aus diesem Grund ist der Anwendungsbereich für Membranen aus BSCF auf Temperaturen oberhalb 850°C ein-

geschränkt, wobei hier wiederum extrem hohe Kriechraten auftreten, welche das Operationsfenster zusätzlich verringern.

Außerdem besteht eine Anomalie in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften. Steifigkeit und Härte zeigen ein für Keramiken untypisches Minimum bei 200°C, ebenso wie die Bruchspannung bei 400°C. Grund hierfür ist der Übergang des Co^{3+} Spin-Zustandes [Huan10].

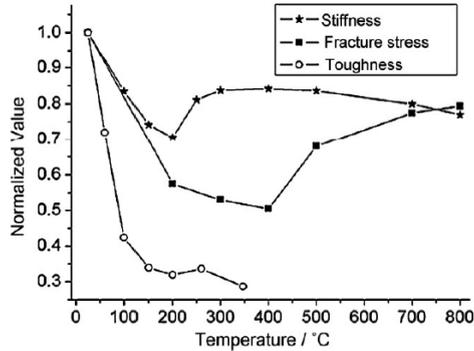


Abb. 2-14: Normalisierte Darstellung der Steifigkeit, Härte und Bruchspannung für BSCF in Abhängigkeit der Temperatur [Huan10].

In Bezug auf die Stabilität in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks setzt erst bei sehr niedrigen Drücken (10^{-13} bar, 900°C) eine chemische Dekomposition des Werkstoffes ein [Wagn11]. Dies ist für den Anwendungsfall unproblematisch, schließt jedoch sämtliche Vakuum-Fügemethoden insbesondere mit reaktiven Elementen für die Herstellung aus.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Fertigungsverfahren

Als Basis für die Entwicklung mehrschichtiger Membranmodule wurden asymmetrische Verbunde bestehend aus Membran- und Trägerschicht mittels Folienguss hergestellt. Nach der Trocknung wird mittels Lamination eine symmetrische Sandwich-Struktur gebildet und auf die gewünschte Geometrie zugeschnitten, bevor Abdichtung und Fügung erfolgt. Aktivierungsschichten auf der Membranoberfläche werden mittels Siebdruck aufgebracht.

Zur Untersuchung des Sauerstofftransports durch geträgerte Membranstrukturen und zur Entwicklung eines Transportmodells wurde zusätzlich die Sauerstoffpermeation von Proben mit verschiedenen Membranschichtdicken gemessen. Hierzu wurden zum einen asymmetrisch geträgerte Dünnschichtmembranen (5 - 420 μm) mittels Folienguss sowie Tabletten aus Vollmaterial (0,5 - 2 mm) mittels uniaxialem Pressen hergestellt.

3.1.1 Uniaxiales Trockenpressen

Zur Herstellung dichter Membrantabletten dient eine hydraulische Handpresse vom Modell *PW10* (Fa. Paul Otto Weber GmbH, Remshalden). Das Presswerkzeug besteht aus Stempel, Matrize sowie einer fixierten Abdeckung. Bei Druck wird der Stempel innerhalb der Matrize gegen die Abdeckung verfahren und verdichtet so das Pulver. Es wird eine Matrize mit einem Innendurchmesser von 20 mm verwendet. Bei einer Pulvereinwaage von 1,5 g ergibt sich so z.B. eine Tablette von ca. 1 mm Dicke. Die Presskraft beträgt 16 kN mit einer Haltezeit von 2 und 5 Minuten bei 5 bzw. 16 kN.

3.1.2 Folienguss

Membran- und Trägerschichten wurden mittels Folienguss hergestellt. Ursprünglich für die Fertigung von Kondensatorbauteilen entwickelt, ermöglicht dieses Verfahren die industrielle Herstellung keramischer Bauteile großer lateraler Abmessungen in einem Dickenbereich weniger Mikrometer bis hin zu wenigen Millimetern [Mist00]. In dieser Arbeit wurden Gießschlicker auf Lösungsmittelbasis mit folgenden Komponenten verwendet:

Als **keramisches Pulver** wurde ausschließlich $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) der Fa. Treibacher (Althofen) verwendet, dessen Charakteristika in 4.1 beschrieben sind. Besonders eine enge Partikelgrößenverteilung sowie eine adäquate spezifische Oberfläche des Pulvers sind für die Dispergierung wichtig und haben einen signifikanten Einfluss auf die Schlicker-viskosität.

Bei dem verwendeten organischen **Lösungsmittel** handelt es sich um ein azeotropes Gemisch aus 34 m% Ethanol (C_2H_6O) und 66 m% Methylethylketon ($CH_3-CO-C_2H_5$).

Zur sterischen Stabilisation des Feststoffes in der Suspension wurde das **Dispergiermittel** Nuospere FX 9086 (Fa. Elementis Specialties Inc., Köln) verwendet. Polymerketten belegen hierbei die Partikeloberfläche und verhindern deren Annäherung, wodurch die Agglomeration des Feststoffes vermieden und eine homogene Verteilung gewährleistet wird.

Als **Binder** wird Polyvinylbutyral PVB-98 (Fa. Solutia Inc., Town and Country) verwendet, welches den Zusammenhalt und die Bearbeitbarkeit nach der Trocknung sichert. Da dieser Binder bei Raumtemperatur glasförmig vorliegt und so zu sprödem Bruchverhalten neigt, ist zusätzlich die Zugabe von Plastifizierern notwendig.

Hierbei wird entsprechend der Wirkungsweise zwischen zwei Typen unterschieden. **Plastifizierer vom Typ-I** spalten Bindungen in den Molekülketten und verkürzen somit die Monomerlänge, wogegen **Plastifizierer vom Typ-II** die Wechselwirkung zwischen den Bindermolekülketten herabsetzen. Beides senkt die Glasübergangstemperatur des Binders und steigert somit die Verformbarkeit der Grünfolie [Scha10]. Als Plastifizierer Typ-I und Typ-II wurden Solusolv S-2075 (Fa. Solutio Inc., Town and Country) bzw. Polyethylenglykol PEG400 mit einer mittleren Molekülmasse von 400 g/mol verwendet.

Im Falle des Trägers wird als **Porenformer** zusätzlich Organik beigemischt, welche bei der Sinterung ausbrennt und so in Abhängigkeit der Partikelgröße Poren in der Keramik hinterlässt. In diesem Fall wird, bemessen am BSCF-Pulver, 30 m% der Maisstärke C*Gel 03402 (Fa. Cargill, Krefeld; $d_{50} = 16 \mu\text{m}$) hinzugefügt. Die Wahl des Porenbildners beeinflusst die Mikrostruktur und somit den Gastransport des Trägers erheblich und beruht auf Literaturangaben [Schu12].

Die Zusammensetzung resultiert in einem Gießschlicker mit einer Feststoffbeladung (keramisches Pulver) von 30 Vol.-% und ist exemplarisch in Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1: Zusammenfassung der Schlickerzusammensetzung, beispielhaft für 100g Pulvereinwaage.

	Pulvereinwaage [g]	Porenbildner [g]	Lösungsmittel [g]	Dispergierer [g]	Binder [g]	Plastifizierer Typ-I [g]	Plastifizierer Typ-II [g]
Membran	100	-	33,2	3	7	6	3
Träger	100	30	33,2	3	7	6	3

Die Schlickeraufbereitung erfolgte nach dem in Abb. 3-1 dargestellten Schema. Die Bestandteile wurden in PE-Weithalsflaschen gefüllt, die jeweiligen Homogenisierungsschritte erfolgten unter Zugabe von ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) in Turbula-Taumelmischern. Nach der Aufbereitung wurden Mahlkegel und etwaige Agglomerate durch Absieben abgetrennt. Anschließend ruhte der Schlicker für 48 h um eine vollständige Quellung des Binders zu gewährleisten sowie das Aufsteigen eingebrachter Luftblasen zu ermöglichen. Letzteres wird vor dem Abguss durch Entgasen bei 200 mbar für 10 min zusätzlich unterstützt.

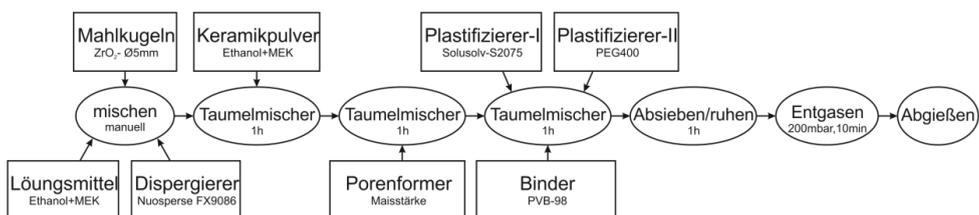


Abb. 3-1: Arbeitsablauf der Schlickeraufbereitung.

Der Großteil der Abgüsse erfolgte nach dem Doctor-Blade-Prinzip auf einer Versuchsgießbank (Fa. Johann Fischer, Aschaffenburg) mit fixierter Polymerfolie und verfahrbarem Gießschuh (Abb. 3-2). Die Dicke der Grünfolie wird hierbei durch die Rakelhöhe beim Abguss bestimmt. Für die Kombination aus verschiedenen Schichtstrukturen sowie für Grünfolien mit sehr hoher Dicke können mehrere Schichten sequentiell übereinander gegossen werden. Sehr dünne Schichten wurden auf einer Mikrofoliengießbank Typ KAROcast 300-7 (Fa. KMS Automation, Schramberg) mit stehendem Gießschuh und bewegter Trägerfolie abgegossen.

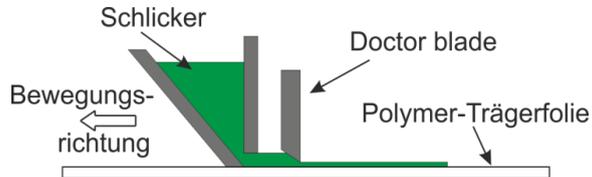


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des Foliengusses.

3.1.3 Lamination

Die Verbindung foliengegossener Grünlinge zu einem Mehrschichtverbund erfolgte durch Lamination. Mittels Druck und Temperatur interagieren Binder und Plastifizierer, was zu einer Annäherung der Pulverpartikel und somit Verbindung der Grünlinge führt. Hierzu wurde eine beheizbare elektrohydraulischen Presse PWV 50 EHS (Fa. P/OWeber, Remshalden) mit einer Presskraft von 50 - 500 kN und maximalen Temperatur von 400°C benutzt. Um eine starke plastische Verformung der Lamine durch die kraftgesteuerte Anlage zu verhindern, wurde der Verfahrensweg mittels Kalibern begrenzt. Zum Schutz der Probenoberfläche wurden zusätzlich Polymerfolien zwischen den Pressstempeln und der Probe verwendet (Abb. 3-3).

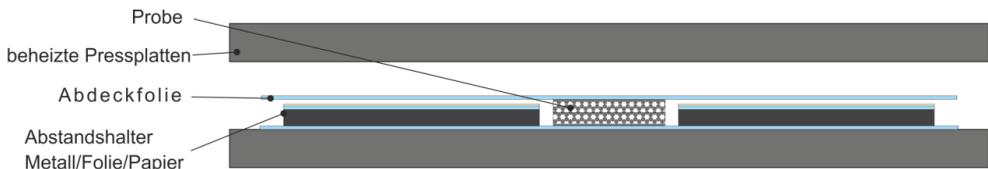


Abb. 3-3: Schematische Darstellung der Einrichtung für Laminationsversuche.

Die verwendeten Parameter basieren auf Erfahrungswerten und wurden in Vorversuchen (Verfahrensweg: 1,7 - 12%, Druck: 6 - 28 MPa, Temperatur: 70 - 90°C) analysiert, um eine ausreichende Verbindung beider Folien ohne Materialverdrängung oder Versprödung durch zu viel Druck bzw. zu hohe Temperatur zu erreichen. Für folgende Laminationen wurde eine Temperatur von 80°C verwendet. Der relative Verfahrensweg ($\Delta l / l_0$) variierte je nach Probendicke zwischen 2 und 4,5%, ebenso wie der Pressdruck je nach Probengröße zwischen 6,1 und 7,0 MPa bei einer Haltezeit von 30 min.

3.1.4 Siebdruck

Beim Siebdruck wird eine Paste bestehend aus Pulver, Lösungsmittel und Binder mittels Rakel durch ein feinmaschiges Gewebe auf eine Oberfläche aufgetragen (Abb. 3-4). Die

Dicke der Schicht wird hierbei durch die Nassschichtdicke des Siebs bestimmt. Zur Aufbringung von Aktivierungsschichten wurden ein Handsiebdrucker (Fa. Koenen, Ottobrunn) sowie Polyestersiebe verschiedener Nassschichtdicke (19, 43 und 100 μm) verwendet. Hierzu wurde die zu bedruckende Oberfläche gegen Verrutschen fixiert und ein Gummirakel mit der Paste manuell-gegenläufig über das Sieb geführt. Anschließend wurden die Schichten bei 60°C im Trockenschrank getrocknet.

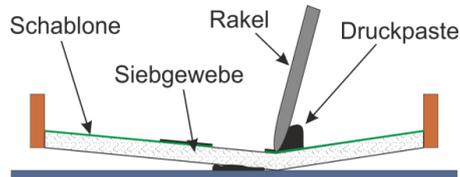


Abb. 3-4: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens.

Zur Pastenherstellung wurden 50 m% BSCF-Pulver (Fa. Treibacher), 47 m% Terpeneol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ -Fa. Fluka) sowie 3 m% Ethylcellulose mit einer dynamischen Viskosität von 45 mP a-s (Fa. Sigma Aldrich) vermischt und mittels Dreiwalzenwerk (80E-Fa. Exakt) homogenisiert. Das Mischungsverhältnis zwischen Pulver und Lösungsmittel / Binder stellt hierbei die Viskosität der fertigen Paste ein, sodass bei Pulverbestandteilen mit großer Oberfläche (z.B. Kohlenstoff) das Mischungsverhältnis entsprechend angepasst werden muss.

3.1.5 Sinterprofil

Standardmäßig wurden alle foliengegossenen Proben der gleichen Wärmebehandlung ausgesetzt, wobei Entbindern und Sintern in einem kombinierten Ofengang stattfanden. Das entsprechende Temperaturprofil ist in Abb. 3-5 dargestellt.

Zwischen 200°C und 600°C ermöglicht eine moderate Aufheizrate das langsame Ausgasen der Organik wodurch eine Entzündung verhindert wird, bevor die Proben bei 1100°C für 3 h gesintert werden. Die maximale Abkühlrate von - 300 K/h wird zwischen 800°C und 600°C auf - 60 K/h reduziert, um spannungsinduzierte Defekte durch die signifikante chemische Kontraktion des Materials beim Abkühlen zu vermeiden.

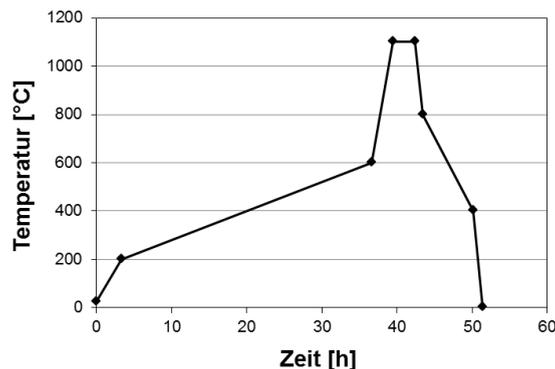


Abb. 3-5: Standard-Sinterprogramm für foliengegossene Membranverbunde.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungs- und Analysemethoden erläutert. Im Falle von allgemeinen Standardverfahren wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet und auf die gängige Fachliteratur verwiesen.

3.2.1 Pulvercharakterisierung

ICP-OES

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und zur Qualitätskontrolle wird das Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) am Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-3) des Forschungszentrums Jülich benutzt. Hierzu wird die Pulverprobe chemisch aufgeschlossen (z.B. in Salzsäure), mittels Ultraschall zerstäubt und in einen Argon-Plasmastrahl geleitet. Die so angeregten Elemente emittieren eine charakteristische, elektromagnetische Strahlung, welche vom Spektrometer erfasst wird und zusammen mit Referenzmessungen die qualitative und quantitative Analyse von Materialien ermöglicht. Es wurde das Messsystem Iris (Fa. TJA, Maryland) genutzt, die relative Abweichung beträgt für Hauptelemente ca. $\pm 3\%$.

Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung von dispergierten Pulvern wird mittels Laserbeugung bestimmt. Hierbei steigt der Beugungswinkel des Lichtstrahls mit abnehmender Partikelgröße, die resultierenden Beugungsmuster und Intensitäten werden nach Mie- bzw. Fraunhofer-Theorie ausgewertet und liefern eine prozentuale Größenverteilung. Als charakteristischer Wert wird üblicherweise der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} des Pulvers angegeben. Die Analysen in dieser Arbeit wurden an einem Gerät des Typs Analysette 22 (Fa. Fritsch, Idar-Oberstein) durchgeführt und unter Annahme sphärischer, opaquer Partikel mit einem Brechungsindex von 2,4 entsprechend der Mie-Theorie ausgewertet.

BET-Messung der spezifischen Oberfläche

Zur Analyse der spezifischen Oberfläche von Pulvern dient das Verfahren der Stickstoff-Adsorption. Hierbei werden Gasmoleküle durch Wechselwirkung mit den Grenzflächen an der Probenoberfläche gebunden, was zu einer Druckabnahme im Gasraum führt. Die Auswertung erfolgt nach der Theorie einer multimolekularen Oberflächenbelegung von Brunauer, Emmett und Teller [Brun38], welche zur Bestimmung mittels Ein-Punkt-Messung von Haul und Dümbgen weiter vereinfacht wurde. Für die Analyse wurde das Gerät AreaMeter Typ-II (Fa. Ströhlein Instruments, Viersen) benutzt.

Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur von Materialien wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Hierbei werden unter bestimmten Winkeln einfallende Röntgenstrahlen am Raumgitter des Kristalls gebeugt, wobei konstruktive Interferenz auftritt, falls der Gangunterschied zweier Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Die verschiedenen Symmetrieverhältnisse und Atomabstände unterschiedlicher Kristallstrukturen ergeben so charakteristische Reflexmuster, welche durch einen Datenbankabgleich einzelnen Strukturen zugeordnet werden können. Aus den Netzebenenabständen können zusätzlich die Gitterkonstan-

ten bestimmt werden. Zur Analyse wurde das Röntgendiffraktometer D4 Endeavour (Fa. Bruker, Karlsruhe) mit Bragg-Bretano-Anordnung unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung benutzt. Der Untersuchungsbereich lag zwischen 20°2θ und 80°2θ mit einer Schrittweite von 0,02°2θ.

3.2.2 Charakterisierung von Formkörpern

Dilatometrie

Das Sinter- und Ausdehnungsverhalten verschiedener Materialien und Probengeometrien wird mittels Dilatometrie bestimmt. Hierzu werden Proben mit planparallelen Stirnflächen zwischen zwei Messstempeln in einem Rohröfen erhitzt. Die Längenänderung wird über die Stempel an ein induktives Wegmesssystem weitergegeben, der Quotient aus Längenänderung $\Delta l(T)$ und Ausgangslänge l_0 ergibt die lineare Dehnung $\varepsilon(T)$:

$$\varepsilon(T) = \frac{l(T) - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l(T)}{l_0} \quad (3.1)$$

Analog zu (3.1) wurde die Sinterschwindung von Bauteilen durch Längenmessung vor und nach der jeweiligen Wärmebehandlung bestimmt. Bei linear thermischer Dehnung kann das Ausdehnungsverhalten außerdem durch den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ beschrieben werden.

$$\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0} \quad (3.2)$$

Zur Untersuchung des Sinter- und Ausbrandverhaltens dichter Proben wurden trocken gepresste Zylinder ($l_0 \approx 6$ mm, $\varnothing = 8$ mm) im Grünzustand, zur Analyse des Ausdehnungsverhaltens gesinterte Stäbe ($25 \times 5 \times 5$ mm³) verwendet. Foliengegossene Grünschichten wurden stehend in Kreuzanordnung (15×8 mm²) gemessen, um eine Durchbiegung zu vermeiden [Mück08]. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Aufheizrate 5 K/min bei einer maximalen Temperatur von 1150°C. Bei dem verwendeten Messgerät handelt es sich um ein Dilatometer Typ 402 C (Fa. Netzsch, Nottuln), welches mit einem Saphir-Einkristall kalibriert und dessen thermische Ausdehnung mittels Blindmessungen bestimmt wurde.

Simultane Thermoanalyse (DTA-TG)

Das Ausbrennverhalten der organischen Bestandteile foliengegossener Schichten wird mittels Simultaner Thermoanalyse (STA) untersucht. Hierbei werden während der Messung gleichzeitig die Massenänderung (Thermogravimetrie-TG) sowie der zugeführte bzw. abgeführte Wärmestrom z.B. bei Phasenänderungen der Probe (Differenz-Thermoanalyse-DTA) gemessen, beides in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre. Ersteres erfolgt über eine Thermowaage, letzteres durch den Vergleich zwischen Proben- und Referenztemperatur, optional kann ein Massenspektrometer zur Bestimmung der flüchtigen Komponenten nachgeschaltet werden.

Innerhalb dieser Arbeit wurde so bestimmt, bei welcher Temperatur wieviel Organik ausbrennt und welche Reaktionswärme dabei freigesetzt wird. Die Messungen erfolgten an ei-

nem Gerät Typ STA 449 F1 Jupiter (Fa. Netzsch, Nottuln), standardmäßig unter Luft mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min und einer maximalen Temperatur von 1000°C.

3.2.3 Bildgebende Verfahren

Zur quantitativen Analyse der Mikrostruktur wurden je nach Probengeometrie und gewünschter Auflösung verschiedene Mikroskopieverfahren eingesetzt. Quantitativ wurden Schichtdicken und Porosität standardmäßig mittels Licht- und Elektronenmikroskopie bestimmt. Hierzu wurden mindestens 10 Aufnahmen gleicher Vergrößerung von polierten Querschliffen erstellt. Die Auswertung erfolgte mittels der Software *analySIS Pro* (Fa. Olympus, Tokio), im Falle der Porosität durch Binarisierung der Aufnahmen mittels Schwellwert. Zur Bestimmung charakteristischer Kennwerte poröser Komponenten wurde die Röntgencomputertomographie benutzt, die Krümmung planarer Proben wurde mittels Weißlichttopograph gemessen.

Lichtmikroskopie

Für Übersichtsaufnahmen und Untersuchungen bis zu einer 1000-fachen Vergrößerung wurde ein inverses Auflichtmikroskop vom Typ PMG 3 (Fa. Olympus, Tokio) verwendet, welches das von der Probe reflektierte Licht mittels Linsen vergrößert. Aufgrund der begrenzten Schärfentiefe wurden hierfür polierte Probenquerschliffe benutzt.

Stereomikroskopie

Die zerstörungsfreie Analyse von Oberflächen und Randschichten erfolgte mittels Stereomikroskopie. Hierbei existieren für beide Augen zwei vollständig getrennte Strahlengänge, durch welche das Objekt aus dem Konvergenzwinkel bei Nahakkommodation (11 - 16°) betrachtet und somit ein räumlicher Eindruck ermöglicht wird. Die Anordnung ermöglicht nur geringe Vergrößerung, erfordert aber keine vorherige Präparation der Proben. Zur Analyse wurde ein Gerät vom Typ SZX12 (Fa. Olympus, Tokio) mit einem 2,1- bis 675-fachen Vergrößerungsbereich verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

Für eine detailliertere Mikrostrukturbetrachtung mit höherer Auflösung wird die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Hierbei wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl unter Hochvakuum abgerastert, wobei Sekundärelektronen, Rückstreuungselektronen und Röntgenquanten entstehen. Von verschiedenen Detektoren aufgenommen, liefern diese Rückstreuprodukte unterschiedliche Informationen über die Probenoberfläche.

Sekundärelektronen werden oberflächennah aus der äußeren Elektronenschale der Atome herausgeschlagen. Da Erhebungen einen größeren Raumwinkel zur Streuung besitzen als Vertiefungen, gelangen so unterschiedliche Mengen Sekundärelektronen an die Detektoren und geben Aufschluss über die topographischen Eigenschaften der Probe.

Rückstreuungselektronen sind reflektierte Primärelektronen, welche die Probe nach elastischer Streuung wieder verlassen. Die Reflexion hängt von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab, welche mit der Masse der Elemente korreliert. Schwere Elemente streuen so stärker zurück als leichte, wodurch ein Materialkontrast proportional zur Wurzel der Ordnungszahl entsteht.

Röntgenfluoreszenz tritt auf, wenn Elektronen der äußeren Schale unter Abgabe von Energie den Platz eines herausgeschlagenen, kernnahen Elektrons einnehmen. Die Energie wird in Form eines Röntgenquants abgegeben, welches durch seine charakteristische Wellenlänge dem Element eindeutig zugeordnet werden kann. Anzahl und Verteilung der Quanten werden zur Elementanalyse sowie Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Probe genutzt (Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX).

Untersuchungen wurden an Bruchflächen und polierten Querschliffen durchgeführt, wobei zur Vermeidung von Aufladung die jeweilige Oberfläche mit Kupferband versehen und mit Platin besputtert wurde. Für Aufnahmen mit Materialkontrast und einer 200 - 20000-fachen Vergrößerung wurde ein Gerät vom Typ Phenom (Fa. Fei, Hillsboro) mit 5 kV Beschleunigungsspannung und 4-Segment-Ringdiode als Detektor genutzt. Für hochaufgelöste Aufnahmen und EDX-Analysen wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Ultra55 (Fa. Carl Zeiss, Oberkochen) mit einem Si(Li) Röntgendetektor verwendet.

Röntgencomputertomographie (XCT)

Zur Bestimmung charakteristischer Kennwerte poröser Schichten (z.B. Porosität, Tortuosität) wurde das Verfahren der Röntgencomputertomographie (x-ray computed tomography – XCT) benutzt. Ursprünglich in den 70er Jahren für die medizinische Bildgebung entwickelt, zählt es heute zu einem der meistgenutzten 3-D-Analyseverfahren in der Materialwissenschaft. Der große Vorteil ist die zerstörungsfreie und in situ Untersuchung interner Strukturen und Veränderungen von Proben. Durch die Nutzung verschiedener Geräte kann eine große Bandbreite an Probengeometrien und Auflösungen abgedeckt werden, wobei der prinzipielle Ablauf bei allen Messungen identisch ist.

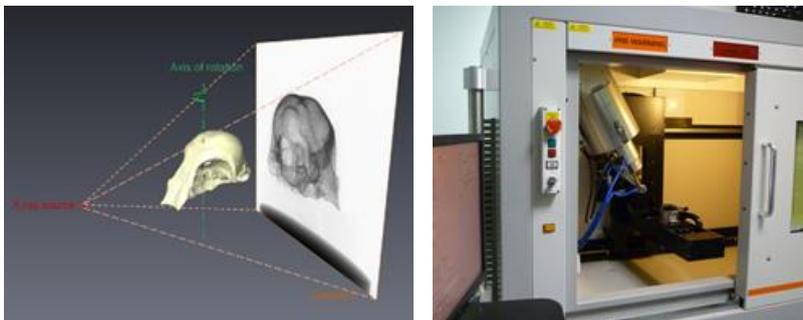


Abb. 3-6: Schematische Darstellung der XCT (links) und Aufnahme eines Nikon Metris XT H225 MicroXCT (rechts) [MXIF14].

Die Probe wird, platziert zwischen Strahlenquelle und Detektor, mittels fokussierter Röntgenstrahlen durchstrahlt und die attenuierte Strahlung vom Detektor erfasst. Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Material hängt hierbei von der Dichte und Ordnungszahl des Materials sowie der Energie der Röntgenstrahlen ab. Letzteres bestimmt, wieviel Strahlung absorbiert wird, und muss auf die Größe und Zusammensetzung der Probe angepasst werden. Abhängig von der Dichte des Materials und somit absorbiertes Röntgenstrahlung wird ein 2-D-Graustufenbild der Probe auf den Detektor projiziert (Abb. 3-6). Durch Rotation der Probe werden multiple Schnittbilder erzeugt, welche anschließend mittels 3-D-Software zu-

sammengefügt und analysiert werden, wodurch ein komplettes 3-D-Modell der Probe und aller Strukturen im Inneren erzeugt werden kann [MXIF14].

Untersuchungen wurden an zwei asymmetrischen, geträgerten Membranen ($L_{\text{mem}} = 20 / 70 \mu\text{m}$; Trägerfolie 20 m% bzw. 30 m% Porenformer) durchgeführt, welche in Epoxidharz zu Stäben ($2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$) mit pyramidenförmiger Spitze geschliffen wurden. Zur Messung wurde ein microXCT System (Fa. Xradia Inc., Pleasanton) mit einer Kegelstrahlgeometrie, hochauflösendem Linsendetektor und Wolfram-Röntgenquelle mit $7 \mu\text{m}$ Spotgröße verwendet. Scans wurden mit 80 kV und einem 40-fachen Objektiv durchgeführt, was in 1801 Aufnahmen über einem Winkel von 182° und einem Sichtfeld von ca. $600 \mu\text{m}$ resultierte. Die Bildrekonstruktion erfolgte mittels eines Feldkamp-Davis-Kress-Algorithmus mit einer Voxelgröße von $0,6 \mu\text{m}$. Zur Visualisierung und Auswertung der Messdaten wurde die Software Avizo-Fire edition (Fa. Fei VSG, Hillsboro) verwendet. Die Quantifizierung der Porosität, des Porenradius und der spezifischen Oberfläche erfolgt direkt aus den nach Kontrast segmentierten Messdaten. Zur Bestimmung der Tortuosität wird die Weglänge, gegeben durch den Mittelpunkt der jeweiligen Pore eines binären 3-D-Bildes entlang der Z-Achse errechnet. Der resultierende Wert τ stellt das Verhältnis zwischen der Länge dieser Kurve und der Distanz der einzelnen Endpunkte entlang der Z-Achse (hier die Anzahl der Schnittbilder in dieser Ebene) dar.

Probenpräparation, Messung und Auswertung wurden an der Manchester X-ray Imaging Facility durchgeführt.

Krümmungsmessungen

Zur Analyse der Krümmung von Schichtverbunden wurden Proben mittels Weißlichttopographie untersucht. Hierbei wird die Probenoberfläche von einem Weißlichtsensor abgetastet, wobei Licht verschiedener Wellenlängen auf unterschiedliche Ebenen projiziert wird. Ein Spektrometer erfasst die Wellenlängen der reflektierten Intensitäten und errechnet hieraus den Abstand zwischen Sensor und Oberfläche. Die Daten können sowohl zur Erstellung eines Höhenprofils als auch zur Bestimmung der Rauigkeit verwendet werden. Die Messungen wurden an einem Gerät Typ CT 350T (Fa. Cyber Technologies, Ingolstadt) und einem CHR-3000 Messkopf durchgeführt, mit einer Höhengauflösung von $0,1 \mu\text{m}$, einer Spotgröße von $12 \mu\text{m}$ und einer maximal erfassbaren Höhe von $3000 \mu\text{m}$. Die Schrittweite variierte je nach Probenabmessung zwischen $50 \times 50 \text{ mm}^2$ und $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.

3.2.4 Permeation- und Dichtigkeitsmessung

He-Leckratenbestimmung

Die Kontrolle der Gasdichtigkeit bzw. die Quantifizierung der Undichtigkeit von Proben erfolgte mittels He-Lecktest. Hierzu werden Dünnschichtmembranen bzw. Modulverbunde im jeweiligen Probenhalter eingebaut (Abb. 3-7 links), mittels Silikondichtungen bzw. Dichtmasse abgedichtet und der Gasraum zum Gerät evakuiert. Durch Aufgabe von Helium auf die Probenoberfläche und Detektion des He-Teilchenstroms \dot{N}_{He} im evakuierten Gasraum mittels eines Massenspektrometers kann so die Leckrate bestimmt werden. Diese ergibt sich als zeitbezogene Druck-Volumen-Änderung wie folgt:

$$Q_{Leck} = \frac{d}{dt}(pV) = \frac{\dot{N}_{He}}{N_A} \cdot R \cdot T \quad (3.3)$$

mit der Avogadro-Konstante N_A . Zur Bestimmung der flächenspezifischen Leckrate wird der Messwert [$\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$] auf die jeweilige Messfläche normiert. Die Analysen wurden an einem Gerät Typ QualyTest HLT260 (Fa. Pfeiffer Vacuum, Asstar) durchgeführt.

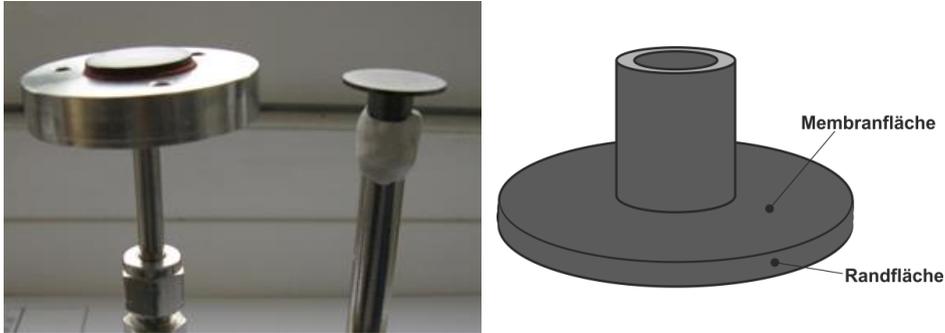


Abb. 3-7: Probenaufnahmen zur Messung der He-Leckrate für flache und gefügte Verbundproben (links) sowie schematische Darstellung der entsprechenden Leckageflächen (rechts).

Um einen Grenzwert für die maximale Leckage der hergestellten Proben zu bestimmen, wurde eine modellhafte worst-case-Abschätzung unter Anwendungsbedingungen im 3-End Betrieb durchgeführt. Unter Annahme eines mittleren O_2 -Permeationsflusses von $10 \text{ ml/min cm}^{-2}$, einer Feed / Permeat-Druckdifferenz von 1 bar, einer Sauerstoffreinheit von 99% und Vernachlässigung des Größenunterschieds zwischen He und N_2 folgt eine maximale Leckrate von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bezogen auf die gesamte Oberfläche (Membranflächen + Randfläche, Abb. 3-7 rechts) für die in dieser Arbeit verwendeten Proben im Labormaßstab ($\varnothing 20 \text{ mm}$; 1,6 mm Dicke). Zur Analyse einzelner Leckagequellen kann der Grenzwert bezogen auf die jeweilige Komponente bestimmt werden. So ergibt sich unter gleicher Annahme und Probengeometrie bei ausschließlicher Betrachtung der Randschicht (vgl. 4.5) als Leckage ein Grenzwert von $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Gasdurchströmbarkeit

Zur Messung der Durchströmbarkeit und zur Bestimmung charakteristischer Materialwerte wurden Einzelgas-Permeationsmessungen (**Single-Gas-Permeation** - SGP) an porösen Substratträgern durchgeführt. Zugrunde liegt hierbei die Abschätzung, dass falls für die Knudsen-Zahl $0,01 < \text{Kn} < 1$ gilt (Übergangsbereich), die Strömung durch den porösen Träger hauptsächlich durch viskosen Fluss und Knudsen-Diffusion stattfindet und somit andere Transportmechanismen vernachlässigt werden können. Nimmt man in diesem Fall eine additive Überlagerung der beiden Mechanismen an sowie ideale Gase, zylindrische Poren und ein hydrodynamisches Verhalten der Strömung, ergibt sich der Gasfluss wie folgt [Bene00]:

$$j^{total} = j^{kn} + j^{vis} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} + \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{d_p^2}{32\eta} \cdot p_{avg} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right) \quad (3.4)$$

mit mittlerem Druck p_{avg} . Durch Einsetzen der Permeanz $P = -j/\Delta P$ und unter Betrachtung eindimensionaler Diffusion ($\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\Delta P}{L}$, mit L = Membran- / Probendicke) folgt:

$$P = \frac{1}{RT} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} + \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{d_p^2}{32\eta} \cdot p_{avg} \right) \frac{1}{L} \quad (3.5)$$

Die Auftragung der Permeanz F über dem mittleren Druck p_{avg} ergibt eine Gerade, wobei der y-Achsenabschnitt repräsentativ für Knudsen-Diffusion und die Steigung für den Anteil des viskosen Flusses ist. Für die Messung wurden Proben mit einer Dicke von ca. 2,5 mm und einem Durchmesser von ca. 30 mm mittels sequentiellem Folienguss hergestellt und mittels zweier Silikon-Dichtringe in einem Messmodul gasdicht eingespannt (Abb. 3-8).

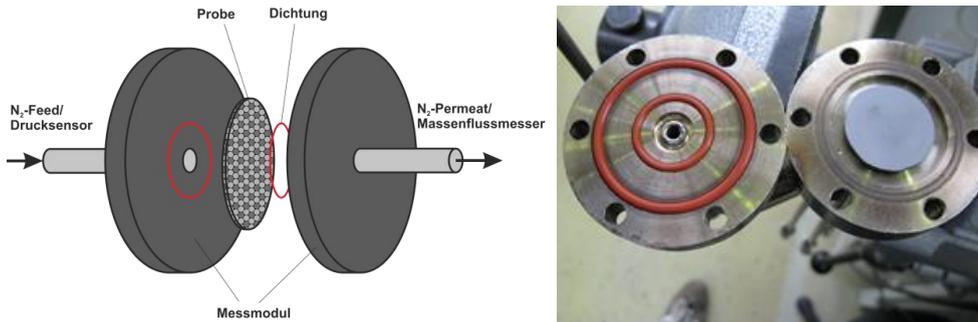


Abb. 3-8: Schematischer Messaufbau (links) und Messmodul mit Probe (rechts).

Auf der Feed-Seite wurde der Gasdruck (N_2) bei Raumtemperatur stufenweise von 1 auf 5 bar erhöht. Nach einer Einschwingzeit von 1 min wurden jeweils der Eingangsdruck (Wika CPG 1000) sowie der N_2 -Volumenstrom (Analyt-MTC MFM-35815) auf der Permeat-Seite bei Umgebungsdruck abgelesen.

Sauerstoffpermeationsmessung

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit und als Grundlage für das Aufstellen von Transportmodellen wurde die Sauerstoffpermeation einzelner Membranen sowie vollständiger Modulverbunde gemessen. Hierzu wurden zwei verschiedene Messstände und Betriebsmodi benutzt:

4-End Betrieb: Membrantabletten und geträgerte Membranen

Membrantabletten und geträgerte Membranen verschiedener Schichtdicke wurden am Permeationsprüfstand des IEK-1 im 4-End Betrieb analysiert. Hierzu wurde die Permeationsrate j_{O_2} aus der Sauerstoffkonzentration $x_{O_2}^{perm}$ im Permeatfluss F^{perm} und der aktiven Membranfläche A berechnet.

$$j_{O_2} = x_{O_2}^{perm} \cdot \frac{F^{perm}}{A} \quad (3.6)$$

Für die Messung wird die Probe in einem Quarzglasrezipienten zwischen dem inneren und äußeren Rand zweier Glasrohre mittels Federkraft eingespannt (Abb. 3-9) und in einem Ofen vom Typ RS100 (Fa. Nabertherm, Lilienthal) eingebaut. Asymmetrische Membranen können

hierbei mit dem Träger feed- oder sweepseitig eingebaut werden, wodurch unterschiedliche Transportlimitierungen untersucht werden können. Die Abdichtung erfolgt mittels beidseitig angeordneter Goldringe (\varnothing 15 mm, Dicke: 1 mm) durch Aufheizen auf 1000°C für 5 h vor Messbeginn.

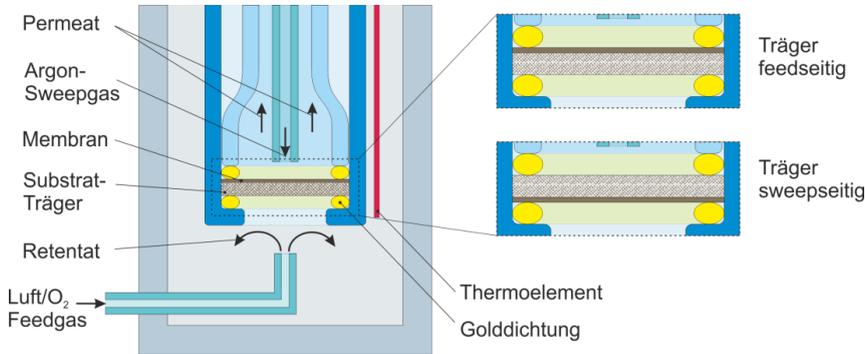


Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Membran im Messrezipienten sowie der Einbauweisen (Träger feed- / sweepseitig).

Als Feedgas werden Luft bzw. Luft-Sauerstoffgemische mit variablem O₂-Anteil und Durchflussraten von 250 bzw. 200 ml_v/min im Fall von reinem Sauerstoff verwendet. In diesem Zusammenhang kann durch die Verwendung von Sauerstoff bei feedseitig eingebautem Träger die Konzentrationspolarisation im selbigen gezielt minimiert werden. Auf der Permeatseite wird Argon als Sweep-Gas mit variablen Durchflussraten zwischen 50 und 300 ml_v/min benutzt. Beide Gasströme werden durch kalibrierte Massendurchflussregler gesteuert, die anliegende Temperatur wird durch ein Thermoelement mit 5 mm Abstand zur Membran gemessen. Durch Variation der Prozessparameter ($x_{O_2}^{feed}$, F^{feed} , F^{sweep} , T) kann so der Einfluss von Temperatur, Feedgas und Triebkraft auf die Transportmechanismen gezielt untersucht werden. Die Gaszusammensetzung des Permeats wird durch ein Massenspektrometer Typ OmniStar (Fa. Pfeiffer Vacuum) bestimmt, wobei ein Teil des Permeats in die Analysatorkammer gesaugt, ionisiert und mittels Quadrupol Stabelektroden selektiert und detektiert wird. Hierbei werden die Ionenströme Ar, O₂ und N₂ aufgenommen, Letzterer wird zur Bestimmung etwaiger Leckagen im Falle von Luft als Feed-Gas verwendet. Eine Kalibrierung erfolgt nach jedem Messpunkt über ein kommerzielles Kalibriergas (1% O₂; 0,1% N₂; Ar). Unter Annahme einer Zusammensetzung des Leckagestroms entsprechend der des Feed-Gases kann die Sauerstoffpermeation korrigiert werden:

$$j_{O_2} = \left(x_{O_2}^{perm} - x_{N_2}^{perm} \cdot \frac{x_{O_2}^{feed}}{x_{N_2}^{feed}} \right) \cdot \frac{F^{perm}}{A} \quad (3.7)$$

Im Falle von reinem Sauerstoff als Feedgas wird die unter Luft bestimmte Leckage als konstant angenommen, sodass sich die O₂-Leckage dann wie folgt zusammensetzt:

$$F_{O_2}^{Leck,O_2} = F_{O_2}^{Leck,Luft} + F_{N_2}^{Leck,Luft} \quad (3.8)$$

Zur rechnerischen Bestimmung von j_{O_2} sind die Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten der Membran notwendig. p''_{O_2} ergibt sich hierbei aus der Sauerstoffkonzentration im Permeat, wohingegen die Sauerstoffkonzentration im Retentat zur Bestimmung von p'_{O_2} nicht direkt gemessen werden kann. Diese wird stattdessen aus der Massenbilanz der Sauerstoffanteile im Feed-, Permeat- und Retentatstrom berechnet:

$$x_{O_2}^{retentat} = \frac{F^{feed} \cdot x_{O_2}^{feed} - F_{O_2}^{permeat}}{F^{feed} - F_{O_2}^{permeat}} \quad (3.9)$$

3-End Betrieb: Membran-Modulverbunde

Die Sauerstoffpermeation vollständiger Membranmodule wurde am Messstand des IEK-2 im 3-End Betrieb bestimmt. Hierzu wird das Modul in einem neu konstruierten und maßgefertigten Glasrezipienten zwischen zwei Goldringen (\varnothing 10 mm, Dicke: 1 mm) in einen Röhrenofen Typ ETO (Fa. Prüfer, Neuss) eingebaut und bei 1000°C für 5 h abgedichtet (Abb. 3-10 links). Der obere Goldring dient als Dichtung zwischen Keramik- und Glasrohr, welches über eine Feder mit Kraft beaufschlagt wird, der untere lediglich als inerte Auflage auf einer gläsernen Unterlegscheibe im Rezipienten. Durch diese Konstruktion muss nach einer Messung lediglich das gefügte Glasrohr erneuert werden, wodurch der Reparaturaufwand minimiert wird. Zudem ermöglicht das gewählte Design den Einbau verschiedener Proben bis zu einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 20 mm.

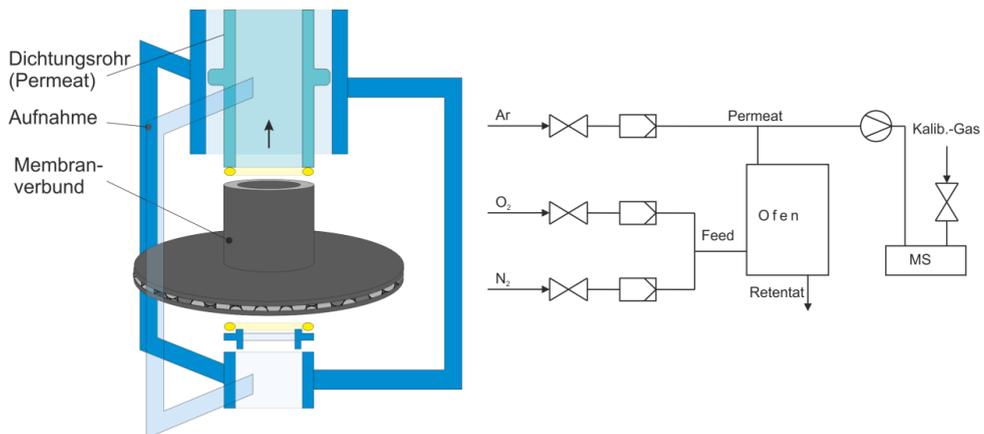


Abb. 3-10: Schematische Darstellung des Messrezipienten für Membranmodule (links) und Fließbild des Messaufbaus (rechts).

Über die Feed-Leitungen wird ein Sauerstoff / Stickstoff-Gemisch im gewünschten Verhältnis eingestellt ($x_{O_2}^{feed} = 20 - 100\%$) und auf die Unterseite der Probe eingeleitet. Das Permeat wird über das Dichtungsrohr mittels regelbarer Vakuumpumpe Typ MD 4NT vario (Fa. vacuubrand, Mönchengladbach) abgezogen und zum Massenspektrometer geleitet. Um bei kleinen Triebkräften und somit kleinen Permeatströmen einen ausreichenden Massenstrom zu erhalten, wird das Permeat hinter der Vakuumpumpe zusätzlich über einen Bypass mit 150 ml/min Argon verdünnt (Abb. 3-10 rechts). Das Retentat wird in die Umgebungsluft ab-

gegeben. Zur Untersuchung verschiedener Messbedingungen werden auch hier die Betriebsparameter während der Messung entsprechend variiert: Die Temperaturabhängigkeit wird in einem Bereich von 750°C bis 900°C unter Luft und reinem O₂ als Feed-Gas untersucht. Zur Variation des Partialdruckgefälles und somit der Triebkraft über der Probe wird der Unterdruck auf der Permeatseite ebenfalls bei wechselndem $x_{O_2}^{feed}$ zwischen 100 und 5 mbar variiert. Temperatur und Massenflüsse wurden zentral gesteuert automatisch geschaltet, die Betriebspunkte der Pumpe (Druck, Drehzahl) wurden manuell angepasst.

Die Permeationsrate j_{O_2} wird analog zum 4-End Betrieb berechnet und gleichermaßen anhand der N₂-Leckage bei Luft als Feed-Gas korrigiert. Hierbei wird der Permeatfluss F^{perm} allerdings nicht direkt erfasst, sondern über den Argon-Bypassstrom sowie die Argon-Konzentration im Permeat berechnet wird, wodurch sich (3.7) wie folgt ändert:

$$j_{O_2} = \left(x_{O_2}^{perm} - x_{N_2}^{perm} \cdot \frac{x_{O_2}^{feed}}{x_{N_2}^{feed}} \right) \cdot \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{F^{sweep}}{x_{Ar}^{perm}} \right) \quad (3.10)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ausgangswerkstoff

Das zur Probenherstellung verwendete BSCF-Pulver wurde von der Fa. Treibacher Industrie AG (Althofen) bezogen. Die Herstellung erfolgt mittels Festkörperreaktion, in welcher die Erdalkal karbonate und Übergangsmetalloxide gemischt und ausgelagert werden. Anschließend wird das Pulver mittels Gegenstrahlmühle aufgemahlen, was in einem kompakten, dichten Korn resultiert. Aufgrund der großen Menge benötigten Pulvers wurden innerhalb dieser Arbeit drei unterschiedliche Chargen BSCF-Pulver benutzt, deren Partikelgrößenverteilungen in Tab. 4-1 dargestellt sind. Die chemische Zusammensetzung aller Pulver wurde mittels ICP-OES analysiert und entsprach den geforderten Herstellerangaben (Ba: Sr = 50 / 50; Co: Fe = 80 / 20). Alle Pulverchargen wiesen kubische Einphasigkeit auf und zeigten eine monomodale Partikelgrößenverteilung.

Tab. 4-1: Zusammenfassung der Pulvercharakteristika.

BSCF-Charge	Partikelgrößenverteilung		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
TEA 83/07	1,86	3,28	5,38
TEA 60/12.1	1,07	2,02	4,07
TEA 60/12.1_750	1,60	2,93	5,21
TEA 57/13	1,35	2,58	4,58

Nach dem Wechsel zur Pulvercharge TEA 60/12.1 zeigten sich nach der Sinterung signifikante Defekte, Absplitterungen sowie eine silbrig glänzende Oberfläche (Abb. 4-1). Grund hierfür ist die starke katalytische Wirkung des BSCF-Werkstoffs in Verbindung mit Oxidationsvorgängen, welche bei geringer Partikelgröße und somit größerer spezifischer Oberfläche zu einer Entzündung der enthaltenen Organik mit plötzlichem Temperaturanstieg führt.

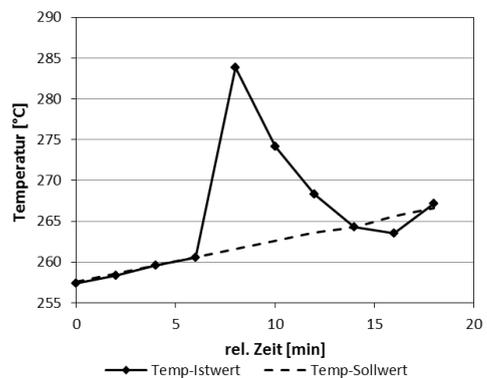


Abb. 4-1: Fehlerbild bei Verwendung von BSCF-TEA 60/12.1 im Vergleich zu TEA 83/07 (links) und Darstellung des Soll- / Istwerts der Sinter Temperatur (rechts).

Dies zeigen zum einen das symptomatische Fehlerbild sowie ein sprunghafter Anstieg der Ist-Temperatur während des Sinterns im Bereich um 250°C, in welchem der Großteil der

Organik ausgast. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche lieferte aufgrund der Messabweichung in diesem Bereich ($1,0 - 1,6 \text{ m}^2/\text{g}$) und der vergleichsweise geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Pulverchargen keine verlässlichen Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde stattdessen die Partikelgrößenverteilung der Pulver als Bewertungskriterium verwendet. Zur weiteren Herstellung wurde das Pulver der BSCF-Charge 60/12.1 vor der Verarbeitung folglich bei 750°C für 1 Stunde kalziniert (TEA 60/12.1_750), was in einem d_{50} von $2,93 \mu\text{m}$ resultiert.

Zusätzlich wurden für Randabdichtungen (vgl. 4.5.2) zwei BSCF-Pulver mit 3 bzw. 5 m% Kupfer nach [Schu08] mittels abgewandelter Pecchini-Synthese hergestellt.

4.2 Herstellung asymmetrischer Membranen

Die Analyse des Sauerstofftransports durch geträgerte Dünnschichtmembranen sowie deren Herstellung bauen auf Untersuchungen von F. Schulze-Küppers auf [Schu12]. Die Untersuchung von Proben verschiedener Substratporosität und aktivierter Membranoberfläche zeigte einen signifikanten Einfluss des Substrats sowie des Oberflächenaustausches auf die Sauerstoffpermeation derartig geträgerter Membranen.

Hierauf basierend behandelt ein Teil dieser Arbeit eine detailliertere Analyse des Transports im Übergangsbereich zwischen Festkörperdiffusion und Oberflächenaustausch. Hierzu wurden geträgerte Membranen mit verschiedenen Schichtdicken in Größenordnung der charakteristischen Membrandicke ($20 - 100 \mu\text{m}$) hergestellt und analysiert. Darüber hinaus war es Ziel, die minimale Schichtdicke für eine gasdichte, geträgerte Membran zu ermitteln.

4.2.1 Sequentieller Folienguss

Membran- und Trägerfolie werden hierbei als Verbund im Grünzustand übereinander gegossen und anschließend gemeinsam entbindert und gesintert. Dieses Verfahren eignet sich besonders bei arteigenen Trägern, da Membran und Substrat gute chemische und thermische Kompatibilität aufweisen.

Im ersten Schritt wird die Membranschicht auf einer Polymerträgerfolie abgegossen, wobei die Höhe über den Rakelspalt des Doctor-Blade eingestellt wird. Die glatte Oberfläche der Trägerfolie ermöglicht das defektfreie Abgießen auch sehr dünner Membranschichten. Schichtdicken von $20 \mu\text{m}$ bis über $400 \mu\text{m}$ wurden auf einer Versuchsgießbank bei einer konstanten Geschwindigkeit von $1,1 \text{ cm/s}$ hergestellt. Zum Erreichen von Dicken im gesinterten Zustand ab $50 \mu\text{m}$ war sequentielles Gießen notwendig, wobei jeweils die erste Schicht nach der Trocknung mit einer Zweiten übergossen wurde. Eine Raketöhe von $60 \mu\text{m}$ bzw. die Kombination aus 80 und $100 \mu\text{m}$ resultiert so beispielsweise in einer gesinterten Schichtdicke von ca. $20 \mu\text{m}$ bzw. $45 \mu\text{m}$. Schichtdicken von 5 und $8 \mu\text{m}$ wurden mit Raketöhe von 25 und $40 \mu\text{m}$ (M-25 / M-40; Tab. 4-2) bei 5 mm/s auf einer Mikrofoliengießbank hergestellt.

Im zweiten Schritt wurden nach der Trocknung die Membranschichten mit einer Raketöhe von $1,9 \text{ mm}$ bei $1,1 \text{ cm/s}$ auf der Versuchsgießbank mit dem M30-Trägerschlicker (vgl. 3.1.2) übergossen. Hierbei löst das im Schlicker enthaltene Lösungsmittel die organischen Additive in der Membranschicht an, sodass nach der Trocknung eine stoffschlüssige Verbindung bei-

der Schichten besteht. Als Porenformer wurde 30 m% Maisstärke verwendet, da hierbei eine geringe Verbundkrümmung sowie die höchste Porosität und somit auch höchste Gaspermeabilität im Vergleich zu anderen arteigenen Trägerstrukturen vorliegt [Schu12]. Mittels Loch-eisen wurden Proben mit einem Durchmesser von 24 mm aus der Folie ausgestanzt und im Anschluss in einer kombinierten Wärmebehandlung entbindert und gesintert (vgl. 3.1.5).

Die hergestellten Membranverbunde wurden hinsichtlich der Mikrostruktur und der He-Leckage charakterisiert. Auf die Analyse der Sauerstoffpermeation und der Träger-Mikrostruktur wird gesondert in Kapitel 4.3. detailliert eingegangen.

Tab. 4-2: Membranschichtdicken und Leckraten der hergestellten Verbunde („M“ kennzeichnet den Abguss auf der Mikrofoliengießbank).

Abgusshöhe [μm]	M-25 μm	M-40 μm	40 μm	80+100 μm	80+125 μm	100+150 μm	100+200 μm	800 μm	800+1000 μm
Schichtdicke- gesintert [μm]	5	8	15	45	54	61	81	253	420
He-Leckrate [$\text{mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	-	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$

Die Mikrostrukturanalyse erfolgte an Querschliffen mittels REM und ist für ausgewählte Proben exemplarisch in Abb. 4-2 dargestellt. Trägerstruktur und -porosität sind unabhängig von der Membranschichtdicke bei allen Proben konstant und entsprechen den Literaturangaben ($\epsilon_{\text{REM}} \approx 41\%$ [Schu12]). Je nach Membranschichtdicke variiert die Dicke des gesamten Verbundes, wobei die Trägerdicke im Mittel ca. 0,68 mm betrug. Die Membranschichtdicke ist bei allen Verbunden gleichmäßig und homogen. Die Porosität variiert zwischen 1,8% und 5,8% und ist bei allen Proben geschlossen. Einzig mikrofoliengegossene Verbunde mit einer Membranschichtdicke von $\sim 5 \mu\text{m}$ zeigen eine inhomogene Membranschicht mit Ausbrüchen und Fehlstellen. Dies ist auf die geringe Gründicke von ca. $8 \mu\text{m}$ zurückzuführen, welche bei einer Partikelgröße von $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$ kaum zwei Partikellagen übereinander zulässt.

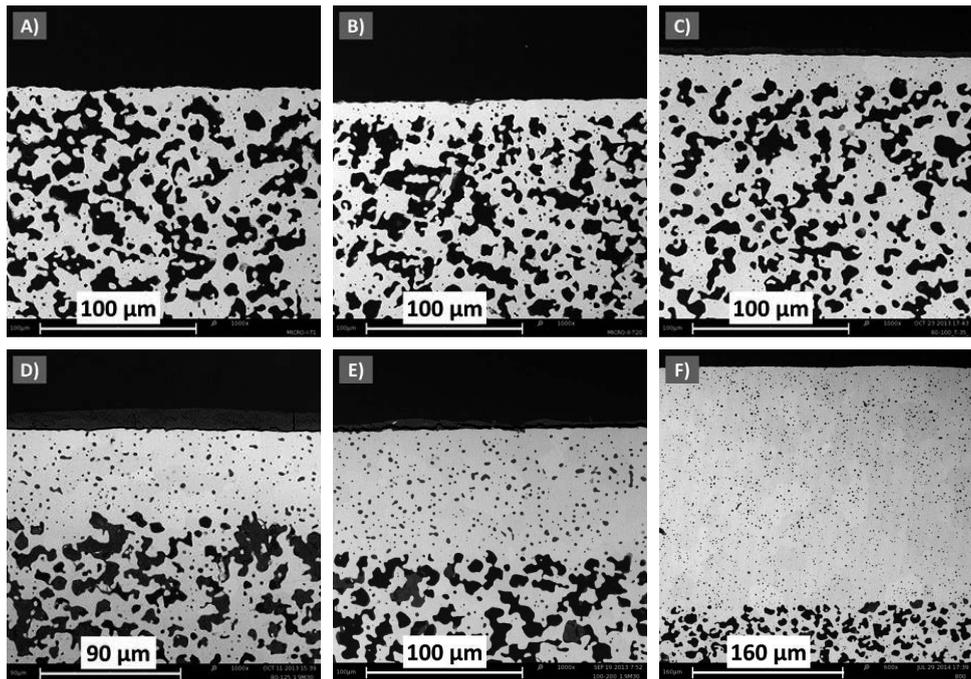


Abb. 4-2: REM-Aufnahmen der hergestellten Membranschichten A) M-25 µm, B) M-40 µm, C) 40 µm, D) 80+125 µm, E) 100+200 µm und F) 800 µm.

Die gemessenen He-Leckraten entsprechen den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse und betragen bei allen Proben mit Membranschichtdicken $> 20 \mu\text{m}$ mindestens $10^{-5} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, wobei die Leckrate mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Die mittels Mikrofolienguss hergestellten Membranschichten von $5 \mu\text{m}$ liefern kein messbares Ergebnis, während Proben mit $8 \mu\text{m}$ Membranschicht eine akzeptable Leckrate von $10^{-3} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ zeigen und somit die minimal mögliche Membranschichtdicke für Permeationsmessungen darstellen.

Eine unterschiedliche Schwindung von Träger- und Membranschicht (vgl. 2.4.1) kann zu einer zusätzlichen Verdichtung der Membranschicht während der Sinterung sowie zur Wölbung des kompletten Verbundes führen. Je nach Dickenverhältnis zwischen Membran und Träger variieren hierbei die Spannungen und die resultierenden Kräfte / Momente, wodurch es zu mehr oder weniger Wölbung kommt. Im Falle der hergestellten Proben waren die auftretenden Wölbungen gering und für die Messung der Sauerstoffpermeation im gewählten Maßstab insignifikant. Für ein Hochskalieren einer gewählten Membran-Trägerkombination müssen derartige Effekte jedoch betrachtet und die Herstellung ggf. angepasst werden.

4.2.2 Funktionalisierung der Oberflächen

Zur Analyse des Einflusses der Oberflächenlimitierung wurden Möglichkeiten zu einer Aktivierung der Membran- und Trägerschicht untersucht. Der Fokus lag hierbei auf der Vergrößerung der spezifischen Membranoberfläche durch Aufbringen einer arteigenen, hochporösen

sen Aktivierungsschicht [Baum11, Bouw96, Schu12]. Im Folgenden wird lediglich auf eine der untersuchten Aktivierungsschichten eingegangen, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit genutzt und diskutiert wird (vgl. 4.3.3).

Auftragung und Pastenherstellung erfolgte wie in 3.1.4 beschrieben mittels Siebdruck. Die Basis bildete hierbei BSCF der Charge TEA 83/07 ($d_{50} = 3,34 \mu\text{m}$), die Auftragung erfolgte mit einer Nassschichtdicke von $19 \mu\text{m}$. Die Schichtanalyse erfolgte mittels REM an Querschliffen bedruckter BSCF-Tabletten.

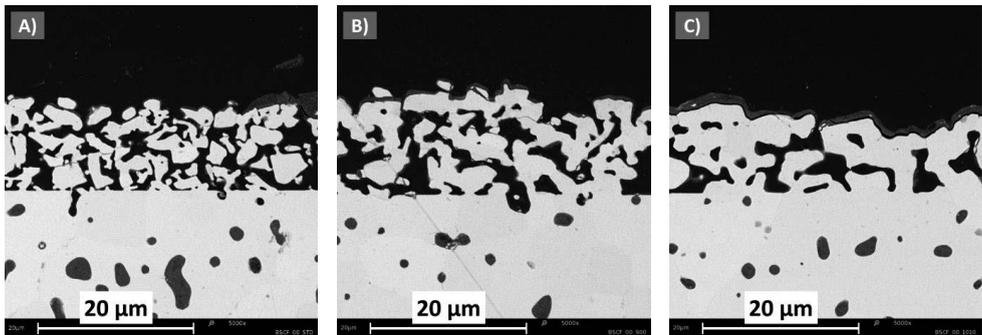


Abb. 4-3: REM-Aufnahmen der Aktivierungsschicht **A)** im Ausgangszustand nach der Sinterung, **B)** nach der Auslagerung bei 900°C , 50 h, **C)** nach der Auslagerung bei 1010°C , 5 h.

Nach der Sinterung bei 900°C für 3 h weist die Aktivierungsschicht eine feste Anbindung an das Substrat auf. Die Schichtdicke beträgt ca. $10 \mu\text{m}$ und ist über die gesamte Probe hinweg homogen. Es finden sich nur äußerst vereinzelt minimale Ablösungen / Lücken, welche auf die geringe Schichtdicke im Verhältnis zur Partikelgröße zurückzuführen sind und den Gasaustausch eher fördern als behindern. Die Porosität beträgt ca. 35%, wobei die Partikelgröße (1 - $8 \mu\text{m}$) aufgrund zahlreicher Agglomerate signifikant variiert. Diese verringern zwar die gezielte Oberflächenvergrößerung, behindern allerdings unter Umständen eine Versinterung der Schicht. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden Proben bei voraussichtlicher Anwendungstemperatur Langzeit (900°C , 50 h) sowie bei maximaler auftretender Dichttemperatur Kurzzeit (1010°C , 5 h) ausgelagert. Nach 50 h bei 900°C tritt keine Verdichtung auf (Dicke $9,5 \mu\text{m}$; $\epsilon = 35\%$; Abb. 4-3B). Nach Auslagerung bei 1010°C zeigt sich eine signifikante Veränderung der Mikrostruktur mit Abnahme der Schichtdicke ($8 \mu\text{m}$) und Porosität (ca. 25%; Abb. 4-3C). Dies deutet auf eine gute Stabilität im Anwendungsfall hin, Temperaturen über 900°C müssen jedoch vermieden bzw. die Dauer des Einsatzes minimiert werden.

Zusätzliche Ansätze zur Optimierung derartiger Aktivierungsschichten umfassten die Variation der Pulverpartikelgröße und das Hinzufügen von Porenbildnern (z.B. Kohlenstoff) sowie Katalysatormaterial (Palladium) zur keramischen Schicht, wobei vor allem Letzteres vielversprechende Ergebnisse lieferte. Außerdem wurden Untersuchungen hinsichtlich der thermischen Stabilität der porösen Schichten, des Einflusses der Schichtdicke sowie eine gleichzeitige Infiltration der Aktivierungsschicht und des Substratträgers mittels eines Katalysators durchgeführt. Für eine detaillierte Betrachtung diesbezüglich wird auf [Nieh11] verwiesen und nicht weiter an dieser Stelle eingegangen.

4.2.3 Zusammenfassung

Asymmetrisch geträgerte Membranen können bis zu einer minimalen Membranschichtdicke von 8 μm mittels sequentiellm Folienguss und Co-Firing hergestellt werden. Unabhängig von der Schichtdicke ist hierbei die Verbundkrümmung gering und entspricht ebenso wie die Porosität (ca. 41%) den Literaturergebnissen für den ausgewählten Träger. Die Leckraten aller hergestellten Verbunde sind mit $< 10^{-3} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ausreichend für Permeationsmessungen. Eine Aktivierung der Membranoberfläche ist durch das Aufbringen einer porösen BSCF-Schicht realisierbar, welche eine gute Anbindung und thermische Stabilität bei 900°C aufweist. Die Spezifische Oberfläche bzw. die Partikelgröße des verwendeten BSCF-Pulvers hat einen signifikanten Einfluss auf das Ausbrennen der Organik, wobei ein $d_{50} > 2,5 \mu\text{m}$ ausreicht, um ein Entzünden während der Sinterung zu vermeiden.

4.3 Modellierung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran

Wie bereits in 2.2 dargestellt basiert der Sauerstofftransport durch eine geträgerte Membran auf einer Kombination verschiedener Transportmechanismen, wobei jeder einzelne limitierend auf den Gesamttransport wirken kann. Betrachtet man den Querschnitt einer solchen Membran, kann der Transport als eine Reihenschaltung von Widerständen beschrieben werden, welche die Festkörperdiffusion, den Oberflächenaustausch sowie die Konzentrationspolarisation in der Gasphase und dem Träger darstellen (Tab. 4-4). Eine Einzellimitierung besteht, falls die Triebkraft durch einen einzelnen Transportvorgang derart abgesenkt wird, sodass alle anderen zu vernachlässigen sind.

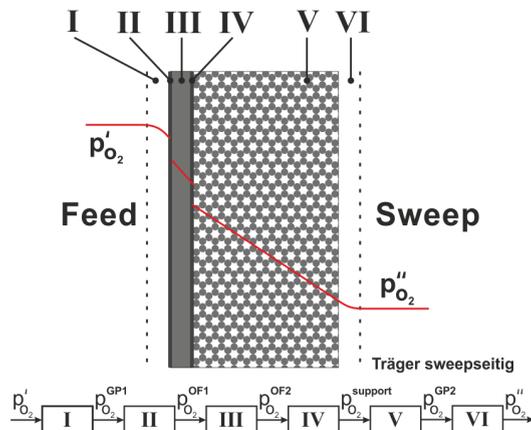


Abb. 4-4: Zonenmodell mit Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks und entsprechendes Widerstandsmodell entlang einer asymmetrischen Membran [Schu12].

Jeder dieser Mechanismen hängt außerdem von an den jeweiligen Bereichsgrenzen herrschenden Sauerstoffpartialdrücken ab. Hierdurch besteht eine Wechselwirkung zwischen den Transportvorgängen, was eine isolierte Betrachtung einzelner Mechanismen erschwert. Eine Beschreibung des Gesamttransports erfordert somit eine Kombination verschiedener Ansätze, welche den jeweilig vorherrschenden Transportmechanismus wiedergeben. Im Fol-

genden wird die schrittweise Entwicklung und Zusammenführung der einzelnen Transportvorgänge beschrieben. Hierbei werden hauptsächlich, sowohl bei der Modellbildung als auch bei der Validierung, Membranverbunde mit sweepseitigem Substratträger angenommen bzw. verwendet. Grund hierfür ist die Betriebsart während einer potentiellen industriellen Anwendung wie z.B. im Oxyfuel-Prozess, wo das Feed-Gas mit Überdruck auf die Membran trifft und der Träger zur besseren mechanischen Stabilisierung auf der Sweep-Seite angeordnet ist. Die grundlegende Modellentwicklung basiert auf bereits vorhandenen Messergebnissen von Proben mit 20 bzw. 70 μm Membranschichtdicke auf M30-Trägern. Zur Untersuchung des Einflusses der Trägerporosität wurden zusätzlich Messergebnisse von Membranschichten auf einem mit 20 m% Maisstärke (M20, [Schu12]) hergestellten Trägersubstrat verwendet. Zur genaueren Analyse des Modellansatzes in Bezug auf die in dieser Arbeit verwendete Trägerstruktur wurden weitere Proben mit Membranschichtdicken von 8 - 400 μm und M30-Träger hergestellt (vgl. 4.2.1) und die Sauerstoffpermeation bestimmt.

4.3.1 Modellentwicklung für Membran, Träger und Gasphase

Die Umsetzung und Untersuchung der Modellierung erfolgte in enger Kooperation mit dem Projektpartner KIT-IMVT, welcher die Umsetzung der computergestützten Modellierung mit BFM und Computational Fluid Dynamics (CFD) übernahm.

Als erster Ansatz wurden auf Grundlage einer asymmetrischen Membran lediglich Membranschicht und Träger betrachtet (Abb. 4-5 links). Die Beschreibung des Transports erfolgt im Fall der Festkörperdiffusion mittels der Wagner-Gleichung (WG (2.6) - vgl. 2.2.1), für die Gasdiffusion durch den porösen Substratträger wird das Binary-Friction-Modell (BFM (2.23) - vgl. 2.2.3) verwendet. Letzteres ist zum einen in den kleinen Knudsen-Zahlen begründet, bei welchen das BFM das Dusty-Gas-Modell übertrifft sowie in der größeren Anwendungsvielfalt (Gleitungsphänomene usw.), aufgrund welcher das BFM das DGM zunehmend ersetzt. Da die Modellentwicklung weitgehend vor bzw. parallel zur Bestimmung von Kennwerten (4.3.2) und Beschreibung von Oberflächenmerkmalen (4.3.3) ablief, wurde hier einheitlich die bereits vorweg mittels REM-bestimmte Porosität von $\varepsilon = 0,41$ verwendet. In diesem ersten Ansatz wurden außerdem zylindrische Poren ($\tau = 1$) angenommen.

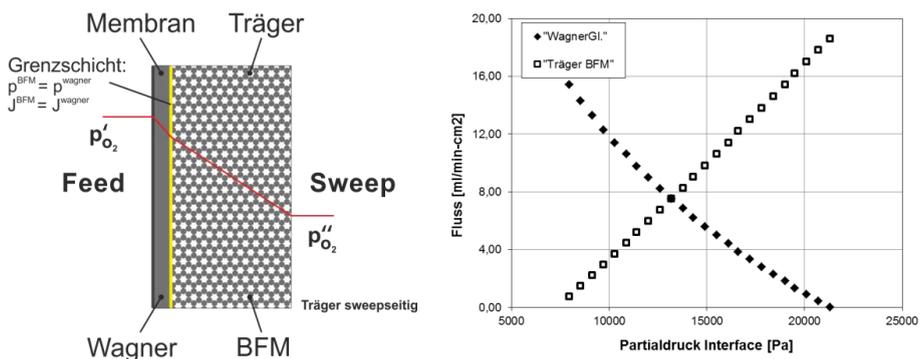


Abb. 4-5: Schematische Darstellung des ersten Modellansatzes mittels BFM und WG (links) sowie Ergebnis der Rechnung (rechts).

Als Datenbasis dienen Permeationsmessungen von 70 μm dicken Membranschichten auf M30-Trägern (sweepseitig; 250 ml/min Luft-Feed; 40 ml/min Argon-Sweep; 900°C). Beide Transportprozesse wurden unabhängig voneinander mathematisch beschrieben, wobei als notwendiges Kriterium gilt, dass an der Grenzschicht Membran-Träger Sauerstoffpartialdruck und Sauerstofffluss gleich sind. Da lediglich die Partialdrücke p'_{O_2} (200 mbar) und p''_{O_2} (68 mbar) durch Messungen bestimmt bzw. abgeschätzt werden können, wird in beiden Modellen der Fluss in Abhängigkeit des Partialdruckes am Interface variiert und der Schnittpunkt ermittelt (Abb. 4-5 rechts). Demnach wäre der Partialdruck am Interface 133,25 mbar. Dies liefert einen berechneten O_2 -Fluss von $7,6 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, welcher im Vergleich die Ergebnisse von Permeationsmessungen ($2,2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) um fast den Faktor 4 übersteigt.

Als Weiterentwicklung wurde zusätzlich zur bisherigen Betrachtung der Gasphasentransport, d.h. die An- und Abströmung des Trägers und der Membran, mit einbezogen (Abb. 4-6 links). Die Beschreibung des O_2 -Feedgases und Ar-Sweepgases erfolgt mittels ANSYS-FLUENT anhand der geometrischen Daten des für die Messungen verwendeten Permeations-Versuchsstandes. In diesem Zusammenhang wurde nun eine Tortuosität von $\tau = 1,5$ verwendet, da erste Ergebnisse der Trägeruntersuchungen (4.3.2) bereits eine Tortuosität von $1 < \tau < 2$ als realistisch andeuteten. Der für die Porosität benutzte Wert verblieb unverändert ($\varepsilon = 0,41$).

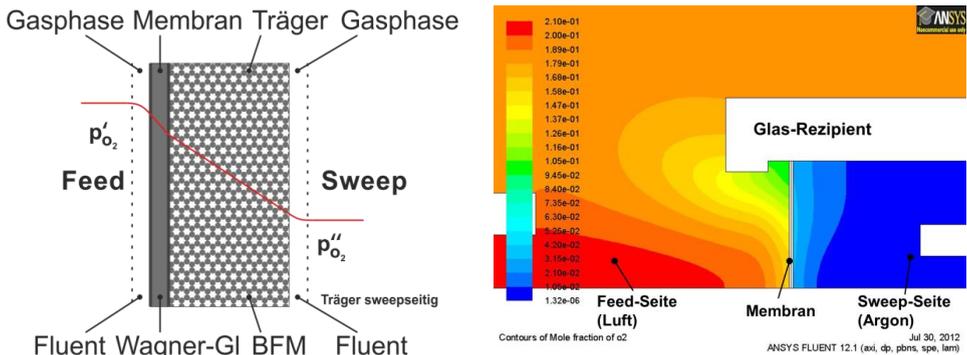


Abb. 4-6: Schematische Darstellung der erweiterten Betrachtung (links) sowie exemplarische CFD-Modellierung der O_2 -Konzentration mit 50ml/min ArSweepgas (rechts, Quelle: KIT-IMVT).

Hierbei wird der Gasraum in einzelne Elemente unterteilt, sodass eine örtliche Auflösung der Informationen ($x_{\text{O}_2}, x_{\text{N}_2}, x_{\text{Ar}}, p_{\text{O}_2}, v$) möglich ist (Abb. 4-6 rechts). Membran und Träger werden nicht innerhalb FLUENT diskretisiert, sondern als Wand angenommen. An den Schnittstellen Gasphase-Membran sowie Träger-Gasphase werden die Ergebnisse der einzelnen Elemente im Rahmen des CFD-Programms an eine user-defined-function (UDF) in C-Code übergeben, welcher die WG und das BFM enthält und somit sukzessiv den Transport durch Membran und Träger übernimmt. Als Resultat wird auch die Probe nicht mehr als ein einzelner Körper betrachtet, sondern in 24 radiale Kreis-Segmente aufgeteilt, deren Informationen (O_2 -Fluss, O_2 -Partialdruck) wieder an das CFD-Programm an der Trägeroberfläche (Sweepseite) übergeben werden. Alle Berechnungen fanden unter den Randbedingungen der 2-D-

Achsensymmetrie sowie einer laminaren und stationären Strömung statt. Der so ermittelte O_2 -Fluss für eine $70\ \mu\text{m}$ dicke M30-geträgerte Membran liegt mit $2,6\ \text{ml cm}^{-2}\ \text{min}^{-1}$ weitaus näher an den experimentellen Ergebnissen und stellt eine signifikante Verbesserung des Modells dar. Grund hierfür ist neben der zusätzlichen Betrachtung der Gasphase besonders die diskretisierte Auflösung der Membran und der Gasräume.

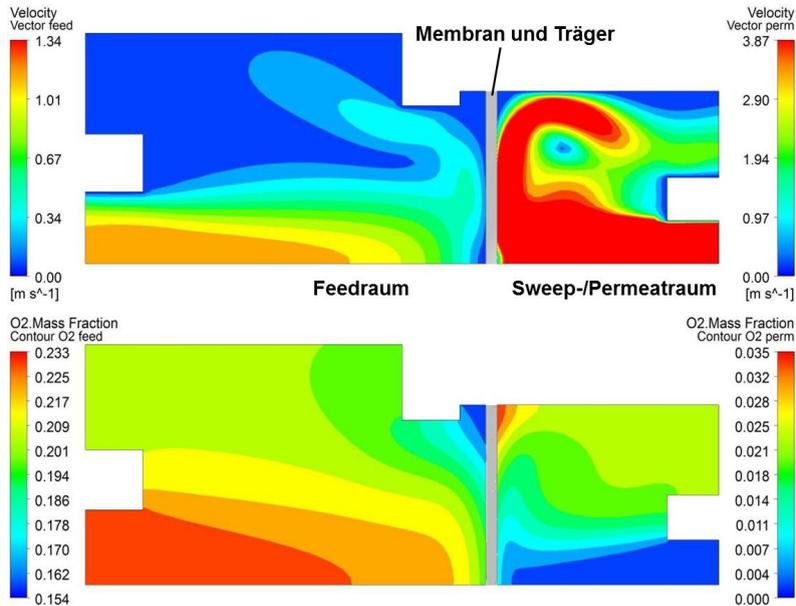


Abb. 4-7: CFD-Analyse des Geschwindigkeits- (oben) und O_2 -Konzentrationsprofils (unten) für eine $70\ \mu\text{m}$ -M30 probe bei 250 ml/min Luft-feed und 300 ml/min Ar-Sweep (Quelle: KIT-IMVT).

In diesem Zusammenhang deutet das Konzentrationsprofil (Abb. 4-7 unten) auf eine signifikante Konzentrationspolarisation sowohl im Feed- als auch im Sweep-Gasraum hin. Hierbei ist ein starker, radialer O_2 -Konzentrationsgradient zu erkennen, besonders nahe der Membran- / Trägeroberfläche, was wiederum zu einem inhomogenen Partialdruckgefälle und Sauerstofffluss führt. Grund hierfür ist vermutlich die unzureichende Zuführung des Feed- und Sweepgases. Wie im Geschwindigkeitsprofil (Abb. 4-7 oben) zu sehen, besteht vor allem auf der Feed-Seite ein starker Geschwindigkeitsgradient in der Strömung mit Wirbelbildung am Rand der Membranoberfläche [Li14]. Dieser Effekt ist auf der Sweep-Seite weniger ausgeprägt, zeigt aber, dass hohe Sweepraten von 300 ml/min notwendig sind, um die Konzentrationspolarisation effektiv zu senken. Dies führt wiederum zu einem stärkeren Einfluss anderer Transportmechanismen (Oberflächen- / Festkörpertransport), da eine teilweise Limitierung aufgrund des Gasphasentransports aufgehoben wird. Zusätzlich verstärkt eine Steigerung des Sweep-Gasstromes durch Änderung des Partialdruckverhältnisses gleichzeitig den Einfluss der Konzentrationspolarisation auf der Feed-Seite [Li14]. Derartige punktuelle Abweichungen verdeutlichen die Notwendigkeit einer diskretisierten Modellierung des Transportes und sind ein Hauptgrund für die bessere Annäherung der Simulation an die experimentellen Ergebnisse. Aus diesem Grund bildet dieser Modellansatz aus Wagner-GI. und BFM ge-

koppelt in einer FLUENT-Umgebung die Grundlage für die im Folgenden beschriebenen weiteren Untersuchungen.

4.3.2 Ermittlung von charakteristischen Probenkennwerten

Unabhängig vom ausgewählten Modell erfordert die Beschreibung des Transports durch den Träger und angrenzender Zonen die Bestimmung charakteristischer Kennwerte des porösen Substrats. Wichtigste Größen sind hierbei Porosität ε , Tortuosität τ , Porendurchmesser / -radius d_{pore} / r_{pore} sowie die spezifische Oberfläche A_{spez} . Diese dienen somit auch als Basis für die Beschreibung des Oberflächenaustauschs der trägerseitigen Membranoberfläche (vgl. 4.3.3). Die Röntgencomputertomographie ermöglicht als einziges Verfahren die Bestimmung aller Kennwerte und wurde daher hauptsächlich zur Analyse genutzt. Zur Überprüfung der Messergebnisse wurden vergleichende Untersuchungen einzelner Kennwerte mittels Rasterelektronenmikroskopie und Durchströmungsmessungen durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie

Als gängigste Methode zur Untersuchung der Mikrostruktur wurden Querschnitte von Proben mittels REM analysiert. Hierbei wurden für den Vergleich mit anderen Messverfahren neben Substraten mit 30 m% Maisstärke (M30) zusätzlich Proben mit 20 m% Maisstärke (M20, entsprechend [Schu12]) als Porenformer verwendet. Die Analyse und graphische Auswertung jeweils mehrerer Proben zeigte kaum Abweichungen und resultierte in einer Porosität von $\varepsilon = 41\%$ und $\varepsilon = 34\%$ für M30 bzw. M20-Trägerschichten (Abb. 4-8).

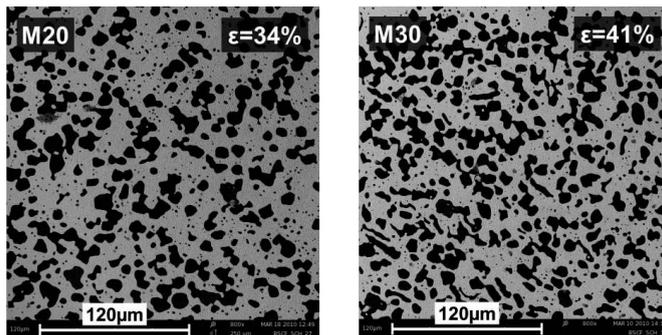


Abb. 4-8: Mikrostruktur der Substratträger mit 20 m% (links) und 30 m% Maisstärke (rechts).

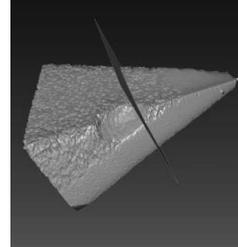
Röntgencomputertomographie

Wie bei der REM-Analyse wurden zwei verschiedene Proben (20 μm -Membran auf M30-Träger bzw. 70 μm -Membran auf M20-Träger) untersucht. Nach Präparation und Messung (vgl. 3.2.3) wurden die einzelnen Schnittbilder zu einem vollständigen 3-D-Modell zusammengefügt. Aus diesem Datensatz wurden je Probe vier Subvolumen ($2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$ bis $1 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$) herausgeschnitten, um sowohl die Rechenzeit zu verringern als auch die Abweichung der Ergebnisse zu untersuchen. Nach Segmentierung der Voxel entsprechend des Graustufen-Kontrasts in BSCF-Vollmaterial bzw. Porenraum wurden Porosität, Tortuosität, mittlerer Porenradius und spezifische Oberfläche für die jeweiligen Subvolumen quantifiziert. Tab. 4-3 und Tab. 4-4 fassen die Ergebnisse des jeweiligen Substratträgers im Vergleich zu REM- / Literaturwerten zusammen. In diesem Zusammenhang ist eine gewisse Abweichung

zu erwarten, da die XCT-Messung aufgrund des dreidimensionalen Charakters den vollständigen Porenraum abdeckt, anstatt lediglich eine Reihe von Querschnitten zu betrachten, wie im Falle der REM-Analyse.

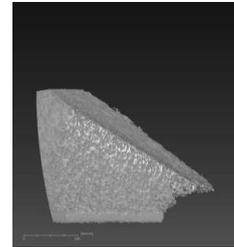
Tab. 4-3: Ergebnisse der XCT-Messung des M20-Substrats.

M20	Vol. 1	Vol. 2	Vol. 3	Vol. 4	Mittelwert
2D-Porosität (REM)	-	-	-	-	34% _[Schu12]
3D-Porosität	30,2%	28,2%	34,1%	32,3%	31,2%±2,2%
Tortuosität	1,2	1,2	1,1	1,3	1,2±0,1
$A_{\text{spez}} [\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3]$	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2±0,04
$r_{\text{pore,mean}} [\mu\text{m}]$	1,1	1,4	1,7	1,4	1,4±0,2
$r_{\text{öffnung}} [\mu\text{m}]$	-	-	-	-	1,67 _[Schu12]



Tab. 4-4: Ergebnisse der XCT-Messung des M30-Substrats

M30	Vol. 1	Vol. 2	Vol. 3	Vol. 4	Mittelwert
2D-Porosität (REM)	-	-	-	-	41%
3D-Porosität	47,4%	44,4%	47,5%	42,9%	45,6%±2,0%
Tortuosität	1,4	1,5	1,4	1,3	1,4±0,1
$A_{\text{spez}} [\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3]$	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3±0,06
$r_{\text{pore,mean}} [\mu\text{m}]$	1,5	1,6	1,9	1,5	1,6±0,2
$r_{\text{öffnung}} [\mu\text{m}]$	-	-	-	-	1,67 _[Schu12]



Die Ergebnisse bestätigen die höhere Porosität des M30-Trägers (46%) im Vergleich zum M20-Träger (31%). Allerdings übertreffen die XCT-Messergebnisse die REM-Vergleichsmessungen um ca. 4%-Punkte beim M30-Substrat, liegen aber ca. 4%-Punkte niedriger im Falle des M20-Substrats. Ein gewisser Teil dieser Abweichung ist wahrscheinlich in der eingeschränkten Auflösung der XCT / REM-Daten begründet, da die kleinsten Poren ($d_{\text{pore}} < 1 \mu\text{m}$) nur eine sehr kleine Zahl an Voxel / Pixel enthalten. Hierdurch ist das errechnete Volumen anfälliger für Rauschen im Datensatz als im Falle von größeren Poren. Auffallend ist zudem, dass eine signifikante Abweichung zwischen den Ergebnissen einzelner Subvolumen der gleichen Probe besteht. Dies ist höchstwahrscheinlich in einer inhomogenen Kontrastverteilung über der Probe aufgrund starker Absorption begründet und muss bei der weiteren Auswertung und Nutzung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Tortuosität variiert im Gegensatz hierzu kaum zwischen den untersuchten Trägertypen M20 (1,2) und M30 (1,4). Die mittleren Porenradien ähneln den Literaturangaben für Porenöffnungsradien, welche mittels Hg-Porosimetrie untersucht wurden [Schu12]. Öffnungsradien entsprechen normalerweise nicht dem mittleren Porenradius, sondern stellen die jeweils kleinste Öffnung des Porenkanals dar. Eine annähernde Übereinstimmung kann aber im Falle einer großen Anzahl von Schlauchporen auftreten, deren Existenz zusätzlich die geringe Tortuosität nahe 1 unterstützt.

Einzelgaspermeationsmessung

Einzelgas-Permeationsmessungen wurden lediglich an einer M30-Substrattablette durchgeführt. Die Methodik ähnelt hierbei dem späteren Einsatz und stellt so neben REM / XCT eine unabhängige Messmethode zur Validierung der Ergebnisse dar. Zur Abschätzung der beim Gastransport beteiligten Mechanismen wurde die Knudsen-Zahl des Substrats für Stickstoff bei Raumtemperatur (25°C), Umgebungsdruck (1 bar) und mittels des gemessenen Porenradius (1,6 μm) zu $\text{Kn} = 0,03$ bestimmt (vgl. 2.2.3). In diesem Fall befindet sich die Strömung an der unteren Grenze des Übergangsbereichs ($0,01 < \text{Kn} < 1$) und beruht daher hauptsächlich auf viskosem Fluss sowie Knudsen-Diffusion. Somit können andere Mechanismen vernachlässigt werden und eine Auswertung nach [Bene00] ist möglich (vgl. 3.2.4).

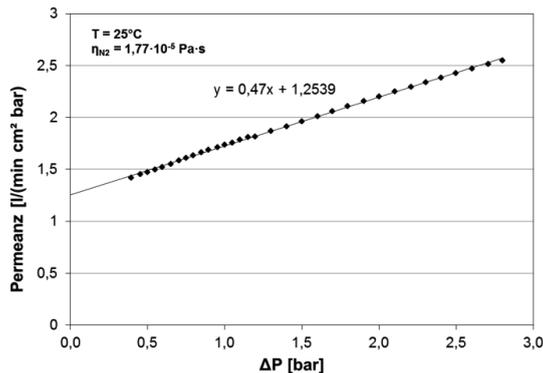


Abb. 4-9: Permeanz in Abhängigkeit der Druckdifferenz mit linearer Regression.

Abb. 4-9 zeigt die gemessene Permeanz in Abhängigkeit der N_2 -Druckdifferenz Δp_{N_2} , welche in guter Näherung linear beschrieben werden kann. Nach Umformung wurden aus Steigung und y-Achsenabschnitt der mittlere Porendurchmesser $d_p = 2,2 \mu\text{m}$ und das Verhältnis $\varepsilon/\tau = 0,48$ bestimmt. Der Porenradius ist zwar geringer, liegt aber im Bereich der Ergebnisse der XCT-Messung. Ausgehend von einer Porosität von ca. 45% (REM / XCT) ergibt sich außerdem eine Tortuosität von ca. 0,93. Dieser Wert ist unrealistisch ($\tau \geq 1$), entspricht aber innerhalb der möglichen Messabweichung einem erwarteten Wert von nahe 1.

Zusammengefasst stimmen Porenradius, Tortuosität und Porosität der verschiedenen Messverfahren in der Größenordnung mit den Ergebnissen der XCT-Messung überein und bestärken somit deren Verlässlichkeit. Eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit wäre durch zusätzliche Messkampagnen möglich. Dies wäre im Falle der XCT-Methode die Analyse dünner Substratzylinder mit geringerer Absorption, in Bezug auf Gaspermeationsmessungen die Verwendung weiterer Gase mit verschiedenen Moleküldurchmessern. Beides wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt.

4.3.3 Beschreibung des Oberflächenaustauschs

Zur weiteren Verbesserung des Modells wurden neben den bereits implementierten Mechanismen zusätzlich Merkmale des Oberflächenaustausches berücksichtigt. Als Basis dient die Wagner-Gleichung (2.7), erweitert durch die charakteristische Dicke L_c , welche den Über-

gang zur Oberflächenlimitierung kennzeichnet. Lane et al. [Lane99] stellten in diesem Zusammenhang die Aufteilung der charakteristischen Dicke in zwei verschiedene L_c -Werte für die Membranseiten abhängig vom jeweiligen Partialdruck vor:

$$j_{O_2} = -\frac{1}{L + L_c(p'_{O_2}) + L_c(p''_{O_2})} \cdot \frac{RT}{16 F^2} \cdot \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} d \ln p_{O_2} \quad (4.1)$$

Da die spezifische Oberfläche einen der Haupteinflussfaktoren des Oberflächenaustausches darstellt, wird innerhalb der Wagner-Gleichung ein Korrekturfaktor zum jeweiligen Austauschkoefizienten der charakteristischen Membrandicke hinzugefügt. Dieser stellt das Verhältnis zwischen theoretischer und realer Größe der Oberfläche dar. Aufgrund der Differenzierung zwischen freier Membran- und Trägerseite analog zu (4.1) werden somit beide geometrischen Einflüsse getrennt betrachtet:

$$L_c^{\beta'} = \frac{D_s}{\beta' \cdot k_s} \text{ bzw. } L_c^{\beta''} = \frac{D_s}{\beta'' \cdot k_s}, \beta^i = \frac{A_{eff}^i}{A_{geom}} \quad (4.2)$$

mit den beiden Geometriefaktoren β' und β'' der Träger- bzw. freien Membranseite sowie der jeweilig effektiven Oberfläche A_{eff} und der theoretisch flachen Oberfläche A_{geom} . Unter Annahme kleiner Partialdruckgradienten ($L_c(p'_{O_2}) = L_c(p''_{O_2})$) und durch Kombination zu einem gemeinsamen Korrekturfaktor folgt:

$$L_c^\beta = L_c^{\beta'} + L_c^{\beta''}, \beta = \frac{\beta' \cdot \beta''}{\beta' + \beta''} \quad (4.3)$$

β'' bezieht sich auf die Oberflächenrauigkeit und kann mittels Topographieuntersuchungen bestimmt werden ($\beta'' = 1,25$ [Schu12]). Auf der Trägerseite ergibt sich β' zum einen aus der durch den Träger reduzierten, offenen Membranoberfläche A_{offen} . Zum anderen handelt es sich um einen arteigenen Träger, daher nimmt ein Teil des Substrats elektrochemisch aktiv am Sauerstofftransport teil [van 04, DENG94]. Dieser Effekt findet nur in einem begrenzten Bereich des Trägers nahe der Membranoberfläche statt, da ein Sauerstoffaustausch im weiter entfernten Porenraum aufgrund der langsamen Festkörperdiffusion durch das Substratskelett ineffektiv ist. Somit muss neben der offenen Membranoberfläche zusätzlich die aktiv teilnehmende Oberfläche des Trägers $A_{akt-support}$ berücksichtigt werden (Abb. 4-10):

$$\beta' = \frac{A_{offen} + A_{akt-support}}{A_{geom}} \quad (4.4)$$

Die offene Membranoberfläche wird mithilfe der Trägerporosität ε berechnet

$$A_{offen} = A_{geom} \cdot \varepsilon \quad (4.5)$$

wohingegen die aktive Trägeroberfläche $A_{akt-support}$ aus der volumenspezifischen Oberfläche A_{spez} des Trägers, der Membranquerschnittsfläche A_{geom} sowie der aktiven Länge des Trägers L_{akt} hervorgeht [Chan08, Lee97]. Letztere beschreibt den Bereich des Trägers, welcher zusätzlich am Transport teilnimmt (vgl. 2.2.3) und basiert rein auf Materialkennwerten.

$$A_{akt-support} = A_{spez} \cdot A_{geom} \cdot L_{akt} \quad (4.6)$$

mit
$$L_{akt} = \sqrt{\frac{L_c}{A_{spez}} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\tau}} \quad (4.7)$$

Die charakteristischen Kennwerte des Trägers (ε , τ , A_{spez}) wurden hierbei wie in 4.3.2 beschrieben mittels XCT-Messungen bestimmt.

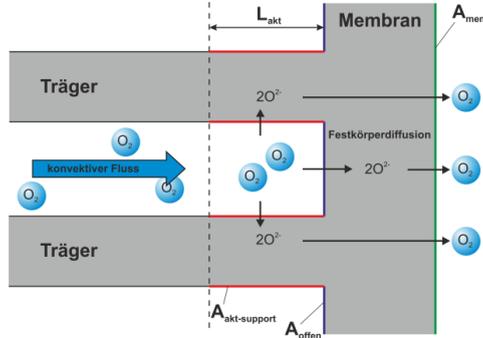


Abb. 4-10: Schematische Darstellung der Membran mit aktivem Teil des Substratträgers [Nieh11].

Die Kombination beider Korrekturfaktoren und das Einsetzen in (2.7) liefern eine modifizierte Version der Wagner-Gleichung, welche Festkörperdiffusion, Oberflächenaustausch sowie den Einfluss der Oberflächentopographie berücksichtigt:

$$j_{O_2} = -\frac{1}{(L + L_c^\beta)} \cdot \frac{RT}{16 F^2} \cdot \sigma_{ion} \cdot \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \quad (4.8)$$

Da wie in 4.3.1 beschrieben eine Kombination aller Mechanismen den Sauerstofftransport beeinflusst, müssen zur isolierten Betrachtung dieses Modellansatzes für Oberflächen andere Transportlimitierungen experimentell möglichst ausgeschlossen werden. Hierzu wurden Permeationsmessungen von Proben mit feedseitigem Träger, verschiedenen Membranschichtdicken, Trägerporositäten und aktivierter Membranoberfläche verglichen (Abb. 4-11).

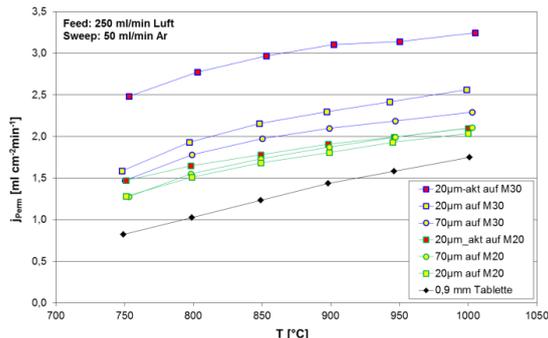


Abb. 4-11: Sauerstoffpermeation von z.T. aktivierten 20 / 70 µm dicken Membranen auf M20 / M30-Substratträgern im Vergleich zu einer 0,9 mm Vollmaterialtablette.

Bei Proben mit M20-Substrat ($\varepsilon = 34\%$) zeigen sich weder bei Variation der Membranschichtdicke noch bei Verwendung einer Oberflächenaktivierung wesentliche Änderungen der Permeationsrate, sodass von einer starken Trägerlimitierung ausgegangen werden kann. Im Falle des M30-Substrats ($\varepsilon = 45\%$) führt eine Reduzierung der Membrandicke von 70 auf 20 μm zwar zu einer Steigerung von 9%, verglichen mit einer 0,9 mm dicken Membrantablette (900°C) entspricht dies aber nur einer Steigerung um den Faktor 1,8 trotz Reduzierung der Membrandicke um Faktor 45. Somit übt im Falle von Luft als Feedgas der Träger aufgrund starker Konzentrationspolarisation einen signifikanten bzw. limitierenden Einfluss auf den Gesamttransport aus. Erst wenn der Transport nicht primär durch den Träger bestimmt ist, besteht ein starker Einfluss aufgrund des Oberflächentransports, was durch die Steigerung der Sauerstoffpermeation mittels Oberflächenaktivierung im Falle von M30-Proben verdeutlicht wird, wohingegen die Aktivierung bei M20-Trägern keinen Einfluss hat.

Im Gegensatz hierzu kann durch die Verwendung von Sauerstoff als Feedgas sowohl die Konzentrationspolarisation im Träger als auch in der feedseitigen Gasphase weitgehend beseitigt werden. Abb. 4-12 zeigt die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft, d.h. dem Verhältnis zwischen Sauerstoffpartialdrücken im Retentat und Permeat bei reinem Sauerstoff als Feedgas und 900°C.

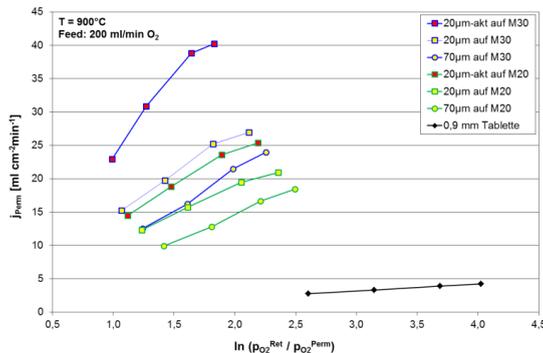


Abb. 4-12: Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft von z.T. aktivierten 20 / 70 μm dicken Membranen auf M20 / M30 Substratträgern im Vergleich zu einer 0,9 mm Vollmaterialtablette. Sweep: 50 - 300 ml/min Ar.

Selbst bei Proben mit M20-Träger wird nun eine signifikante Steigerung der Permeationsrate durch Reduzierung der Membranschichtdicke bzw. Oberflächenaktivierung erreicht. Somit schließt die Verwendung von Sauerstoff als Feedgas bei feedseitigem Träger die Konzentrationspolarisation im Träger aus und reduziert die entsprechende Trägerlimitierung erheblich. Dies ermöglicht eine Untersuchung anderer Mechanismen, deren Einfluss am Gesamttransport folglich steigt. Dennoch ist zu bemerken, dass eine Variation der Mikrostruktur bzw. der Versuchsbedingungen nicht nur einen einzelnen Transportmechanismus, sondern zusätzlich den Sauerstoffpartialdruck über der gesamten Membran verändert. Dies beeinflusst die Triebkraft und somit auch alle anderen involvierten Transportmechanismen (z.B. Oberflächenreaktionen $k_s \sim p_{\text{O}_2}^n$ mit n als positiver Konstante [van 97] sowie die Konzentrationspolarisation auf der Permeatseite).

Zur Analyse des entwickelten Modellansatzes wurden entsprechende Permeationsmessungen an Proben bei jeweils vier unterschiedlichen Sweepgas-Flüssen (50, 100, 200, 300 ml/min) durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen. Abb. 4-13 zeigt die O₂-Permeationsrate normiert auf die Triebkraft, $j_{perm} / \ln \frac{p'}{p''}$ entspr. (2.7), in Abhängigkeit der Membrandicke für asymmetrische Proben mit M30-Träger und Vollmaterialtabletten.

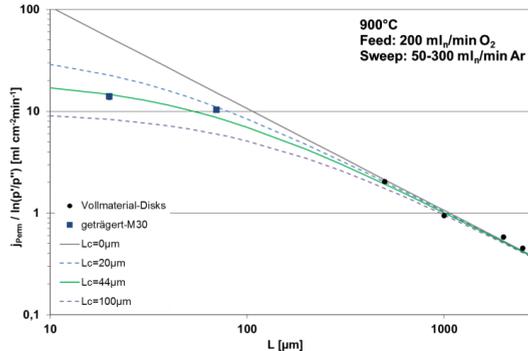


Abb. 4-13: Normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Membrandicke für Tabletten und M30-geträgerte Membranen mit Sauerstoff als Feedgas.

Durch die Verwendung von Sauerstoff als Feedgas wird Konzentrationspolarisation im Träger ausgeschlossen, sodass der Oberflächenaustausch den limitierenden Transportmechanismus im Falle von Membrandicken deutlich unterhalb der charakteristischen Dicke ($L < L_c$) darstellt. Zusätzlich sind in Abb. 4-13 die extrapolierten Permeationsraten entsprechend der Wagner-Gleichung (Festkörperdiffusion) sowie berechnet mittels der modifizierten Gleichung (4.8) dargestellt. Hierbei wurden die gemittelten charakteristischen Kennwerte des M30-Trägers verwendet ($\tau = 1,4$; $\varepsilon = 0,46$; $A_{spez} = 0,25 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ vgl. 4.3.2). In diesem Zusammenhang wurden drei verschiedene Werte für die charakteristische Membrandicke L_c benutzt: Ein Wert wurde durch Annäherung der Messwerte berechnet (Summe der kleinsten Quadrate, $L_c = 44 \mu\text{m}$), die anderen sind als Referenzwerte der Literatur entnommen: Das Minimum ($20 \mu\text{m}$) wurde mittels einer Multi-Parameter-Regression von Permeationsdaten [Enge12] bestimmt, das Maximum ($100 \mu\text{m}$) durch Leitfähigkeits-Relaxionsmessungen [Nied12] (vgl. 2.2.2). Für jeden Wert der charakteristischen Dicke L_c wurden hierbei auch die aktive Trägerlänge L_{akt} und folglich der Korrekturfaktor β neu bestimmt, welcher somit über L_{akt} direkt von L_c abhängig ist. Die Messergebnisse werden qualitativ sehr gut durch die angepasste Kurve abgebildet. Hierbei ist die berechnete charakteristische Membrandicke L_c innerhalb eines sinnvollen, in der Literatur angegebenen Bereichs ($20 - 100 \mu\text{m}$).

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit des Modellansatzes auf Träger anderer Mikrostruktur wurde die gleiche, modifizierte Wagner-Gleichung (4.8) zur Beschreibung von Proben mit M20-Trägern ($\tau = 1,2$; $\varepsilon = 0,31$; $A_{spez} = 0,19 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ vgl. 4.3.2) verwendet (Abb. 4-14).

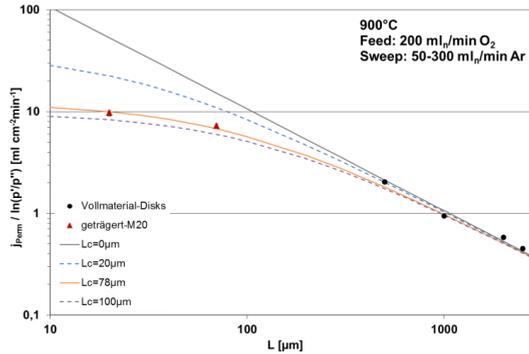


Abb. 4-14: Normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Membrandicke für Tabletten und M30-geträgerte Membranen mit Sauerstoff als Feedgas.

Auch hier können die Messwerte qualitativ gut wiedergegeben werden und die berechnete charakteristische Membrandicke ($L_c = 78 \mu\text{m}$) ist innerhalb des erwarteten Bereichs. Allerdings sollte das Modell die Messwerte beider Träger aufgrund der unterschiedlichen β -Korrekturfaktoren mit dem gleichen L_c -Wert abbilden können und nicht um 77% von dem berechneten L_c des M30-Substrats abweichen. Die Beschreibung beider Substrate mit angepassten Kurven, berechnet aus dem Mittelwert der beiden vorherigen L_c -Werte ($L_c = 61 \mu\text{m}$), verdeutlicht den unterbewerteten Einfluss des Korrekturfaktors β (Abb. 4-15).

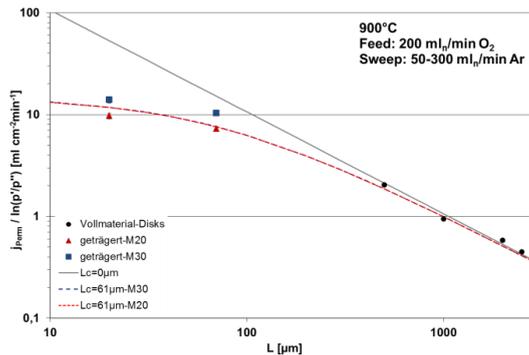


Abb. 4-15: Normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Membrandicke für Tabletten und M20 / M30-geträgerte Membranen mit Sauerstoff als Feedgas.

Obwohl beide Kurven die jeweiligen Ergebnisse qualitativ richtig darstellen und aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Korrekturfaktoren ($\beta_{M30, L_c=61\mu\text{m}} = 0,873$; $\beta_{M20, L_c=61\mu\text{m}} = 0,869$) die richtige Tendenz mit größeren Werten für das M30-Substrat zeigen, liegen sie dennoch sehr nah zusammen. Dies hebt den starken Einfluss der charakteristischen Membrandicke L_c und die entsprechende Unterbewertung des Korrekturfaktors β innerhalb dieses Modellansatzes hervor und hat mehrere mögliche Gründe. Zum einen handelt es sich um einen sehr einfachen Modellansatz, der lediglich die Festkörperdiffusion um Merkmale des Oberflächenaustauschs im Falle eines aktiven, arteigenen Trägers erweitert. Besonders in Bezug auf die einzelnen physikalischen Schritte des Oberflächenaustauschs, welche nach wie vor nicht vollständig verstanden sind, ist hier Verbesserungspotential vorhanden. Zum anderen

wurden charakteristische Kennwerte wie Porosität, Tortuosität usw. mittels eines optischen Verfahrens bestimmt, welches wie in 4.3.2 diskutiert eine gewisse Ungenauigkeit aufweist, die sich innerhalb des Modells fortsetzt.

Zusätzlich wird im Träger zwar die Konzentrationspolarisation durch Nutzung von Sauerstoff als Feedgas ausgeschlossen, nicht aber der allgemeine Strömungswiderstand. Eine Abschätzung des resultierenden Druckverlustes unter Annahme eines Gasflusses von $10 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ mittels Hagen-Poiseuille-Gesetz (vgl. (2.17); $\Delta p_{\text{O}_2-900^\circ\text{C}} = 5,5 \text{ mbar}$) bzw. mittels Einzelgas-Durchströmbarkeitsmessungen (vgl. 4.3.2; $\Delta p_{\text{N}_2-25^\circ\text{C}} = 6,6 \text{ mbar}$) zeigt allerdings nur einen Druckverlust $< 10\%$ (im Vergleich zu einem O_2 -Feeddruck von ca. 1000 mbar), welcher somit vernachlässigbar ist. Des Weiteren stellt die Gasphase auf der Sweepseite einen potentiell limitierenden Faktor dar, welcher bei Permeationsmessungen nicht erfasst werden kann, da die Sauerstoffpartialdrücke an der Grenzschicht zwischen Gasphase und Membran nicht messbar sind. Stattdessen wird die Sauerstoffkonzentration im Permeat als der an der Grenzschicht anliegende Partialdruck angenommen und somit eine etwaige Konzentrationspolarisation in der Gasphase ignoriert. Würde ein derartiger Effekt allerdings bestehen, führte dies allenfalls zu einem höheren Sauerstoffpartialdruck an der Grenzschicht und somit zu einer geringeren als der hier angenommenen Triebkraft. Dies würde im Falle des M30-Trägers aufgrund des höheren Sauerstoffflusses durch die Membran vergleichsweise stärker ausfallen, wodurch ein noch größerer Unterschied zu den Ergebnissen des M20-Trägers entsteht. Somit liefert die fehlende Berücksichtigung dieses Effektes keine Erklärung für die geringe Abweichung der berechneten Kurven.

Eine Übertragung dieses Modellansatzes auf andere Mikrostrukturen ohne zusätzliche Anpassung lässt somit keine exakten Vorhersagen treffen. Da zur Entwicklung und Herstellung von Membranmodulen innerhalb dieser Arbeit lediglich M30-Träger verwendet werden, wurde das Modell in dieser Hinsicht weiter untersucht. Hierzu wurde eine Vielzahl asymmetrisch geträgerter Membranen verschiedenster Schichtdicke hergestellt (vgl. 4.2.1) und die normierte Sauerstoffpermeation bestimmt (Abb. 4-16).

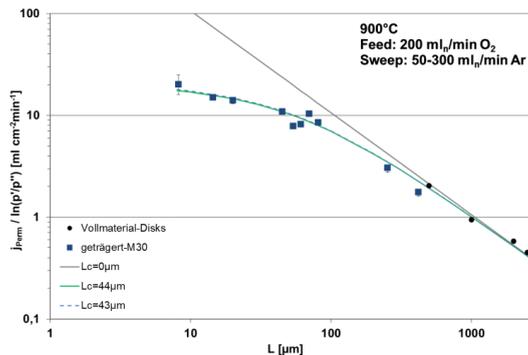


Abb. 4-16: Normierte Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Membrandicke für Tabletten und zusätzliche M30-geträgerte Membranen bei Sauerstoff als Feedgas.

Wie in Abb. 4-16 zu sehen, werden dabei auch alle weiteren Messdaten gut durch die mittels vorheriger Daten erstellte Kurve abgebildet. Ein erneutes Anpassen der Kurve mit dem voll-

ständigen erweiterten Datensatz ist von der vorherigen Auftragung kaum zu unterscheiden und resultiert in einer Änderung des L_c von ca. 3% (43 μm im vgl. zu 44 μm). Im Falle einer konstanten Mikrostruktur eignet sich der vorgestellte Modellansatz somit gut für die Beschreibung des Transportverhaltens von Festkörperdiffusion und Oberflächentransportmerkmalen. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen aller Proben mit variierenden Schichtdicken sind in Tab. 7-1 im Anhang zusammengefasst.

4.3.4 Implementierung im CFD-Modell

Aufbauend auf der bisherigen Kombination verschiedener Transportmechanismen (vgl. 4.3.1) wurde der entwickelte Ansatz zur Beschreibung des Oberflächenaustauschs in das CFD-basierte Gesamtmodell integriert (Abb. 4-17). Hierzu wurde die innerhalb des C-Codes enthaltene Wagner-Gleichung mit dem hier erhaltenen Korrekturfaktor für Proben mit M30-Trägern modifiziert. Da wie in 4.3.3 beschrieben der Korrekturfaktor β und die charakteristische Dicke L_c direkt voneinander abhängig sind, wurden in diesem Zusammenhang beide Faktoren nicht einzeln, sondern in Form der in Abb. 4-16 dargestellten Kurvenanpassung des M30-Trägers als kombinierter Faktor mit einbezogen. Zur Vergleichbarkeit innerhalb der Modellentwicklung wurde weiterhin $\varepsilon = 0,41$ als Porosität und $\tau = 1,5$ als Tortuosität verwendet.

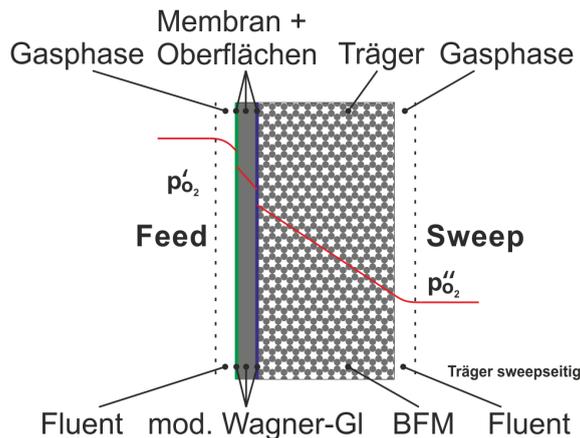


Abb. 4-17: Schematische Darstellung des vollständigen Modellansatzes.

Dies resultiert in einem errechneten Sauerstofffluss für eine 70 μm Membranschicht mit M30-Träger von 2,35 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, welcher somit bis auf eine Abweichung von ca. 7% an das Ergebnis experimenteller Messungen (2,2 $\text{ml cm}^{-2} \text{min}^{-1}$) angenähert werden konnte. Die gute Übereinstimmung bestätigt das Konzept des aufgestellten Transportmodells, die nach wie vor bestehende Abweichung zeigt jedoch noch weiteres Potential zur Verbesserung.

In diesem Zusammenhang wurde für eine Messbedingung (900°C, Feed: 250 ml/min Luft, Sweep: 40 ml/min Ar) eine Parameterstudie zum Einfluss der Tortuosität τ durchgeführt, da dieser Kennwert die geringste messtechnische Absicherung besitzt. Wie in Abb. 4-18 zu sehen bewirkt eine Steigerung der Tortuosität eine signifikante Verringerung der errechneten Sauerstoffpermeationsrate. In diesem Zusammenhang nähert das Modell durch die verwen-

dete Tortuosität von $\tau = 1,5$ ($\varepsilon = 0,41$) im Vergleich zur Annahme zylindrischer Poren ($\tau = 1,0$) die Messergebnisse bereits merklich an. Eine vollständige Übereinstimmung läge im Falle von $\varepsilon = 0,41$ bei $\tau = 2,19$ vor und deutet eine messtechnische Unterschätzung der tatsächlichen Tortuosität an. Allgemein deutet dies somit auf ein realistisches Verhältnis von ε/τ im Bereich von 1,7 - 1,9 hin.

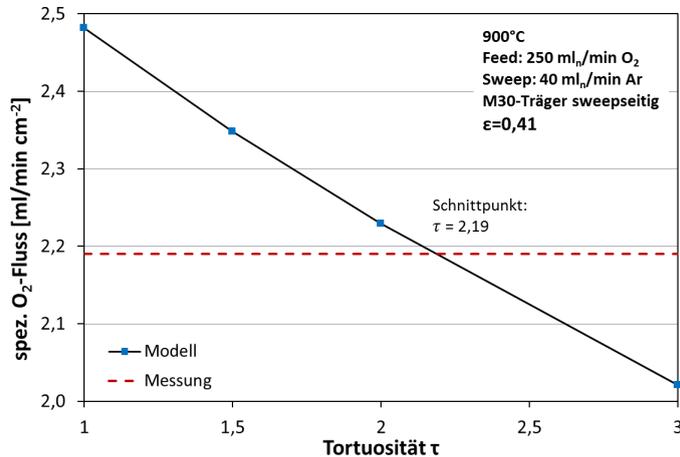


Abb. 4-18: O₂-Permeationsfluss in Abhängigkeit von der Tortuosität (Quelle: KIT-IMVT).

Zur Analyse des Einflusses weiterer Parameter auf die Qualität der Modellierung wurden zusätzliche Berechnungen mit Variation der Ar-Sweeprate, des O₂-Anteils im Feedgas sowie der Membrandicke durchgeführt und mit Permeationsmessungen verglichen (Abb. 4-19). Zur Vereinfachung der Betrachtung und Interpretation wurden hierbei zusätzlich Trendlinien der jeweiligen Mess- und Berechnungspunkte hinzugefügt.

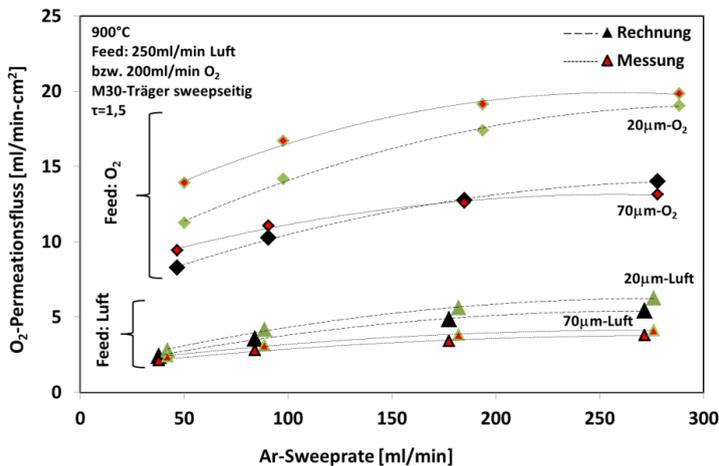


Abb. 4-19: Vergleich der O₂-Permeationsrate in Abhängigkeit von der Sweeprate bei Luft und Sauerstoff als Feedgas und verschiedenen Membranschichtdicken (Quelle: KIT-IMVT).

Im Fall von Luft als Feedgas überschätzt die Modellrechnung die Messwerte unabhängig von der Membrandicke. Diese Abweichung nimmt mit steigender Sweeprate bzw. Sauerstofffluss weiter zu. Ein möglicher Grund wäre die Konzentrationspolarisation in der Gasphase, welche im Falle der Messungen nicht betrachtet, jedoch durch eine höhere Sweeprate teilweise aufgehoben wird und so zu einer höheren errechneten Sauerstoffpermeation führen kann. Im Gegensatz hierzu unterschätzt das Modell im Falle von Sauerstoff als Feedgas alle Messwerte mit 20 μm Membranschicht und zeigt wiederum eine starke Abhängigkeit von der Ar-Sweeprate besonders im Fall der 70 μm Membranschicht. Auch hier wäre ein Einfluss durch Konzentrationspolarisation im Träger bzw. in der Sweep-Gasphase prinzipiell möglich, da beides aufgrund der Steigerung der Triebkraft und des somit erhöhten O_2 -Gesamtflusses durch die Nutzung von Sauerstoff als Feedgas beeinflusst werden kann. Eine dementsprechende Akkumulation von Sauerstoff müsste aber eher zu einer Über- statt Unterschätzung der Messwerte führen. Da bisher die Konzentrationspolarisation weder im Feed- noch im Sweepgasraum experimentell erfasst werden kann, ist eine detailliertere Analyse dieser Effekte derzeit nicht möglich. Des Weiteren handelt es sich insgesamt um einen ersten Modellansatz, weshalb auch andere Aspekte wie z.B. die Abweichungen in der Beschreibung des Oberflächenaustausches (vgl. 4.3.3) Grund für die allgemeine Diskrepanz zwischen Messung und Modell sein können. Neben der zukünftigen Weiterentwicklung des vorliegenden Modells ist somit sicherlich auch die Betrachtung alternativer Ansätze zur Beschreibung des Sauerstofftransports sinnvoll.

Zusammengefasst beeinflussen mehrere Faktoren gleichzeitig die Qualität des Modells, was eine isolierte Betrachtung beeinträchtigt. Dennoch ermöglicht das entwickelte Modell grundsätzlich eine gute Beschreibung der Messwerte und unterschiedlichen Messbedingungen. Die mittlere bzw. maximale Abweichung mit Luft als Feedgas liegt bei ca. 25 bzw. 30% (70 μm Membran; 270 ml/min Sweep), im Falle von Sauerstoff bei ca. 10 bzw. 23% (20 μm Membran; 50 ml/min Sweep). Demgegenüber werden einzelne Messungen sehr gut abgebildet, sodass eine minimale Abweichung von 12% bzw. 1% im Falle von Luft bzw. Sauerstoff als Feed vorliegt. Für das weitere Verständnis und zur Verbesserung wären zusätzliche Modellierungen und Messungen notwendig, um z.B. in Bezug auf den Oberflächenaustausch den Einfluss der charakteristischen Dicke L_c zu untersuchen und so einzelne Fehlerquellen zu identifizieren. Ebenso wäre eine detaillierte Bestimmung der einzelnen Kennwerte, besonders der Tortuosität, sinnvoll, um besonders den Träger besser abbilden zu können. Außerdem könnte eine vollständige Diskretisierung und Modellierung des Trägers mittels CFD statt Übergabe an das BFM eine lokale Bestimmung der Sauerstoffpartialdrücke p'_{O_2} und p''_{O_2} am Interface und somit der lokalen Sauerstoffpermeation ermöglichen.

4.3.5 Zusammenfassung

Durch die Kombination der Beschreibung einzelner Transportmechanismen wurde ein Modell für den Gesamttransport des Sauerstoffs durch eine geträgerte Membran aufgestellt, welches Gasphase, Substratträger, Membranschicht und Oberflächeneffekte berücksichtigt. Letztere können mittels einer modifizierten Wagner-Gleichung bisher lediglich für einzelne Trägerstrukturen gut beschrieben werden. Notwendige Kennwerte der Mikrostruktur wurden

durch XCT-Messungen bestimmt und mit Ergebnissen anderer Verfahren verglichen. Die mittels dieses Modells berechneten Permeationswerte weichen im untersuchten Fall lediglich um 7% von experimentellen Daten ab, zeigen aber eine starke Abhängigkeit verschiedener Prozessgrößen (Sweep-rate, Tortuosität, O_2 -Konzentration im Feed). Die Ergebnisse der Permeationsmessung und der Modellrechnung sind in Tab. 7-2 und Tab. 7-3 im Anhang zusammengefasst.

4.4 Herstellung symmetrischer Mehrschichtverbunde

Ein Kernpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung, Herstellung und Analyse vollständiger, planarer Multischicht-Membranmodule aus BSCF. Die Basis hierfür bilden symmetrische Verbunde aus Membran- und Trägerschichten. Das Ziel ist außerdem, vor dem Hintergrund einer potentiellen industriellen Anwendung zum Nachweis der Machbarkeit gezielt großtechnisch verfügbare und skalierbare Prozesse zu nutzen. Das gewählte planare Herstellungskonzept basiert auf dem in 2.3 beschriebenen, industriell am weitesten entwickelten Design der Fa. Air Products, welches sich neben der optimierten Schichtstruktur besonders durch den modularen Aufbau auszeichnet.

4.4.1 Grundlegende Herstellung mittels Lamination

Ausgangspunkt sind Schichtverbunde bestehend aus Membran und Substratträger, welche wie in 4.2.1 beschrieben großflächig mittels sequentiellem Folienguss hergestellt werden. Membranschichten wurden mit Rakelhöhen von 50 bzw. 100 μm hergestellt, die M30-Trägerschichten mit 1,9 mm bzw. für Vorversuche mit 1,0 mm Rakelhöhe.

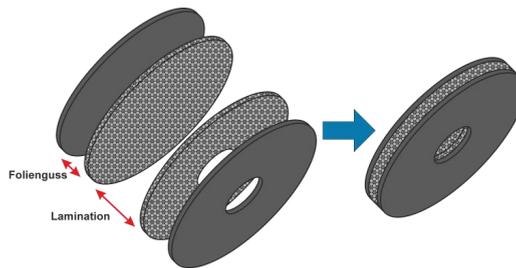


Abb. 4-20: Schematische Darstellung des planaren Schichtverbundes.

Für eine vereinfachte Charakterisierung der Mikrostruktur und spätere Permeationsmessung wurden planare Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 20 mm als Probengeometrie für fertige Membranmodule ausgewählt (Abb. 4-20). Im Hinblick auf eine potentielle industrielle Fertigung wurden Proben nicht einzeln laminiert, sondern $60 \times 120 \text{ mm}^2$ große Flächen aus getrockneten Grünfolien verwendet. Um später eine zentrale Sauerstoffabfuhr mittels angebundenerm Rohr zu ermöglichen, wurden zur Modulherstellung Kavitäten mit einem Durchmesser von 10 mm mit Hilfe einer Schablone mittig bezogen auf die zukünftige Probengeometrie in jeweils eine Folie gestanzt (Abb. 4-21). Nach Messung der jeweiligen Dicken (ca. 1,2 mm) wurden beide Folien wie in 3.1.3 beschrieben laminiert.



Abb. 4-21: BSCF-Grünfolien vor der Lamination (links), nach der Lamination (mittig) und einzelne Probe nach der Sinterung (rechts).

Der nötige rel. Verfahrensweg ($\Delta l / l_0$) wurde bezogen auf die Gesamtdicke der Laminare experimentell bestimmt und betrug im Mittel 2,2%, muss jedoch für jedes Laminat einzeln berechnet werden, da die Dicken der Grünfolien mit teils erheblichen Schwankungen behaftet sind [Scha10]. Aus jedem Laminat wurden kreisrunde Disks mit $\varnothing 28$ mm ausgestanzt und mit der Kavität nach oben bei 1100°C 3 h entbindert und gesintert (vgl. 3.1.5). Dies resultiert in defektfreien Verbunden ohne Delamination mit einem Durchmesser von ca. 21 mm (Schwindung $\sim 25\%$) und einer Gesamtdicke von ca. 1,5 mm. Die He-Leckrate der Membranschichten (im Fall von Proben ohne Kavität beidseitig, sonst auf der Unterseite der Probe gemessen) beträgt bis auf einen Probenausschuss von 5% weniger als 10^{-4} mbar \cdot l \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ und ist somit nicht nennenswert höher im Vergleich zu asymmetrischen Referenzproben ($\sim 10^{-5}$ mbar \cdot l \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$). Die Mikrostruktur wurde mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie an Bruchflächen und Querschliffen untersucht.

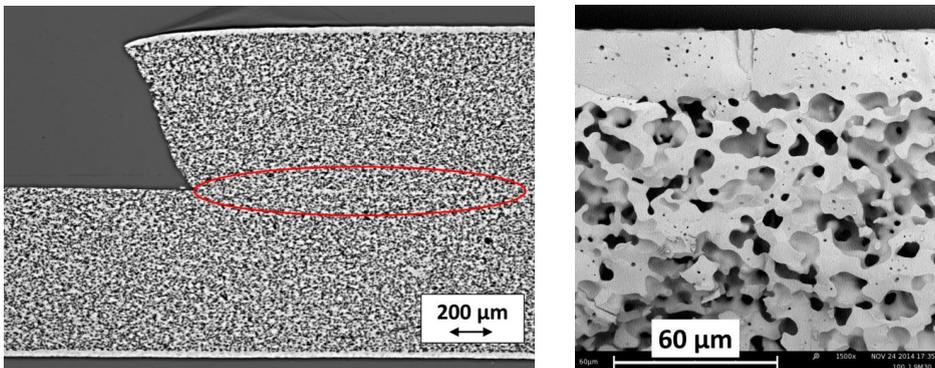


Abb. 4-22: Exemplarische Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffs mit markierter Fügezone (links) und REM-Aufnahme einer Bruchfläche (rechts) eines Schichtverbunds.

Hierbei ist selbst bei minimalem Laminationsdruck und Verfahrensweg eine Grenzschicht an der Fugestelle zwischen beiden Trägerschichten zu erkennen (Abb. 4-22 links). Da eine detaillierte Analyse mittels REM jedoch keine signifikante Verdichtung bzw. Verschluss des Porenraums zeigt und da die Sauerstoffabführung bei einer späteren Anwendung mittels Unterdruck parallel zur Symmetrieachse erfolgt, muss nicht von einer Einschränkung des Gastransports ausgegangen werden. Die Membranschichtdicke ist auf beiden Seiten homogen,

ohne Defekte oder sonstige Auffälligkeiten, weder in der Membranschicht noch in der Mikrostruktur des Trägers (Abb. 4-22 rechts). Die Folienherstellung mittels verschiedener Rakehhöhen resultiert in Membranschichtdicken von jeweils 20 bzw. 30 μm (50 & 100 μm RH) und einer Trägerdicke von ca. 1,4 mm. Hierbei unterdrückt der symmetrische Aufbau eine mögliche Krümmung des Verbunds aufgrund unterschiedlicher Sinterschwindung der Schichten, was exemplarische Messungen der Wölbung einzelner Proben bestätigten.

4.4.2 Herstellung und Analyse großflächiger Verbunde

Zum Nachweis der Skalierbarkeit über den Labormaßstab hinaus wurde die Herstellung großflächiger Proben exemplarisch anhand von 90 x 90 mm² foliengegossenen Grünlingen untersucht. Die Fertigung der Grünkörper erfolgt, wie in 4.4.1 beschrieben, analog zu kleineren Verbunden mittels Folienguss und Lamination mit verschiedenen Membranschichtdicken (50 bzw. 100 μm RH) und einer mittig angeordneten Kavität von 8 mm Durchmesser (Abb. 4-23 links).



Abb. 4-23: Aufnahme des laminierten Grünkörpers (links) und der gebrochenen Probe nach der Sinterung (rechts).

Da eine Sinterung unter Standardbedingungen (vgl. 3.1.5) zu einer Zerstörung des Verbunds führt (Abb. 4-23 rechts), werden im Weiteren eine detailliertere Untersuchung des Sinterverhaltens und entsprechende Anpassungen der Wärmebehandlung beschrieben. Grund hierfür ist die katalytische Wirkung des BSCF und die große Menge enthaltener Organik, was zu einer Entzündung dieser Bestandteile während des Entbinderns (ca. 250°C) und dem charakteristischen welligen, silbrig glänzenden Defektmuster führt. Als alternative Herstellungsrouten wurden zwei Ansätze untersucht: Die Sinterung unter sauerstoffarmer Argon-Atmosphäre sowie die Sinterung unter Luft mit detailliert angepasstem Sinterprofil.

Sintern unter Argon-Atmosphäre

Das Ziel ist hierbei, durch Limitierung des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs die rapide Oxidation der organischen Bestandteile zu vermeiden. Zur prinzipiellen Untersuchung des Ar-Einflusses wurden jeweils vier Grünlinge geträgerter Membrandisks (\varnothing 24 mm) unter Argon vollständig gesintert bzw. für eine nachfolgende Sinterung unter Luft lediglich unter Ar entbindert (bis 600°C). Der Ablauf der beiden Wärmebehandlungen ist identisch zum bisher unter Luft angewendeten Profil (vgl. 3.1.5).

Im Fall der vollständig durchgeführten Sinterung sind alle Proben stark verkrümmt bzw. gerissen. Vereinzelt tropfenförmige Anhaftungen an der Sinterunterlage deuten auf eine partielle Verflüssigung des Werkstoffes hin, alle Proben weisen zudem eine dunkelgraue Farbe im Gegensatz zur matt-silbernen Färbung bei Sinterung unter Luft auf. Ein Oberflächen-Dichtheitstest mit Ethanol zeigt poröse und unzureichend verdichtete Membranschichten. Zusätzlich sind nach dem Kontakt mit Ethanol gelbliche Ablagerungen zu erkennen, welche auf eine unvollständige Sinterung und inhomogene Materialverteilung schließen lassen.

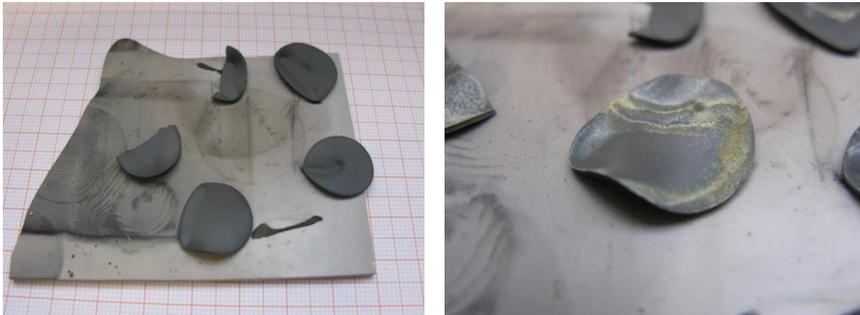


Abb. 4-24: Aufnahmen geträgerter Membranen nach der Sinterung unter Argon (links) und nach Kontakt mit Ethanol (rechts).

Proben, welche ausschließlich entbindert wurden, zeigten unmittelbar nach der Wärmebehandlung keine Defekte, Krümmung oder sonstige Auffälligkeiten. Eine anschließende Sinterung unter Luft war aber nicht möglich, da alle Proben nach kurzer Liegezeit (ca. 10 h) feine Risse ausbildeten. Mit fortschreitender Verweilzeit zersetzte sich das Material nahezu vollständig. Ursache für diesen Degradationseffekt ist der Zerfall der Perowskit-Struktur in ihre Einzelbestandteile. XRD-Analysen bestätigen im Fall der gesinterten Proben die Präsenz von Barium- / Strontiumhydroxiden sowie diverser Oxide, im Falle der entbinderten Proben Strontiumoxid, Barium-Eisenoxid sowie Kobalt. Vor allem die hygroskopischen Barium- und Strontiumoxide bilden hierbei durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit Hydroxide, dessen höhere molare Volumina zur Ausdehnung und somit zu Rissen bzw. zum vollständigen Zerfall der Probe führen. Da reines BSCF unter Argon keine Zersetzung aufweist, ist der Grund für diesen Zerfall der zusätzliche Sauerstoffzug durch die enthaltene Organik während der Wärmebehandlung.

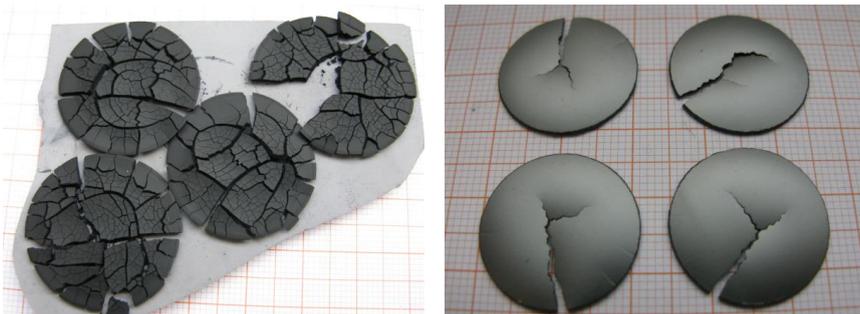


Abb. 4-25: Aufnahme geträgerter Proben nach dem Entbindern unter Ar und 72 h Auslagerung (links) und nach unmittelbarer Sinterung unter Luft (rechts).

Ein erneutes Entbindern von Proben unter Argon mit unmittelbar folgender Sinterung unter Luft zeigte keine signifikante Verbesserung. Trotz Einschränkung der Hydroxid-Bildung traten einzelne radiale Risse auf. Auch wenn die Perowskitstruktur durch die sofortige Sinterung an Luft wieder hergestellt werden kann, überstehen somit selbst derartig kleine Proben die Phasenwechsel nicht unbeschadet. Daher ist weder Sintern noch Entbindern unter Argon für die Herstellung großflächiger Verbunde geeignet und wurde nicht weiter verfolgt.

Sintern unter Luft

Zur detaillierten Untersuchung des Ausbrandverhaltens unter Luft wurden DTA / TG Messungen an Trägerfolie (BSCF, Binder, Plastifizierer, 30 m% Maisstärke), Membranfolie (BSCF, Binder, Plastifizierer) sowie an reinem BSCF-Pulver durchgeführt. Wie erwartet zeigt das Pulver keine signifikante Energieumsetzung, bei der Membranfolie ist das Ausbrennen von Binder und Plastifizierer als exotherme Reaktion mit einem Peak von $-0,43 \mu\text{V}/\text{mg}$ bei 325°C zu erkennen. Im Falle der Trägerfolie zeigt sich eine signifikante exotherme Reaktion und Massenabnahme bei 290°C , welche somit hauptsächlich der Maisstärke zuzuordnen ist (ca. 25% Massenverlust; insgesamt sind ca. 20 m% Maisstärke in der Grünfolie enthalten).

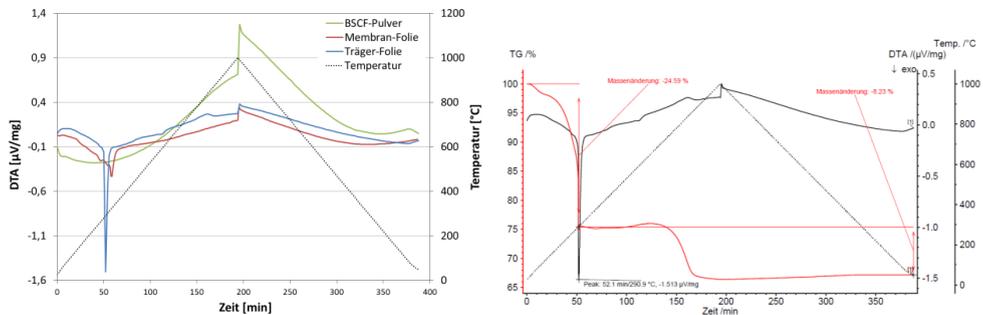


Abb. 4-26: Vergleich der DTA-Messung von Pulver, Träger- und Membranfolie (links) sowie detaillierte Analyse mit Massenabnahme des Trägers (rechts).

Folglich führt das Ausbrennen der Maisstärke zu einer schnellen exothermen Reaktion und verschiebt zudem das Ausbrennen anderer Organikbestandteile zu niedrigeren Temperaturen hin, sodass sämtliche Organik in einer punktuellen Oxidation bei ca. 290°C ausbrennt. Als Resultat wurden die Aufheizraten des Sinterprofils zwischen 200 und 300°C auf 5 K/h abgesenkt, was ein Entzünden der Organik verhindert. Derart gesinterte Verbunde zeigten mit Anhaftungen an der Sinterunterlage und starkem Kornwachstum Anzeichen eines Überschreitens der Sintertemperatur, weshalb zusätzlich die maximale Sintertemperatur auf 1050°C mit 5 h Haltezeit abgeändert wurde. Dies führte zur erfolgreichen Herstellung defektfreier, ca. $68 \times 68 \text{ mm}^2$ großer Verbunde (Grünling: $90 \times 90 \text{ mm}^2$, $50 \mu\text{m}$ RH Membranschicht) mit ca. $20 \mu\text{m}$ dicken Membranschichten. Die He-Leckrate wurde beidseitig punktuell an neun Stellen verteilt über der Oberfläche bestimmt und ergab im Mittel $< 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

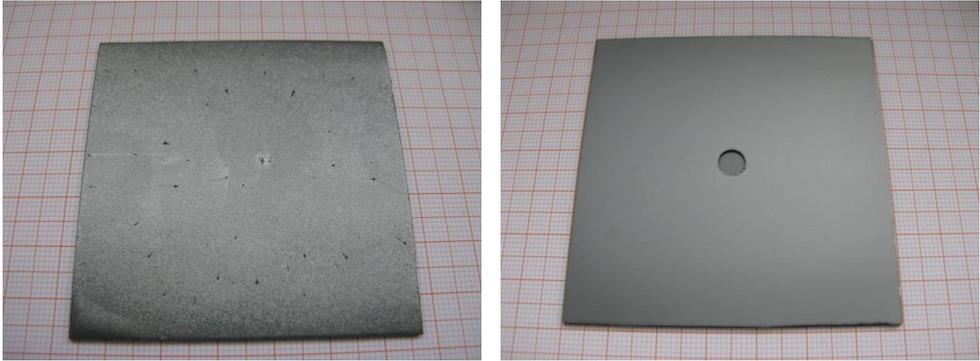


Abb. 4-27. Unterseite eines bei 1100°C gesinterten Verbundes (links) und nach erfolgreicher Sinterung mit angepasster Temperatur (1050°C, rechts).

Bei der weiteren Herstellung von Verbunden mit 100 μm RH Membranschichten (ca. 30 μm gesintert) traten erneut bei allen Proben Defekte in Form von Rissen auf, welche hauptsächlich mittig von einer Seite ausgehend zum Zentrum verlaufen (Abb. 4-28).

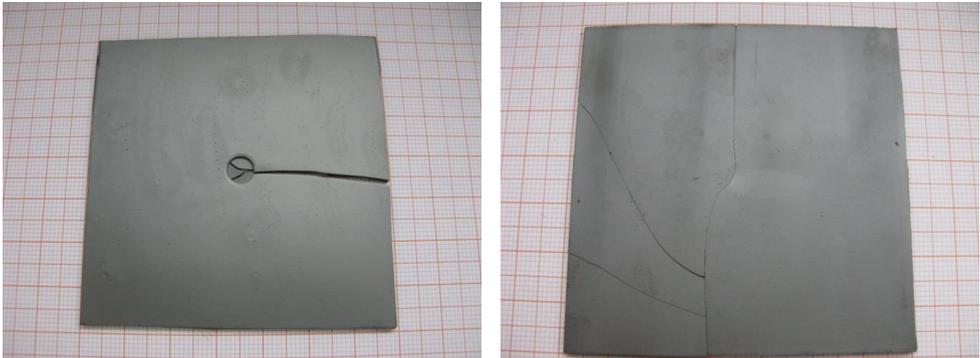


Abb. 4-28: Ober- und Unterseite verschiedener Verbunde nach der Sinterung.

Die REM-Analyse der Rissfront zeigt eine stumpfe Bruchkante, welche intergranular entlang der Korngrenzen verläuft (Abb. 4-29 links). Dies deutet auf eine noch unzureichende Versinterung der Partikel zum Zeitpunkt des Versagens und somit auf eine Rissentstehung während der Aufheizphase und vor Erreichen der maximalen Sintertemperatur hin. Zusätzlich zeigen Keramiken bei Raumtemperatur eher sprödes und nur bei hoher Temperatur duktiler Bruchverhalten, obwohl in diesem Fall je nach Versagenszeitpunkt während der Wärmebehandlung ein nachträgliches Abrunden der Bruchkante bei hoher Temperatur nicht ausgeschlossen werden kann. Zum Vergleich zeigt eine mechanisch bei Raumtemperatur gebrochene Referenzprobe eine scharfe, transgranular durch die Körner verlaufende Kante (Abb. 4-29 rechts), entsprechend dem erwarteten Verhalten eines vollständig gesinterten Objekts bei Raumtemperatur [Cart13].

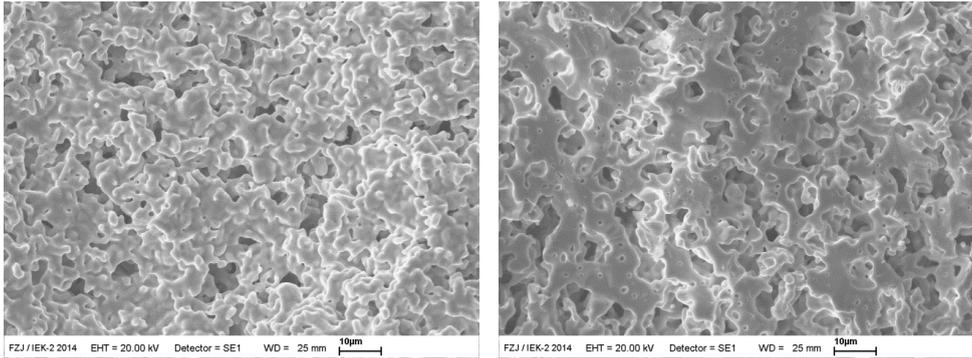


Abb. 4-29: REM-Aufnahme der Bruchflächen, entstanden während der Wärmebehandlung (links) und manuell gebrochen bei Raumtemperatur (rechts).

Grund für dieses Versagen sind Spannungen während der Sinterung, welche durch das unterschiedliche Sinterverhalten des Trägers und der Membranschichten hervorgerufen werden. Hierbei schwindet die Trägerschicht aufgrund der geringeren Grundichte und des ausbrennenden Porenformers stärker als die Membranschichten (vgl. 2.4.1). Betrachtet man eine asymmetrische Probe, nur bestehend aus einer Träger- und einer Membranschicht, so führt dieser Unterschied der Schwindung zu einer Verbiegung des Schichtverbunds [Mesc01] (Abb. 4-30).

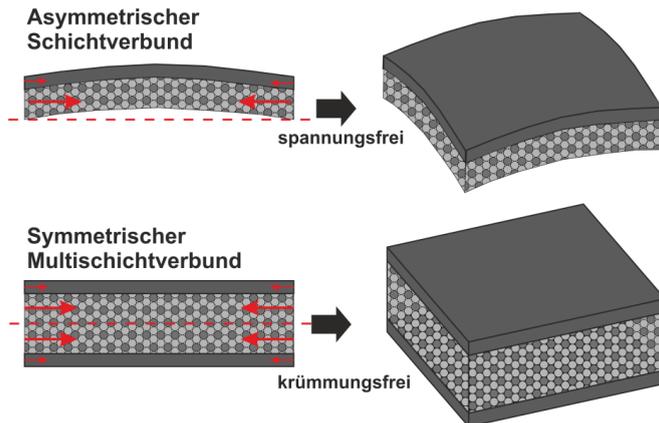


Abb. 4-30: Schematische Darstellung eines asymmetrischen Schichtverbunds mit Biegung (oben) und eines symmetrischen, krümmungsfreien Schichtverbunds (unten).

Durch die sphärische Krümmung werden hierbei Spannungen, welche während der Sinterung der einzelnen Schichten auftreten, abgebaut. Da im Gegensatz hierzu die aus zwei Membran- und Trägerschichten mittels Lamination hergestellten Multischichtverbunde vollständig symmetrisch sind, kompensiert sich die Biegung beider Einzelverbunde. Folglich bildet der Gesamtverbund keine Krümmung aus, es werden aber auch keine Spannungen abgebaut. In diesem Fall kann stark simplifiziert der Spannungsverlauf des Gesamtverbunds unter rein linear elastischer Betrachtung abgeschätzt werden. Hierzu wird eine Biegung der einzelnen asymmetrischen Verbundhälften simuliert und die aus der Unterdrückung dieser Biegung resultierenden Spannungen mittels Finite-Elemente-Methode berechnet. Die auf-

Hierbei ist zu erkennen, dass gemäß dieser Betrachtungsweise beide Membranschichten lediglich unter Druckspannung stehen, mit jeweils dem Maximum an der Schichtoberfläche. Im Gegensatz hierzu tritt in der Mitte des Trägers eine maximale Zugspannung auf. Dies würde auf eine Rissentstehung an dieser Position, d.h. in der Mitte des porösen Trägers und somit an der Laminationsgrenzfläche schließen lassen, da Keramiken allgemein nicht unter Druck- sondern unter Zugbelastung versagen. Zusätzlich ist die mittlere Bruchspannung des porösen Trägers um mehr als das Vierfache geringer als die der dichten Membranschicht (22 zu 100 MPa bei RT [Lipi14]). Hiervon ausgehend durchlaufen entstandene Risse dann senkrecht zur Spannungsrichtung, d.h. parallel zur Symmetrieachse den gesamten Verbund. Eine zusätzliche Begünstigung der Rissentstehung sowie Beeinflussung der Rissfortpflanzung durch isolierte Defekte und Schäden in den foliengegossenen Verbunden ist ebenfalls möglich.

Um den Einfluss der Membranschichtdicke auf den Spannungszustand zu untersuchen, wurde die gleiche Betrachtung vergleichend für mehrere Proben verschiedener Schichtdicken und Biegeradien verwendet. Abb. 4-33 zeigt hierbei die maximalen Zug- (Träger) und Druckspannungen (Membranschichten) in Abhängigkeit von der Membranschichtdicke.

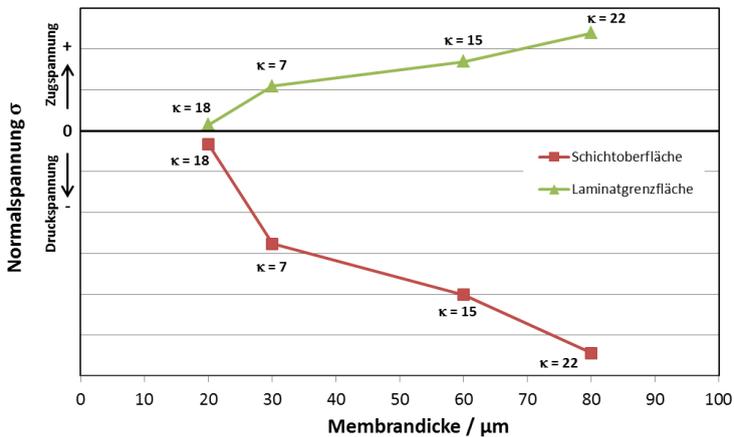


Abb. 4-33: Maximale Zug- und Druckspannungen in der Trägermitte bzw. der Membranschichtoberfläche und jeweiliger Krümmungsfaktor in Abhängigkeit von der Membranschichtdicke.

Wie zu erkennen ist, steigt sowohl die experimentell bestimmte Krümmung der asymmetrischen Proben als auch die maximale Normalspannung mit wachsender Schichtdicke. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, da die höhere Membranschichtdicke im Fall einer asymmetrischen Struktur einen größeren Widerstand zur Schwindung des Trägers darstellt, und somit in einem größeren Biegemoment resultiert. Zudem erklärt dies das Auftreten der Risse bei der Sinterung von symmetrischen Multischichtverbunden mit 30 μm dicker Membranschicht (100 μm RH) im Gegensatz zur vorherigen, defektfreien Sinterung von Verbunden mit 20 μm Membranschichtdicke (50 μm RH).

Insgesamt stellt dieser Ansatz jedoch wie bereits erwähnt aufgrund der rein linear elastischen Betrachtung eine starke Vereinfachung dar. Eine detaillierte und realistische Be-

schreibung der während der Sinterung auftretenden Spannungen erfordert eine viskoelastische Betrachtung wie im Fall von Vaßen et al. [Vaße98] bzw. eine linear viskose Betrachtung wie im Fall von Green et al. [Gree08]. Bei letzterem wird unter vergleichbaren Annahmen die Spannung eines symmetrischen, krümmungsfreien Schichtverbunds (4.9) sowie die Krümmung eines spannungsfreien, asymmetrischen Schichtverbunds (4.10) beschrieben:

$$\sigma_1 = \frac{1}{1 + mn} \cdot E'_p \cdot \Delta\dot{\epsilon} \quad (4.9)$$

$$k = \frac{t_1 + t_2}{r} = \frac{6(m + 1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} \cdot \Delta\dot{\epsilon} \quad (4.10)$$

$$m = \frac{t_1}{t_2}; n = \frac{E'_{p1}}{E'_{p2}} \quad (4.11)$$

mit den Schichtdicken t , den unterschiedlichen Schwindungsraten $\Delta\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_2 - \dot{\epsilon}_1$ und im Falle von planaren Schichten ($E'_p = \frac{E_p}{(1-\nu_p)}$) der einachsigen Viskosität E_p und der viskosen Poissonzahl ν_p . Da die nötigen Materialparameter im Fall von BSCF nicht bekannt sind und eine Bestimmung einen umfangreichen, experimentellen Aufwand erfordert, ist eine entsprechend detailliertere Analyse innerhalb dieser Arbeit nicht möglich.

Eine Möglichkeit, derartige Spannungen abzubauen, ist die Ausnutzung von Kriecheffekten des Werkstoffes. Da sich die Sinteraktivität und somit die Schwindung proportional zur Aufheizrate ($\Delta l/t \sim \Delta T$), die Kriechrate jedoch hauptsächlich proportional zur Temperatur ($\dot{\epsilon} \sim T$) verhält, kann je nach Aufheizrate nicht genügend Zeit für den Kriechvorgang und somit zum Abbau von Spannungen zur Verfügung stehen [Mück08]. Die Nutzung sehr langsamer Aufheizraten bzw. Haltezeiten kann so ein stärkeres Kriechen und folglich einen besseren Spannungsabbau ermöglichen, bevor es zum Versagen kommt.

Als Konsequenz wurde die Aufheizrate im Bereich zwischen 300 und 1050°C auf 10 K/h drastisch abgesenkt, was so auch die riss- / defektfreie Herstellung von Proben mit Membranschichten von 100 µm RH ermöglicht. Alle Verbunde wiesen wie die vorherigen Proben eine He-Leckrate $< 10^{-4}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹ auf. Die thermische Stabilität wurde mittels zyklischer Wärmebehandlungen (+ 3 K/min; 1000°C; - 3 K/min) überprüft. Hierbei waren trotz normaler Aufheiz- und Abkühlraten keinerlei Risse, Defekte oder sonstige Veränderungen festzustellen.



Abb. 4-34: Ober- und Unterseite der hochskalierten, gesinterten Verbunde (ca. 110x110 cm²).

Zuletzt wurden mit den beschriebenen Herstellungsverfahren und dem angepassten Sinterprofil größere Verbunde (Grünzustand: 137 x 137 mm²; 100 µm RH Membranschicht) erfolgreich gefertigt und gesintert (Abb. 4-34). Die hierbei verwendete Geometrie mit abgerundeten Ecken ($r = 30$ mm) ist von einer möglichen industriellen Anwendung abgeleitet und resultiert in einer gesinterten Oberfläche von ca. 110 x 110 cm² und einer punktuell bestimmten He-Leckage $< 10^{-3}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹.

4.4.3 Zusammenfassung

Symmetrische Multischichtverbunde wurden mittels sequentiellen Folienguss und Lamination hergestellt. Für Messung der Sauerstoffpermeation wurden planare Tabletten mit einem Durchmesser von 21 mm und Membran- bzw. Trägerschichtdicken von 20 - 30 µm bzw. 1,4 mm hergestellt. Hierbei wiesen die Membranschichten eine hohe Gasdichtigkeit ($< 10^{-4}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹) auf. Durch eine qualitative Analyse des Spannungszustandes konnte das Versagen größerer Verbundproben bei der Sinterung erklärt werden. Die entsprechende Anpassung des Sinterprogramms ermöglicht die Herstellung defektfreier Proben mit einer gesinterten Fläche von 110 x 110 cm² bei ausreichender Dichtigkeit ($< 10^{-3}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹), wodurch die Skalierbarkeit des Herstellungsverfahrens bestätigt wurde.

4.5 Randabdichtung von Multischicht-Verbunden

Das gewählte planare Moduldesign sowie die Herstellung symmetrischer Verbunde aus geträgerten Dünnschichtmembranen mittels Folienguss und Lamination erfordern zwangsläufig eine Abdichtung der offenen Substratstruktur entlang der Umfangsseite. Da es sich hierbei neben dem Fügen von BSCF (vgl. 4.6) um eine Schlüsselkomponente zur Fertigung vollständiger Module handelt, wurden mehrere verschiedene Dichtungskonzepte untersucht und verglichen. Als Basis dienen symmetrische Verbunde bestehend aus Membranschichten und poröser Mittelschicht (Abb. 4-35, vgl. 4.4).

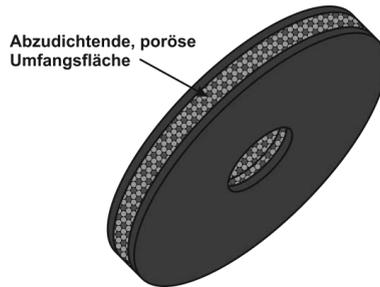


Abb. 4-35: Schematische Darstellung des Membranverbundes mit abzdichtender Umfangsfläche.

Das Ziel ist in diesem Zusammenhang eine gasundurchlässige, thermisch stabile Randschicht zu entwickeln, welche eine gute Anbindung und chemische Kompatibilität zum Probenmaterial aufweist. Aufgrund dieser Vorgaben wurde der Fokus auf BSCF als Hauptkomponente gelegt, jedoch als Alternativlösung ebenfalls silberbasierte Dichtungskonzepte infolge des nahezu identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{BSCF}} = 18 - 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Ag}} = 18,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und der guten Verdichtung untersucht. Die Gasdichtigkeit der jeweiligen Verbunde wurde mittels He-Lecktest durch Anlegen eines Unterdrucks an die Kavität bestimmt und betrug im unbehandelten Ausgangszustand $\sim 10^{-1} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Im Hinblick auf die für eine Anwendung geforderten Bedingungen muss ein Leakage-Grenzwert von min. $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht werden (vgl. 3.2.4).

4.5.1 Voruntersuchung

Die Grundlage für eine gasdichte, keramische Schicht stellt die ausreichende Verdichtung der Pulverpartikel ohne das Entstehen von Rissen dar. Eine Auftragung von Randschichten auf vollständig gesinterte Grundkörper kann hierbei zu Defekten und Undichtigkeit führen, da nur die aufgetragene Deckschicht, nicht aber die darunterliegende Oberfläche schwindet. Durch die Bindung zwischen Schicht und Grundkörper wird so die Verdichtung der Deckschicht behindert, was zu einer höheren Porosität und folglich Leckage sowie zur Ablösung einzelner Schichtsegmente und somit zu Rissen führen kann.

Als Lösung bietet sich zum einen eine Auftragung auf Grundkörper im Grün- bzw. vorgesinterten Zustand an, da hier die (Rest-)Schwindung eine zwanglose Verdichtung der aufgetragenen Randschicht ermöglicht bzw. noch unterstützt. Zum anderen kann bereits eine Maximierung der Gründichte der aufgetragenen Randschicht zu einer geringen Porosität bei vergleichsweise geringer Schwindung während der Wärmebehandlung führen, was auch auf vollständig gesinterten Grundkörpern defektfreie Deckschichten ermöglicht.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, mittels reaktiver Komponenten (z.B. Cu) eine teilweise Bildung von Flüssigphasen und so ebenfalls eine höhere Verdichtung der aufgetragenen keramischen Schicht zu erreichen. Außerdem kann durch derartige reaktive Komponenten eine verbesserte Benetzung und somit eine Abdichtung mittels Silber als Lotmaterial ermöglicht werden.

Als erster Ansatz wurden Vorversuche mit vollständig gesinterten Verbunden und Proben im Grünzustand durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen Feststoffbeladung und moderater Trocknungszeiten wurden Siebdruckpasten (Feststoffanteil: 50 m% vgl. 3.1.4) und Membran-Foliengießschlicker (Feststoffanteil ~ 66 m% vgl. 3.1.2) verwendet. Die Auftragung erfolgte vereinfacht mittels eines Pinsels. Die Verbunde und Randschichten wurden mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von jeweils 5 K/min bei 1100°C für 3 h gesintert. Die Analyse von Querschliffen mittels REM zeigt im Falle der vorher gesinterten Verbunde unabhängig von der keramischen Paste zwar erkennbare Randschichten, diese weisen allerdings große Lücken und eine hohe Porosität (ca. 18%) ähnlich dem Träger auf (Abb. 4-36 A / B). Im Gegensatz hierzu resultieren aus der Verwendung ungesinteter Verbunde Schichten mit weit aus höherer Dicke (80 - 150 µm) und geringerer Porosität (ca. 4,5%), vereinzelt aber auch mit Rissen und Ablösungen (Abb. 4-36 C / D).

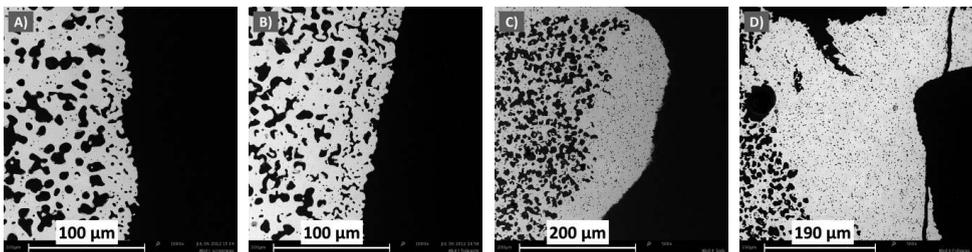


Abb. 4-36: Querschliffe der Randschichten: A) / B) Siebdruckpaste / Foliengießschlicker auf gesinterten Verbunden und C) / D) auf Verbunden im Grünzustand.

Diesbezüglich ist jedoch auch zu erkennen, dass eine Beschichtung von Proben im Grünzustand vereinzelt zwar möglich, aufgrund der schwierigen Probenhandhabung und undefinierten Oberfläche für eine serienmäßige Abdichtung aber nicht geeignet ist. Gesinterte Verbunde können aufgrund der höheren Robustheit eingespannt und geschliffen werden, was eine weitaus bessere Auftragung ermöglicht. Ebenso ist bezüglich der Pastenauftragung ein Optimum zwischen Feststoffbeladung und Viskosität zu finden, da die Auftragung einer gleichmäßigen Schichtdicke eine entsprechende Konsistenz und Trocknungsverhalten erfordert.

Die Erkenntnisse dieser Vorversuche bilden die Grundlage für die im Folgenden beschriebenen detaillierteren Untersuchungen.

4.5.2 Vollkeramische Randabdichtung mittels Restschwindung des Verbunds

Die Untersuchung einer zusätzlichen Schwindung des Grundkörpers wurde aufbauend auf 4.5.1 fortgesetzt. Hierzu wurden Verbunde vorgesintert, was eine Weißbearbeitung ermöglicht und so einen Kompromiss zwischen Stabilität und Restschwindung darstellt. Anhand von Dilatometermessungen wurden hierbei verschiedene Sintertemperaturen gemäß der relativen Schwindung (bezogen auf die Gesamtschwindung nach einer Wärmebehandlung bei 1100°C für 3 h) identifiziert und Verbunde entsprechend wärmebehandelt (Tab. 4-5).

Tab. 4-5: Vorsinterstufen, basierend auf Dilatometermessungen.

Temperatur [°C]	$\Delta l / l_0$ [%]	rel. Schwindung [%]
800	0,06	0
925	-4,24	25
980	-8,5	50
1035	-12,72	75
1100	-17	100

Die Proben wurden mittels Heißwachs auf einem Metallstempel fixiert, auf einen gleichmäßigen Durchmesser (~ 20 mm) geschliffen und anschließend entlang der Umfangsseite bei 50 U/min mit Hilfe eines Pinsels beschichtet. Aufgrund der durchgeführten Vorversuche und der moderaten Trocknungszeit wurde für alle Beschichtungen Siebdruckpaste verwendet. Nach der Finalsinterung bei 1100°C wiesen alle Proben unabhängig von der Vorsintertemperatur radiale Risse auf (Abb. 4-37 links). Eine Analyse weiterer vorgesinterter (925°C) und beschichteter Verbunde mittels optischen Dilatometers zeigt, dass die Proben während des Aufheizvorgangs der Finalsinterung bei ca. 250°C versagen. Hierbei führen die zugrunde liegenden Spannungen zu einem Zerbersten der Probe mit Auseinanderplatzen der Bruchstücke. Das Versagen in diesem Temperaturbereich ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass BSCF um 200°C ein untypisches Minimum in Bezug auf Festigkeit, Steifigkeit und Härte aufweist [Huan10].

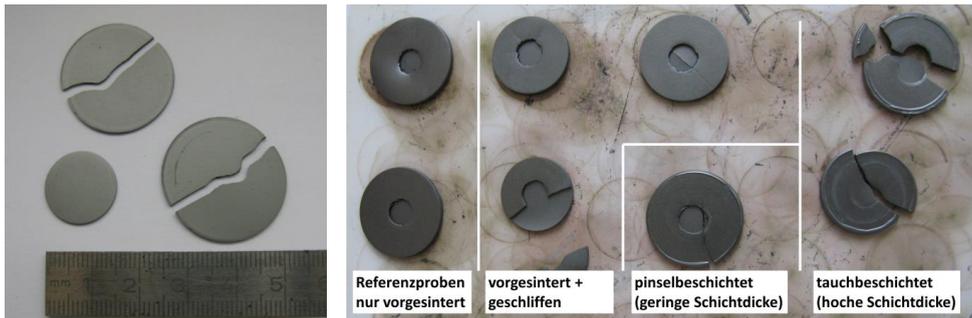


Abb. 4-37: Aufnahme randbeschichteter Proben nach der Finalsinterung (links) und weiterer Sinterversuche mit Proben verschiedener Randschichtdicke sowie unbeschichteten Referenzproben (rechts), vorgesintert bei 925°C.

Fraglich ist die genaue Ursache der Spannungen, da bei einer vollständigen Wärmebehandlung ohne Vorsintern keine derartigen Defekte auftreten. In diesem Zusammenhang wurden zur Untersuchung des Einflusses der Probenbearbeitung weitere Wärmebehandlungen mit unterschiedlichen Heizraten (+ 30 K/h; + 60 K/h), Randschichtdicken, Probendurchmessern sowie mit Referenzproben durchgeführt, welche unbehandelt bzw. lediglich geschliffen sind. Bis auf wenige Ausnahmen, welche anfängliches Risswachstum aufwiesen, waren keine Defekte bei den Referenzproben zu erkennen. Zusätzlich zeigte sich ein eindeutiger Einfluss der Randschichtdicke und Probengröße, da Verbunde mit dünner Beschichtung bzw. kleinerem Durchmesser (ca. 20 mm) nur vergleichsweise geringeres Risswachstum aufwiesen. Ebenso schränkt die Verwendung sehr langsamer Heizraten das Risswachstum zwar ein,

kann es aber nicht völlig verhindern. Grund hierfür ist wahrscheinlich ein Spannungsabbau durch verstärktes Kriechen, was mittels XRD untersucht, aufgrund der komplexen Struktur der Proben aber nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Zusammengefasst führt somit höchstwahrscheinlich eine Überlagerung verschiedener Ursachen zum Versagen vorgesinterter Proben. Hierbei führt die Schwindung der aufgetragenen Randschichten abhängig von ihrer Dicke zu starken tangentialen Spannungen in den jeweiligen Verbunden. Dies resultiert beim erneuten Durchlaufen des Festigkeits-Minimums von BSCF während der Aufheizphase des Final-Sinterns zum Versagen der aufgrund des Vorsinterns nur eingeschränkt stabilen Proben. Zusätzlich können während der Herstellung bzw. während des Schleifens eingebrachte Defekte das Risswachstum begünstigen.

Eine weitere, tiefgreifende Analyse wäre in diesem Zusammenhang nur nach einer signifikanten Verbesserung der Auftragungsmethode möglich, um Schichten mit genau kontrollierbarer Dicke und Qualität herzustellen. Da aber trotz der beschriebenen diversen Maßnahmen das Vorsintern von Verbunden besonders in Hinblick auf größere Geometrien in diesem Zusammenhang wenig erfolgversprechend ist, wurde eine weitergehende Untersuchung aus Zeitgründen in dieser Arbeit nicht fortgesetzt.

4.5.3 Randabdichtung mittels reaktiver Komponente

Auf Basis der industriell eingesetzten und in 4.6 untersuchten Fügeversuche wurden parallel mögliche Konzepte zur Randabdichtung mit Kupfer als reaktivem Bestandteil untersucht. Hierbei wurden hauptsächlich zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

1. Eine BSCF-basierte Abdichtung mit zusätzlicher Ausbildung einer durch Cu-induzierten Flüssigphase.
2. Die klassische RAB-Methode einer silberbasierten Abdichtung mit Erhöhung der Benetzbarkeit durch Cu.

Ziel beider Ansätze ist die Entwicklung einer Randschicht, welche auf vollständig gesinterte Membranverbunde aufgetragen wird und auch ohne Restschumpfung des Verbunds gasdicht gesintert werden kann. Zur Analyse wurden Querschliffe der Proben betrachtet, um sowohl Porosität als auch Mikrostruktur und die allgemeine Schichtqualität (Dicke, evtl. Risse) einschätzen zu können.

BSCF+Cu

Der Hintergrund einer Kombination aus BSCF und Kupfer ist das Ausbilden von Flüssigphasen unterhalb der normalen Schmelztemperatur der Einzelbestandteile (T_{BSCF} ab 1150°C , $T_{\text{Cu}} = 1326^{\circ}\text{C}$), welche zu einer zusätzlichen Verdichtung der Randschicht auch ohne Restschwindung des Verbunds führen. Derartige Effekte sind besonders von vollkeramischen Fügungen [Butt04] bekannt. Zur Untersuchung des Einflusses sowohl auf die Flüssigphasenbildung als auch auf die Mikrostruktur des BSCF-Grundmaterials wurden Pasten aus Pulvermischungen verschiedener Herstellungsroutinen und variierender Kupfer- bzw. Kupferoxid-Anteile hergestellt sowie die aufgetragenen Randschichten analysiert. Hierbei wurden

zum einen eine trockene Pulvermischung, bestehend aus BSCF und 5 m% CuO (Merck-Kupfer-II-Oxid; $d_{50} = 1,99 \mu\text{m}$; „BSCF+CuO5“), verwendet, zum anderen wurde mittels angepasster Pecchini-Synthese BSCF-Pulver mit vollständig im Kristall gelösten Kupfer hergestellt (vgl. 4.1). In diesem Zusammenhang wurden zwei Ansätze mit 3 m% („BSCF-Cu3Pec“) und 5 m% Cu („BSCF-Cu5Pec“) hergestellt und bei 900°C 5 h kalziniert, die Einphasigkeit wurde mittels XRD-Analyse bestätigt.

Die Analyse der Flüssigphasenbildung fand an gepressten Zylindern ($\varnothing 8 \text{ mm}$) in einem optischen Dilatometer (Tommi plus; Fa. Fraunhofer ISC, Würzburg) statt, indem während der Wärmebehandlung (+/- 5 K/min; 1100°C;) die Verformung ermittelt wurde. Als Referenz dient ein Zylinder aus BSCF-Vollmaterial ohne Kupferanteil. In diesem Zusammenhang zeigten alle Cu-enthaltenden Proben eine Verflüssigung des Werkstoffes (Abb. 4-38), die stärkste Verformung trat bei Pulvern mit höherem Kupfergehalt (BSCF+CuO5 / -Cu5Pec) unabhängig von der Herstellungsmethode auf.



Abb. 4-38: Aufnahmen der gesinterten Testzylinder verschiedener Pulverzusammensetzungen.

Die Sinterschwindung wurde als Veränderung der Breite aufgenommen und ist in Abb. 4-39 dargestellt. Lediglich das trocken gemischte Pulver (BSCF+CuO5) zeigt hierbei eine schnellere Verdichtung bei niedriger Temperatur im Vergleich zur Referenzprobe.

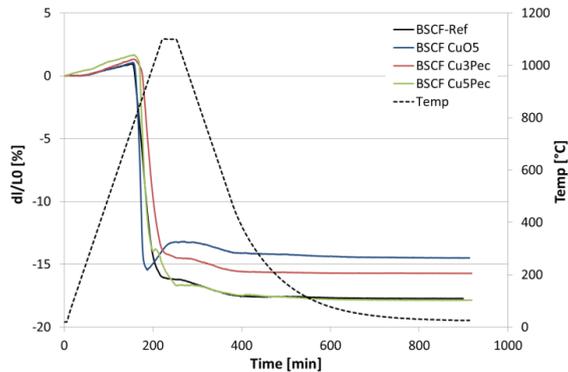


Abb. 4-39: Schwindungsverhalten der untersuchten Pulverpresslinge.

Die mittels Pecchini hergestellten, einphasigen Pulver (BSCF-Cu3Pec / -Cu5Pec) zeigen keine verstärkte Versinterung, im Fall von BSCF-Cu3Pec tritt sogar eine geringere Schwindung ein. Dennoch wird beim Pecchini-Pulver mit 5 m% Cu (BSCF-Cu5Pec) genauso wie beim trocken gemischten Pulver (BSCF+CuO5) die Ausbildung der Flüssigphase wahrscheinlich, da sich eine erneute Zunahme der Breite während der Schwindung zeigt. Dieser Effekt tritt bei BSCF+CuO5 bereits bei ca. 940°C, im Falle von BSCF-Cu5Pec erst bei 1020°C auf. Bei anschließenden Beschichtungsversuchen wurde dementsprechend eine einheitliche Sinter-

temperatur von 1100°C verwendet. Insgesamt ist somit ein Cu-Gehalt von 5 m% nötig, um eine merkliche Veränderung der Sinter Eigenschaften durch Flüssigphasenbildung hervorzu rufen. Hierbei zeigt vor allem die Beimischung von ungelöstem CuO die größte Auswirkung und eignet sich daher besonders für eine potentielle, zusätzlich verdichtete Randschicht.

Zur Untersuchung des Kupfer-Einflusses auf die BSCF-Mikrostruktur wurden Querschliffe der Zylinder mittels REM analysiert. Hierbei zeigten alle Proben unabhängig von der Pulver synthese und Cu-Gehalt Zweit- und Dritt-Phasen, welche mittels EDX-Analyse als Co- und Co / Cu-reich identifiziert wurden (Abb. 4-40). Spuren von Cu sind außerdem im BSCF-Grundmaterial zu finden, eine zusätzliche Verdichtung im Vergleich zur BSCF-Referenzprobe ist nicht festzustellen ($\epsilon \approx 10\%$). Zusätzlich sind massive Mikrorisse zu sehen, welche von den Cu / Co-reichen Phasen oder den Poren ausgehen und die gesamte Probe durchziehen (Abb. 4-40). Grund hierfür ist ähnlich wie bei Fügeversuchen mit Kupfer ein Einlösen von CoO in die CuO-Phase, was zu einer Verstärkung der Sinteraktivität und somit zu lokalem Sintern mit zusätzlichem Porenwachstum führt (vgl. 4.6.1).

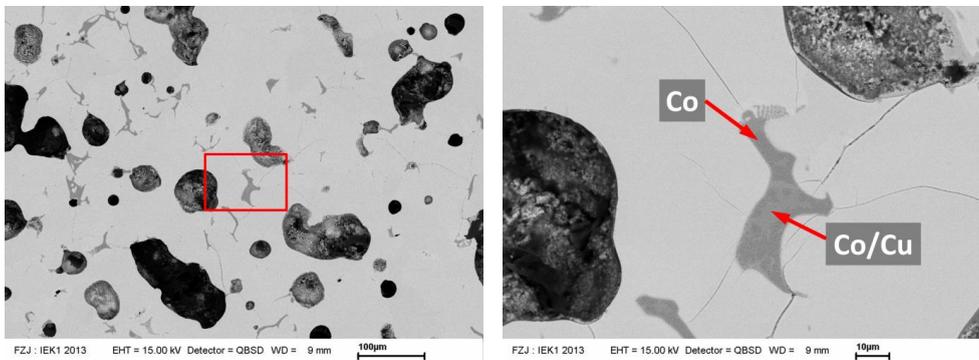


Abb. 4-40: Querschliff-Aufnahmen des gesinterten BSCF+CuO5%-Zylinders mit Zweitphasen und Mikrorissen, exemplarisch für alle Cu-enthaltenen Zylinder.

Um trotz dieses bereits festgestellten Einflusses auf die BSCF-Mikrostruktur aus dem jeweiligen Pulver bestehende Randschichten analysieren zu können, wurden Pasten hergestellt, deren Zusammensetzung vom Rollcoating / Siebdruck abgeleitet ist [Mück11]. Hierbei wurde aufgrund des langsamen Abdampfverhaltens sowie der guten Kompatibilität zu Beschichtungswerkzeugen Dibasic-Esther (DBE) als Lösemittel in Kombination mit Ethylcellulose (45 mPa·s) als Binder verwendet. Beides wurde aufgrund der schlechten Mischeigenschaften bei Raumtemperatur ohne keramische Komponenten mittels Ultra-Torax vermischt. Nach Voruntersuchungen wurde zu Vergleichszeiten bei allen Pasten ein Feststoffgehalt von 60 m% eingestellt, als Dispergierhilfsmittel wurde FX 9086 verwendet. Die Vermischung aller Komponenten fand unter zusätzlicher Zugabe von ZrO₂-Kugeln (Ø 5 mm) in einem Zentrifugal-Mischer statt (1000 U/min; 2 min). Aufgrund der hohen Feststoffbeladung und der daraus resultierenden instabilen Dispergierung wurden alle Pasten kurz vor der Auftragung erneut aufgemischt (1000 U/min; 30 s). Die Zusammensetzung der einzelnen Pasten ist in Tab. 4-6 dargestellt.

Tab. 4-6: Zusammensetzung der BSCF+Cu-Pasten zur Randabdichtung.

Paste	Pulver [g]	DBE [g]	Ethylcellulose [g]	FX 9086 [g]	Pulver [m%]
BSCF+CuO5%	3,0	1,93	0,07	0,08	59,06
BSCF-Cu3Pec	3,0	1,93	0,07	0,08	59,06
BSCF-Cu5Pec	3,0	1,93	0,07	0,08	58,82

Die jeweilige Paste wurde auf die vorher plangeschliffene Umfangsseite von Membranverbunden mittels Pinsel bei einer Rotation von ca. 100 U/min aufgetragen. Um eine zur Analyse ausreichende Schichtdicke zu erreichen, wurde jede Probe mit jeweils 30 min. Trocknungszeit dreimal beschichtet. Bei anschließenden Lecktests zeigten alle Proben nur unzureichende Dichtigkeit ($> 10^{-1}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹).

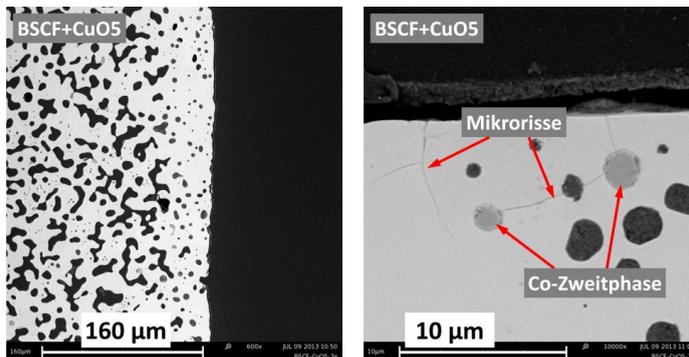


Abb. 4-41: REM-Aufnahmen der BSCF+CuO5%-Randschicht (links) und Nahaufnahme der angrenzenden Membranschicht mit Zweitphasen und Mikrorissen (rechts).

Die REM-Analyse von Querschliffen zeigt im Falle der BSCF+CuO5%-Paste eine relativ dichte Schicht mit geringer Porosität ($\epsilon = 8\%$) und ungeachtet der einfachen Auftragungsmethode eine annähernd homogene Schichtdicke von ca. 40 µm (Abb. 4-41 links). Allerdings ist trotz der geringen Kupfermenge sowohl in der Randschicht als auch im angrenzenden Grundmaterial wie bei den gesinterten Vollmaterial-Zylindern eine Veränderung der Mikrostruktur mit Zweitphasenbildung und Mikrorissen zu erkennen (Abb. 4-41 rechts). Diese führen zu einer signifikanten Einschränkung sowohl der Gasdichtigkeit als auch der mechanischen Stabilität.

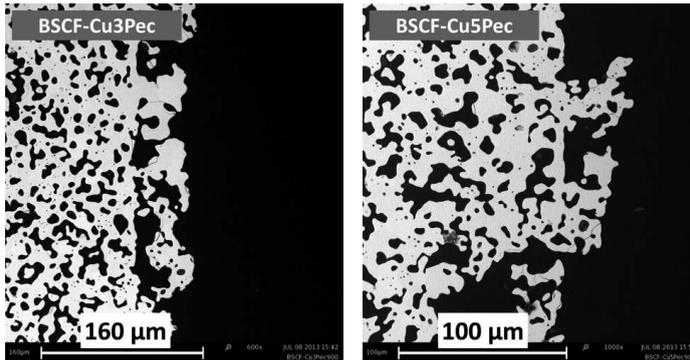


Abb. 4-42: REM-Aufnahmen der BSCF-Cu3Pec (links) und BSCF-Cu5Pec Randschichten.

Im Falle der mittels Pechini-synthetisierten Pulver sind unabhängig des Kupfergehalts nur unzureichende Randschichten mit zahlreichen Ausbrüchen und Lücken zu erkennen (Abb. 4-42), ebenso wie eine inhomogene Schichtdicke (20 - 60 µm). Ein vermuteter Einfluss der Partikelgröße ($d_{50} \approx 12 \mu\text{m}$) wurde durch vergleichende Beschichtungen mit gemahltem Pulver ($d_{50} \approx 6 \mu\text{m}$) ohne nennenswerte Verbesserung nicht bestätigt. Außerdem weisen die intakten Segmente eine erhebliche Porosität auf (47 - 49%), was somit allenfalls eine Verwendung als Aktivierungsschicht ermöglicht. Allerdings sind ebenfalls im Randbereich der Proben von Poren ausgehende Mikrorisse zu erkennen, weshalb auch ohne Anzeichen von zusätzlichen Zweitphasen hier ebenso von einer verminderten Stabilität der Probe auszugehen ist. Insgesamt können keine signifikanten Unterschiede aufgrund des variierten Kupfergehalts (3 / 5%) festgestellt werden.

Zusammengefasst konnte durch die Beimischung von Cu eine Flüssigphase erfolgreich ausgebildet werden, jedoch wurde nur im Falle von BSCF+CuO₅ eine geschlossene, defektfreie Schicht mit zusätzlicher Verdichtung erreicht. Dennoch ist selbst in diesem Fall keine signifikante Verbesserung gegenüber vergleichbaren Schichten aus BSCF zu erkennen (4.5.4), besonders vor dem Hintergrund einer massiven Veränderung der Mikrostruktur mit Fremdphasen und hiervon ausgehenden Rissen. Diese Defekte treten bereits bei geringem Cu-Anteil auf, selbst wenn noch kein signifikanter Einfluss auf die Sinteraktivität festzustellen ist (BSCF-Cu3Pec). Somit ist eine fortschreitende Veränderung der Mikrostruktur bei einem zukünftigen Einsatz entsprechenden Bedingungen (Temperatur, Atmosphäre) nicht auszuschließen.

Ag+Cu

Zusätzlich zu BSCF+Cu-basierten Abdichtungen wurden basierend auf der RAB-Methode (vgl. 2.4.3) Ansätze mit einer Kombination aus Silber und Kupfer untersucht. Der Hintergrund ist hierbei eine Erhöhung der Benetzbarkeit des BSCF-Grundwerkstoffes durch geringe Cu-Mengen und somit eine mögliche Abdichtung mittels flüssigen Silbers. Aufgrund jahrelanger Erfahrung im Bereich keramischer Fügungen wurden entsprechende Beschichtungen in enger Kooperation mit dem Projektpartner Fraunhofer-IKTS (Hermsdorf) durchgeführt.

In diesem Zusammenhang wurden die Umfangsseiten gesinterter Verbunde mit zwei verschiedenen RAB-Loten mittels Pinsel abgedichtet und bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Die verwendeten Lotpasten wurden von Fraunhofer-IKTS hergestellt und bestehen aus Silber und Kupfer bzw. aus Silber, Kupfer und Titanoxid (Tab. 4-7) vermischt mit Terpineol (~ 80% Feststoffgehalt).

Tab. 4-7: Zusammensetzung der RAB-Dichtungspasten und Sinterparameter.

Paste	Zusammensetzung [m%]	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [h]
RAB-C	95%-Ag + 5%-CuO	930	0,5
RAB-C	95%-Ag + 5%-CuO	915	0,5
RAB-I	97,8%-Ag + 1,2%-CuO + 1%-TiO ₂	930	0,5

Proben, welche mit RAB-C beschichtet und bei 930°C gesintert wurden, zeigten augenscheinlich keine ausgebildete Randschicht und zerbrachen vereinzelt nach der Wärmebehandlung. Die REM-Analyse von Querschliffen zeigt eine gute Benetzung, welche zur Infiltration der Trägerschicht durch die gesamte Lötpaste führt (Abb. 4-43). Hierbei ist die Verteilung jedoch inhomogen, an manchen Stellen dringt das Silber bis zu 100 µm tief in die poröse Struktur ein, wohingegen an anderer Stelle nur lückenhaft gefüllte Poren zu erkennen sind. Zum einen wird somit keine ausreichende Gasdichtigkeit erreicht (10^{-2} mbar·l·cm⁻²·s⁻¹), zum anderen kann die ungleichmäßige Infiltration trotz geringer Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von BSCF und Ag zu Spannungen und somit zum Versagen des Trägers führen. Zusätzlich ist wie bei BSCF+Cu-Verbindungen die Bildung einer Co-reichen Zweitphase im Grundmaterial erkennbar, welche nicht nur im direkten Kontakt zum Lotmaterial sondern auch mehrere hundert Mikrometer in den Träger hinein besteht. Obwohl im Gegensatz zur Randabdichtung mittels BSCF+Cu keine Risse ausgehend von dieser Phase festzustellen sind, kann in diesem Fall auch von einem negativen Einfluss auf die mechanische Festigkeit ausgegangen werden.

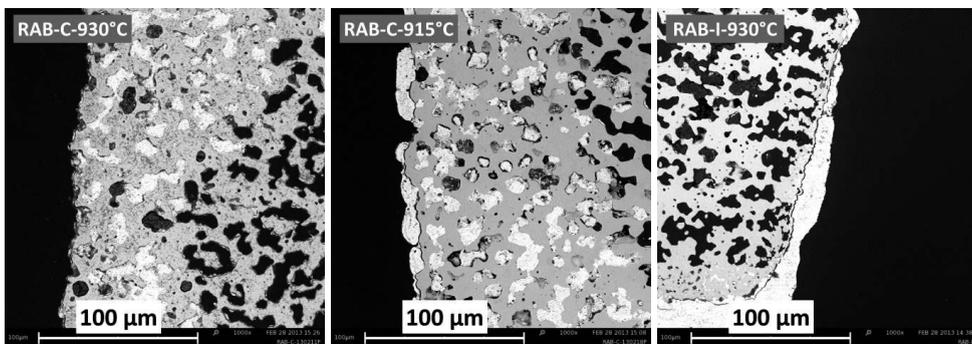


Abb. 4-43: REM-Aufnahmen der mittels RAB-Lotpaste aufgetragenen Randschichten.

Um die Viskosität des Lotes zu erhöhen und somit eine geringere Infiltration des Trägers zu erreichen, wurden mit RAB-C beschichtete Proben bei 915°C ausgelagert. Die REM-Untersuchung zeigt allerdings auch hier ein Eindringen des Lotmaterials sowie nur eine dünne (~ 10 µm), lückenhaft und linsenartig ausgebildete Randschicht und eine mangelnde An-

bindung mit zahlreichen Rissen und Spalten zwischen Verbund und Schicht. Dies deutet auf eine unzureichende Benetzung des Lotes hin. Eine Verbesserung dieser Eigenschaft (größerer Cu-Anteil, höhere Temperatur) ist allerdings kontraproduktiv, da dies wiederum eine stärkere Veränderung der Mikrostruktur sowie Infiltration des Trägers zur Folge hätte. Die Leckrate ist im Vergleich zur vorherigen Beschichtung unverändert (10^{-2} mbar·l·cm⁻²·s⁻¹). Vereinzelt sind auch in diesem Fall Zweitphasen nahe des Lotmaterials zu erkennen, jedoch in geringerem Ausmaß als bei der vorherigen Beschichtung und Sinterung bei 930°C.

Als dritter Ansatz wurde eine Lötpaste (RAB-I) mit signifikant gesenkten Cu-Anteil (1,2%) und zusätzlichem TiO₂ (1%) verwendet, mit dem Hintergrund einer guten Anbindung an den Grundwerkstoff bei nur eingeschränkter Trägerinfiltration und vor allem geringer Veränderung der Mikrostruktur. Untersuchte Querschliffe bestätigen eine deutlicher ausgebildete Randschicht mit nur geringer Infiltration des Trägersubstrates (~ 10 - 20 µm), allerdings weist die Deckschicht wiederum eine inhomogene Dicke und Verteilung mit teils linsenförmigen Ansammlungen sowie Ausbrüchen auf. Zusätzlich sind vereinzelt Risse sowohl zwischen Schicht und Verbund als auch innerhalb der Deckschicht zu erkennen, welche auf eine unzureichende Benetzung bzw. Spannungen während der Verdichtung aufgrund der ungleichmäßigen Beschichtung zurückzuführen sind. Der negative Cu-Einfluss konnte in diesem Fall durch Senkung des Anteils an der Lotpaste effektiv eingegrenzt werden, selbst bei direktem Kontakt mit dem Lot sind keine Veränderung der Mikrostruktur bzw. Zweitphasenbildung im Grundwerkstoff zu erkennen.

Somit konnte auch durch eine Kombination aus Kupfer und Silber keine signifikante Verbesserung gegenüber vollkeramischen Schichten aus BSCF erreicht werden. Zwar zeigt sich eine geringere Veränderung der Mikrostruktur als bei Beschichtungen mit BSCF+Cu, dennoch führt entweder die inhomogene Infiltration zum Versagen des Verbunds (RAB-C) oder die unzureichende Benetzbarkeit zu einer Ablösung der Schicht (RAB-I).

Zusammengefasst konnte mit keinem der untersuchten Ansätze in Verbindung mit Kupfer eine gasdichte Randschicht erreicht werden, welche die Resultate vergleichbarer BSCF-Randschichten (vgl. 4.5.4) übertrifft. Besonders problematisch ist wie bei der Rohrandbindung (vgl. 4.6) in diesem Zusammenhang der Kupfergehalt, welcher sowohl zur Benetzung der Oberfläche im Falle von Ag-basierten Loten als auch zur Herabsetzung des Schmelzpunktes bei BSCF-basierten Pasten ausreichend gewählt werden muss. Bereits ein Pasten- / Lotanteil von 3 m% führt zu signifikanten Veränderungen der Mikrostruktur des Grundmaterials mit Risswachstum und Zweitphasenbildung, weshalb eine zur Steigerung der Benetzbarkeit / Flüssigphasenbildung notwendige weitere Anhebung nicht sinnvoll ist. Da insgesamt selbst bei gesteigerten Cu-Anteilen keine höhere Dichtigkeit im Vergleich zu riss- und defektfreien BSCF-Referenzproben erreicht werden kann, wurden kupfergestützte Dichtungskonzepte im Hinblick auf eine Weiterentwicklung vollkeramischer Abdichtungen nicht weiter verfolgt.

4.5.4 Vollkeramische Randabdichtung mittels hochbelasteter BSCF-Schicht

Zur Entwicklung und Untersuchung einer nur auf BSCF-basierenden Abdichtung gesinterter Membranverbunde wurden verschiedene Pasten hergestellt und die entsprechenden Randschichten mittels REM analysiert. In diesem Zusammenhang wurden vor allem die Partikelgröße sowie die Feststoffbeladung variiert und der jeweilige Einfluss analysiert. Hintergrund für ersteres ist die höhere Sinteraktivität kleiner Pulverpartikel (vgl. 2.4.1) und die hiermit verbundene größere Schwindung der Schicht, welche allerdings auf gesinterten Verbunden zu Segmentierungsrissen führen kann. Die Feststoffbeladung hingegen beeinflusst direkt die Gründichte der Schicht und ist somit ebenfalls ein Haupteinflussfaktor für eine hohe Dichtigkeit. Da beides außerdem im erheblichen Maße die Viskosität der Paste bestimmt, muss dies zusätzlich zur Auftragung gleichmäßiger Schichten beachtet werden.

Ausgangs- und Referenzpunkt ist eine auf den Untersuchungen mit BSCF-Cu basierend hergestellte keramische Paste aus kalziniertem BSCF ($d_{50} \approx 3\mu\text{m}$), DBE und Ethylcellulose (45 mPa·s) mit einer Feststoffbeladung von 60 m%. Als weiterer Schritt wurden zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße zwei Pasten mit unkalziniertem BSCF-Pulver (BSCF-TEA 60/12.1; $d_{50} \approx 2\mu\text{m}$) sowie mit in Ethanol gemahlenem Pulver (BSCF_{fein}; $d_{50} \approx 0,8\mu\text{m}$) hergestellt. Hierbei musste für eine vergleichbare Viskosität der Anteil des Lösemittels und Dispergierers aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche angepasst werden, was zu einer Absenkung der Feststoffbeladung auf 58,5 und 56 m% für das unkalzinierte bzw. das gemahlene Pulver führt. Wie in 4.5.3 beschrieben erfolgte die Herstellung der Pasten unter Zugabe von ZrO₂-Kugeln in einem Zentrifugalmischer, sowie die Auftragung mittels Pinsel auf der Umfangsseite rotierender (100 U/min), plangeschliffener Verbunde. Die Sinterung erfolgte bei 1100°C für 3 h.

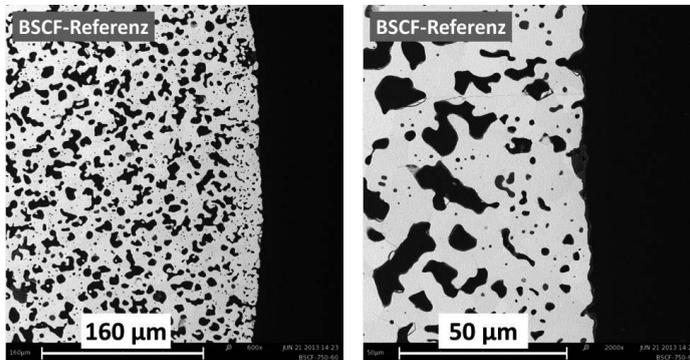


Abb. 4-44: Querschliff-Aufnahmen der Referenz-Randschicht aus BSCF.

Die aus der Referenz-Paste hergestellte Schicht weist eine ungleichmäßige Dicke auf (im Mittel ca. 20 μm), was wie bereits erwähnt auf die vereinfachte Auftragsmethode zurückzuführen ist. Die Porosität stellt mit ca. 15% bereits eine Verbesserung gegenüber Ergebnissen der Voruntersuchung dar (vgl. 4.5.1), übertrifft aber nach wie vor erheblich die Porosität einer gasdichten Membranschicht (~ 2 - 5%). Dennoch weist die Schicht eine sehr gute Anbindung an die Trägeroberfläche und keine signifikanten Risse, Zweitphasen oder sonstigen

Defekte auf. Die mittels He-Lecktest bestimmte Leckrate ($10^{-1} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) bestätigt, wie aufgrund der hohen Porosität vermutet, eine unzureichende Gasdichtigkeit.

Die Verringerung der Partikelgröße zeigt in diesem Zusammenhang eine Verminderung der Porosität und teilweise Verbesserung der Schichtqualität. Randschichten aus unkalziniertem Pulver ($d_{50} = 2 \mu\text{m}$) weisen trotz inhomogener Dicke (20 - 30 μm) eine dichte Schicht ohne Segmentierungsrisse und mit einer Porosität von 8% auf (Abb. 4-45 links). Randschichten aus gemahlenem Pulver ($d_{50} = 0,8$) erreichen eine noch geringere Porosität von 4,5% und sind somit nahezu identisch zu gasdichten, foliengegossenen Membranschichten (Abb. 4-45 Mitte). Neben einer nach wie vor variierenden Schichtdicke (40 - 80 μm) treten hier allerdings aufgrund der starken Schwindung vereinzelte Risse auf (Abb. 4-45 rechts), besonders an Stellen starker Dickenvariation und an den Übergängen zwischen Membran- und Randschicht. Derartige Effekte können zwar durch eine gleichmäßige Auftragung verringert, aufgrund der Schwindung aber nicht gänzlich vermieden werden, weshalb eine zu geringe Partikelgröße nicht zielführend ist. Die Fehlstellen bzw. die Restporosität im Falle des unkalzinierten Pulvers sind auch in einer nur geringen Verbesserung der Leckage ($5\cdot 10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) gegenüber der Referenzprobe zu erkennen.

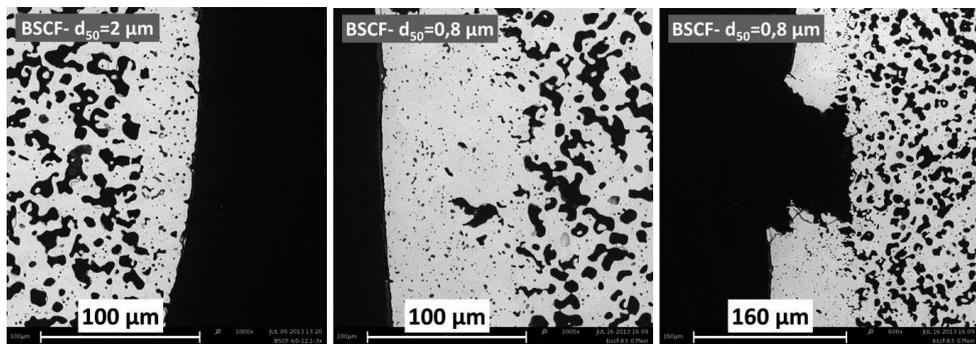


Abb. 4-45: Querschliff-Aufnahmen der Randschichten mit unkalziniertem Pulver (links), und gemahlenem Pulver (Mitte) sowie eines Schichtnisses (rechts).

Hierauf aufbauend wurde eine Kombination aus verringerter Partikelgröße und maximaler Feststoffbeladung verfolgt, mit dem Ziel eine Randschicht guter Dichtigkeit mittels hoher Gründichte bei geringerer Sinterschwindung und somit ohne Segmentierungsrisse zu erhalten (BSCF-Opt-I). Angelehnt an den Foliengießschlicker dichter Membranschichten (vgl. 3.1.2) wurde ein Feststoffanteil von 30 Vol.-% (ca. 67 m%) eingestellt. Basierend auf Voruntersuchungen sowie Literaturangaben wurde der Binderanteil auf 2 m% sowie der Anteil des Dispergierers auf 5 mg/m², jeweils bezogen auf das keramische Pulver, für eine adäquate Viskosität angepasst [Mück11]. Um die Viskosität trotz hohem Feststoffanteils zusätzlich abzusenken und so eine homogene Auftragung zu ermöglichen, wurde anstelle des bisherigen Binders kurzkettige Ethylcellulose (10 mPa·s) verwendet. Als Pulver wurde unkalziniertes BSCF ($d_{50} = 2 \mu\text{m}$) benutzt, da dies einen Kompromiss in Bezug auf die Partikelgröße darstellt und bereits vorher in einer relativ hohen Verdichtung ohne Segmentierungsrisse resultierte. Zur homogenen Mischung aller Komponenten wurden zuerst eine Suspension aus Pulver, Dispergierer und Lösungsmittel sowie eine Binder-Lösung aus 75% DBE und 25%

Ethylcellulose getrennt hergestellt und anschließend vermischt. Auftragung und Sinterung blieben unverändert.

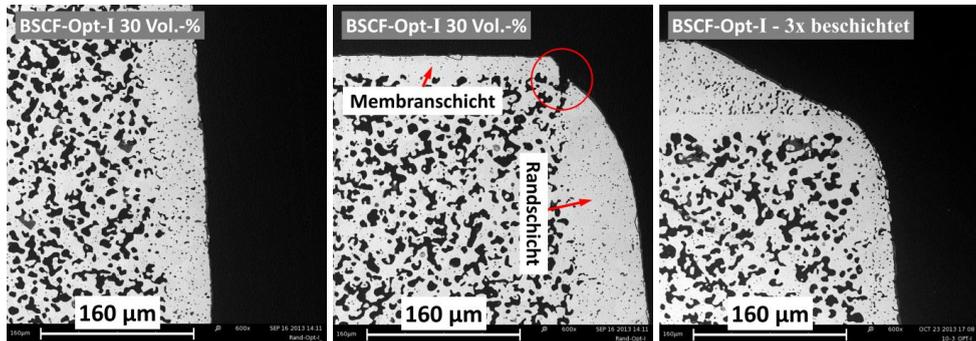


Abb. 4-46: Querschliff-Aufnahmen der optimierten Randschichten und Übergangsbereiche (links & mittig) sowie nach mehrmaligem Beschichten (rechts).

Die REM-Analyse an Querschliffen zeigt eine homogene Randschicht entlang der gesamten Mantelfläche mit keinerlei Rissen oder Ablösungen (Abb. 4-46 links) und einer geringen Porosität (ca. 5%), vergleichbar mit der Porosität einer dichten Membranschicht (vgl. 4.5.1). Wie vereinzelt bereits bei vorherigen Randschichten festgestellt sind allerdings am Übergang zur Membranschicht teilweise Lücken zu erkennen, welche in diesem Fall höchstwahrscheinlich der Grund für eine Leckrate von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ trotz hoher Schichtdicke sind (Abb. 4-46 Mitte). Die Hauptursache derartiger Fehlstellen ist eine unvollständige Erfassung des Kantenbereichs durch das Beschichtungsverfahren mittels Pinsel. Da es sich hierbei außerdem um die Anbindung der während des Sinterns schwindenden Randschicht an die bereits verdichtete Membranschicht handelt, sind diese Bereiche von vornherein als geometrisch bedingte Schwachstelle anzusehen. Eine einfache Verbesserung der Abdichtung dieser Übergangszonen konnte durch das wiederholte Auftragen und Sintern möglichst dünner Schichten erreicht werden, da hierdurch sukzessiv der Spalt ohne das Auftreten zusätzlicher Segmentierungsrissen verringert wird (Abb. 4-46 rechts). Dies führt allerdings teilweise zu einer unnötigen, zusätzlichen Beschichtung anliegender Bereiche, wodurch z.B. die Membranoberfläche abgedeckt wird. Dennoch konnte durch das 3-4-fache Beschichten im Allgemeinen eine Gasdichtigkeit von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ der abgedichteten Verbunde erreicht werden, was im Rahmen dieser Arbeit für eine Messung der Sauerstoffpermeation vollständiger Module ausreichend ist.

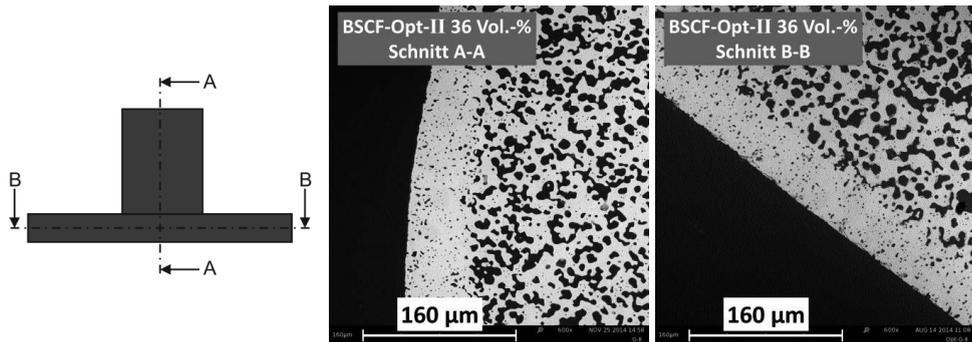


Abb. 4-47: REM- Aufnahmen verschiedener Schnittansichten einer mittels Opt-II hergestellten Randschicht.

Zusätzlich wurde zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Feststoffbeladung einem Teil der erstellten Paste sukzessiv BSCF-Pulver hinzugefügt. Hierbei kam es oberhalb von 36 Vol.-% (ca. 74 m%) trotz Hinzufügens zusätzlichen Dispergierers zur Sedimentation und zur Agglomeratbildung des Pulvers, wodurch dies als maximale Feststoffbeladung festgelegt und ebenfalls für Beschichtungsversuche verwendet wurde (BSCF-Opt-II). Eine Analyse der betreffenden Randschichten (Abb. 4-47 links) zeigt keine Veränderungen in Bezug auf Porosität, Schichtqualität oder Dichtigkeit im Vergleich zur Paste mit vorheriger Feststoffbeladung (Opt-I). Die Draufsicht zeigt eine in dieser Achse ebenso homogene Schichtdicke ohne Segmentierungsrisse (Abb. 4-47 rechts). Da allerdings aufgrund des erhöhten Anteils von Dispergiermittel die Paste sowohl eine bessere Stabilität als auch geringere Viskosität aufweist, wurde die Abdichtung der in 4.7 analysierten Module hiermit durchgeführt.

Zusammengefasst konnte durch die Anpassung und Optimierung einer vollkeramischen, BSCF-basierten Paste eine Schicht entwickelt werden, welche ohne Schwindung des Verbunds eine ausreichende Dichtigkeit ermöglicht. Hierbei kann eine unverminderte Qualität unabhängig von einer gewissen Variation der Pastenzusammensetzung in Bezug auf Feststoffbeladung (68 - 73 m% bzw. 30 - 36 Vol.-% BSCF), Anteil des Dispergierers (5 - 9 mg/m² FX 9086) und Binderanteil (1,5 - 2 m%_{BSCF}) erreicht werden. Da auf reaktive Zusätze verzichtet wird, treten im Gegensatz zu Cu-haltigen Schichten (vgl. 4.5.3) keinerlei Zweitphasen oder Mikrostrukturveränderungen auf. Die erreichte Porosität ist vergleichbar mit der von auf Grünlingen aufgetragenen Randschichten der Voruntersuchung und stellt somit das beste Ergebnis bisher dar. Die Zusammensetzung der Pasten ist in Tab. 4-8 zusammengefasst.

Tab. 4-8: Zusammensetzung der BSCF-Pasten zur Randabdichtung.

Pastenbeschreibung	d ₅₀ [μm]	Pulver [g]	DBE [g]	Ethylcellulose [g]	FX 9086 [g]	Pulver [m%]
BSCF _{Referenz}	3	3,0	1,93	0,07	0,08	59
BSCF _{unkalziniert}	2	3,0	1,93	0,07	0,09	59
BSCF _{gemahlen}	0,8	3,0	2,14	0,07	0,13	56
BSCF-Opt-I 30 Vol.%	2	10	4,52	0,20	0,09	68
BSCF-Opt-II 36 Vol.%	2	11,9	4,03	0,18	0,19	74

Weiterhin verbesserungswürdig ist allerdings der bisherige Auftragsprozess mittels Pinsel. Zwar ist eine gleichmäßige Beschichtung der porösen Umfangsseite sowie der Übergangsbereiche zur Membranschicht prinzipiell erfolgreich (Abb. 4-48 B-C), dennoch treten wiederholt Risse und Aufplatzungen auf (Abb. 4-48 D-E), was zu einem merklichen Ausschuss an Proben führt.

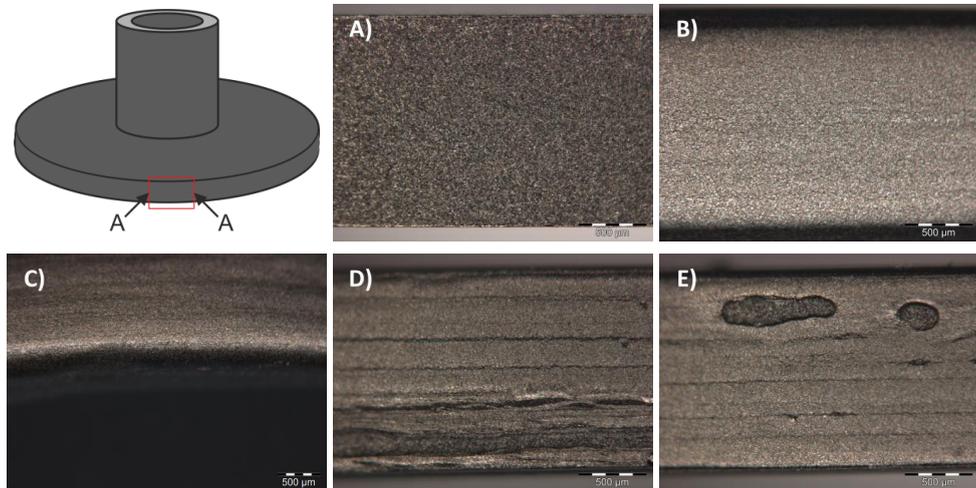


Abb. 4-48: Draufsicht-Lichtmikroskopaufnahmen: A) Verbundrand ohne Beschichtung; B) Verbundrand mit Randschicht; C) Übergangsbereich nach Abdichtung; D) & E) Beispiele für Defekte.

Da derartige Defekte in einer ungleichmäßigen Beschichtung, Schichtdicke oder Einfluss des Pinsels begründet sind, wurden ansatzweise alternative Beschichtungsmethoden wie das Tauch- und Rollbeschichten untersucht. Hierbei zeigte sich aber entweder eine mangelnde Pastenauftragung (Rollcoating) oder eine überhöhte Schichtdicke (Dipcoating), was beides zu Defekten und signifikanter Leakage führt und somit keine unmittelbare Verbesserung zur Pinselbeschichtung darstellt (Abb. 4-49). In diesem Zusammenhang zeigt sich aber auch ein signifikanter Einfluss der Schichtdicke auf die Qualität der Abdichtung. Grünsichten großer Dicke bilden bereits bei geringer Ungleichmäßigkeit der Auftragung Risse aus. Zudem wird die Schwindung derartiger Schichten durch den gesinterten Grundkörper vergleichsweise weniger beeinflusst, sodass es zu einer Kontraktion und Ablösung der Randschicht von den Verbundkanten kommen kann, wodurch auf beiden Seiten zu den Membranschichten hin

Lücken entstehen (Abb. 4-49c). Somit ist die Auftragung einer oder mehrerer dünner Schichten der Abdichtung mit nur einer dicken keramischen Schicht vorzuziehen.

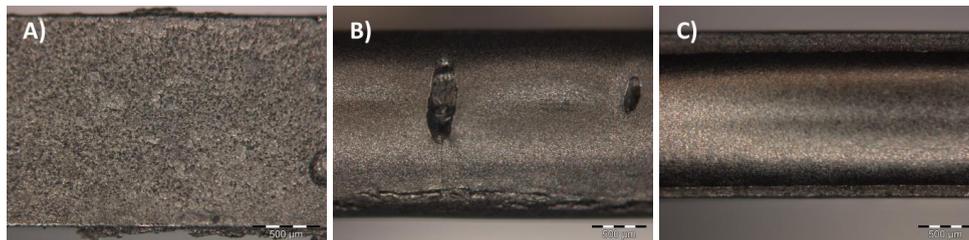


Abb. 4-49: Lichtmikroskopaufnahmen: A) Verbundrand nach Rollcoating; B) Segmentierungsrisse nach Dipcoating; C) Lückenbildung aufgrund starker Schwindung nach Dipcoating.

In Bezug auf eine industrielle Anwendung zur Sauerstoffabtrennung und folglich bei einer komplexeren Geometrie bzw. wachsender Größe der Verbunde sind derartige Beschichtungsvorgänge allerdings generell nicht praktikabel. Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden können daher lediglich einen ersten Ansatz darstellen. Da aber besonders bei einer Vergrößerung der Membranfläche der Einfluss der Randschicht drastisch sinkt (bei einer Probenabmessung von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ist nur noch ein Grenzwert von $7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bezogen auf die Randschicht einzuhalten), wird an dieser Stelle nicht weiter auf diese Problematik eingegangen. Im Rahmen einer Weiterführung des vorgestellten Modulkonzeptes wäre allerdings die Entwicklung und Optimierung eines standardisierten Beschichtungsvorgangs notwendig.

4.5.5 Zusammenfassung

Die Auftragung keramischer Randschichten auf vorgesinterten Verbunden führt zu einer ausreichenden Verdichtung, allerdings auch zum Zerreißen der Proben während des erneuten Aufheizens. Die Zugabe von Kupfer als reaktive Komponente zeigt nur im Falle von BSCF und 5 m% CuO eine Randschicht mit guter Mikrostruktur, erreicht dennoch keine ausreichende Gasdichtigkeit. Bei der Kombination aus Silber und Kupfer tritt abhängig vom Kupfergehalt entweder eine ungleichmäßige Infiltration des Trägers oder eine unzureichende Benetzung auf, was beides zu hohen Leckagen führt. Bei allen kupferbasierten Ansätzen führt selbst ein nur geringer reaktiver Anteil zu teilweise signifikanter Veränderung der Mikrostruktur mit Zweitphasenbildung und Mikrorissen. Die Optimierung rein BSCF-basierter Pasten in Bezug auf Partikelgröße und Feststoffbeladung ermöglicht die Beschichtung vollständig gesinteter Verbunde mit Randschichten minimaler Porosität (5%) und ausreichender Gasdichtigkeit. Die stark vereinfachte Auftragungsmethode führt hierbei teilweise zu Defekten. Auf eine umfassende Weiterentwicklung wurde aus Zeitgründen jedoch verzichtet. Eine Zusammenfassung aller in diesem Kapitel hergestellten und untersuchten Pasten ist im Anhang in Tab. 7-4 aufgeführt.

4.6 Rohranbindung

Im Hinblick auf die Fertigung eines vollständigen Moduls ist die Auswahl und Anpassung eines geeigneten Fügeverfahrens ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang können klassische Verfahren mit Glasloten oder unter Verwendung von Vakuum aufgrund der starken thermischen Dehnung bzw. der Instabilität von BSCF bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nicht angewendet werden. Aus diesem Grund wurden sowohl gängige, in der Literatur beschriebene Methoden zur Fügung von Funktionskeramiken als auch ein eigenständig entwickelter BSCF-basierter Ansatz untersucht. Die Anwendung industrieller Fügemethoden (RAB [Weil06] / DDR [Kirc09]) wurde hierbei aufgrund der langjährigen Erfahrung in diesem Bereich in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) durchgeführt. Ziel ist es hierbei, eine sowohl gasdichte als auch mechanisch stabile Anbindung zwischen einem planaren Membranverbund (vgl. 4.4) und einem BSCF-Rohr aus Vollmaterial herzustellen (Abb. 4-50). Die verwendeten Rohre wurden mittels Extrusion von Fraunhofer-IKTS hergestellt ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$; $\varnothing_a = 10 \text{ mm}$) und vor der Fügung plangeschliffen.

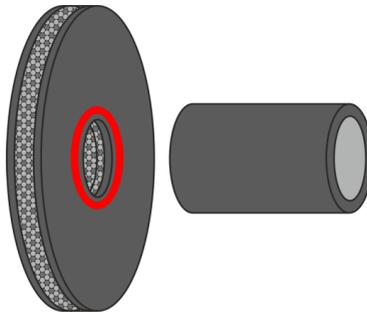


Abb. 4-50: Schematische Darstellung des Membranverbundes mit Rohr und Fügefläche.

Zur Quantifizierung der Dichtigkeit und Bewertung der Qualität wurden entsprechende Fügungen hauptsächlich in Bezug auf die He-Leckage und Mikrostruktur analysiert und verglichen. Zur Lokalisation von Punktdefekten sowie für einfache Belastungstests ausgewählter Proben wurde jeweils das angefügte Rohr mit 1 bar Überdruck beaufschlagt, während die Probe in Ethanol eingetaucht ist (Bubble-test).

4.6.1 Anbindung mittels Doping-supported diffusive reaction sintering

Eine Möglichkeit zur Herstellung einer Verbindung zweier Oxidkeramiken ohne zusätzliches Lotmaterial stellt das Reaktionssintern unter Nutzung von Kupfer als Sinterhilfsmittel (DDR-Sintern – vgl. 2.4.3) dar. Zur Untersuchung einer möglichen Anwendung wurden als erster Schritt mehrere Anbindungsversuche mittels Cu-Paste (Fa. Heraeus; bestehend aus Kupfer, Dikupferoxid, Binder-Butyrat und Spuren von Bleioxid) und sauerstofffreier Cu-Folie (Dicke: $6 \mu\text{m}$) bei variierender Wärmebehandlung und Belastung durchgeführt (Tab. 4-9).

Tab. 4-9: Zusammenfassung der Anbindungsversuche.

Bezeichnung	Fügemittel	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Belastung [g]	Resultat
A	Cu-Paste	980	0,5	112	Anbindung, instabil
B	Cu-Paste	980	1,0	190	Anbindung, instabil
C	Cu-Paste	960	0,5	190	Anbindung, instabil
D	Cu-Paste	960	0,5	-	Keine Anbindung
E	Cu-Folie	960	0,5	190	Keine Anbindung

Hierbei konnte mittels Cu-Folie bzw. -Paste ohne Belastung keine Verbindung hergestellt werden, Anbindungsversuche mit Paste und unter Belastung waren hingegen unabhängig von der Temperatur erfolgreich. Allerdings ist auch hier die Fügung mechanisch instabil, so dass nahezu alle Anbindungen bei geringster Belastung brachen. Die Bruchkante verläuft allerdings nicht durch die Anbindungsstelle, sondern hauptsächlich unterhalb der Membranoberfläche im porösen Trägermaterial (Abb. 4-51). Zusätzlich zeigten die intakten Proben eine hohe Undichtigkeit, welche eine Quantifizierung mittels He-Lecktest unmöglich machte.

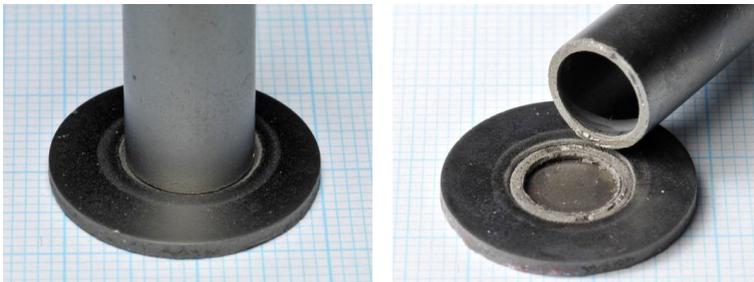


Abb. 4-51: Aufnahmen einer intakten (links) und gebrochenen DDR-Anbindung (rechts) gefügt mit Cu-Paste A.

Im Folgenden wird exemplarisch nur die Untersuchung des Querschliffs einer intakten Fügung (Cu-Paste A: 980°C; 0,5 h; 112 g) diskutiert, da Ergebnis und Interpretation analog auch für die Untersuchung der anderen Fügeversuche gilt.

Wie auf den Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen zu erkennen, fehlt im planaren Verbund nahe der Fügestelle massiv Material und zwar vor allem an Stellen, wo eine hohe Konzentration der Cu-Paste und Kontakt zu Sauerstoff vorlag (rechts / links des Rohrsteiges, Abb. 4-52). Sowohl Membran- als auch Trägerschicht mit direktem Kontakt zur Fügepaste haben sich aufgelöst, wodurch das Rohr nur auf einer kleinen Fläche in der Mitte angebunden ist und was zur schwachen mechanischen Stabilität und schlechten Dichtigkeit führt.

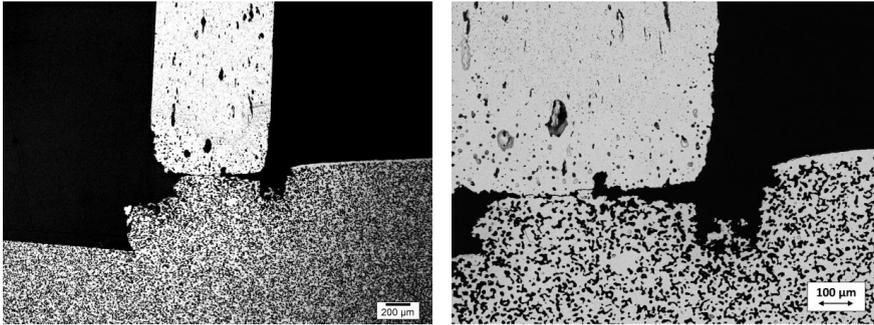


Abb. 4-52: Lichtmikroskop- (links) und REM-Aufnahme (rechts) einer DDR-Fügestelle (Paste A).

Ebenfalls zu erkennen ist eine Gefügeveränderung des Vollmaterial-Rohres. Hierbei sind verschiedene Einflusszonen zu sehen, welche abhängig von der Distanz zur Kupfer-Kontaktfläche eingeteilt werden können. Bereiche mit unmittelbarem Kontakt zeichnen sich durch starkes Porenwachstum aus, hier wurde die vormals feine Porosität fast vollständig durch große Poren ($\varnothing > 10 \mu\text{m}$) ersetzt und hat signifikant zugenommen (Abb. 4-52 rechts). Zusätzlich sind vereinzelt Zweitphasen zu erkennen, welche hauptsächlich direkt nebeneinander vorliegen und mittels EDX zu einer Co-reichen Phase mit kleinem Cu-Anteil (dunkle Phase) umgeben von einer Co-armen Phase mit großem Cu-Anteil (helle Phase) bestimmt wurden (Abb. 4-53). Von diesen Phasen gehen Mikrorisse aus, welche die gesamte Struktur durchziehen und so die mechanische Stabilität des Vollmaterials senken. Grund für diese Veränderung der Mikrostruktur ist laut Literatur die CuO-Diffusion entlang der Korngrenzen sowie das Einlösen von CoO in die CuO-Phase, was zu einer verstärkten Sinteraktivität und hierdurch zu lokalem Sintern und Porenwachstum führt [Kale12a].

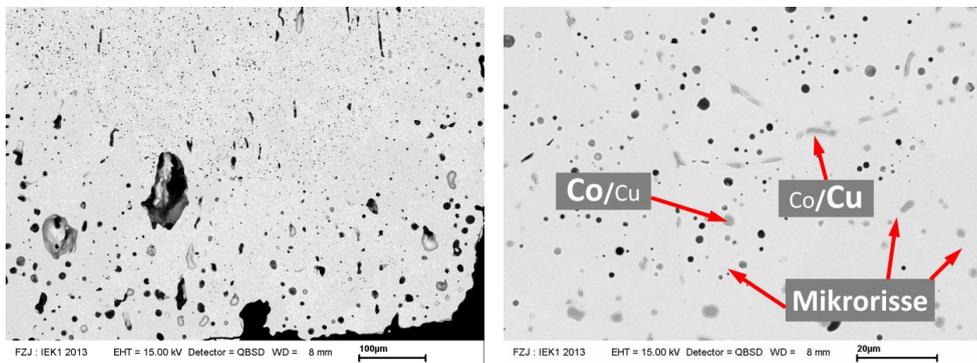


Abb. 4-53: REM-Aufnahme der Gefügeveränderungen des Rohrsteiges (links) sowie der Zweitphasen (rechts).

Hierauf folgt eine Zone mit feineren Poren, wobei zusätzlich zu den bereits beschriebenen Zweitphasen signifikante Cu / Co-Ablagerungen entlang der Korngrenzen zu finden sind, ebenfalls mit hiervon ausgehenden Mikrorissen (Abb. 4-53 rechts). Mit zunehmendem Abstand zur Fügestelle nehmen diese Gefügeveränderungen ab und es ist lediglich das ursprüngliche Grundmaterial zu erkennen, wobei auch hier im gesamten Rohrstück unabhängig vom Abstand zur Fügestelle Spuren von Cu auftreten.

In Bezug auf den porösen Träger nahe der Fügestelle bzw. Bruchkante treten Bereiche mit starker Ansammlung von Fremdphasen auf und man erkennt, wie das ursprüngliche Material geradezu durch diese Fremdphasen aufgezehrt wird. Grund hierfür ist neben der Wechselwirkung zwischen BSCF und Cu ein negativer Einfluss eingeschleppter Additive des Lotmaterials (z.B. Bleioxid). Hauptsächlich wurden vier verschiedene Phasen identifiziert:

- P1: BSCF-Grundmaterial mit erhöhtem Sr-Gehalt und Cu
- P2: Hellgraue Phase: Hauptsächlich Cu und Co
- P3: Dunkelgraue Phase: Hauptsächlich Sr, Co und Si sowie Ca und Cu
- P4: Helle Phase: Hauptsächlich Sr und Pb sowie Sn und Zr

Hierbei tritt die Cu-reiche Phase meist nahe der Bruchkante auf, wobei die anderen Phasen weiter in das Material hineinreichen (Abb. 4-54).

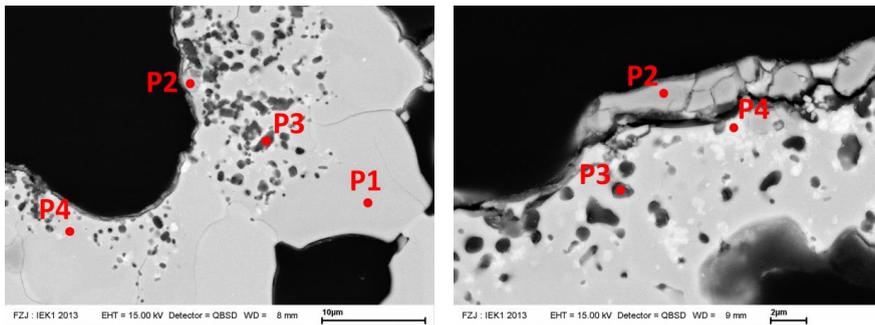


Abb. 4-54: REM-Aufnahmen der Fremdphasen nahe der Fügestelle.

Außerdem ändert sich die Zusammensetzung der Grundphase in Abhängigkeit von der Entfernung zur Fügestelle. Mit wachsendem Abstand bis zu einer Distanz von ca. 250 µm nehmen die Konzentrationen von Fe, Cu und Sr ab, während Ba und Co zunimmt (Abb. 4-55). Hiernach treten keine weiteren Änderungen der Konzentrationen mehr auf, jedoch sind weiterhin die bereits in Bezug auf das Rohrstück beschriebenen Cu / Co-reichen Fremdphasen zu erkennen, von welchen zahlreiche Mikrorisse ausgehen. Zusätzlich ist auch hier im gesamten Grundmaterial unabhängig vom Abstand zur Fügestelle Cu zu finden, was den weiträumigen Einfluss auf die gesamte Probe verdeutlicht.

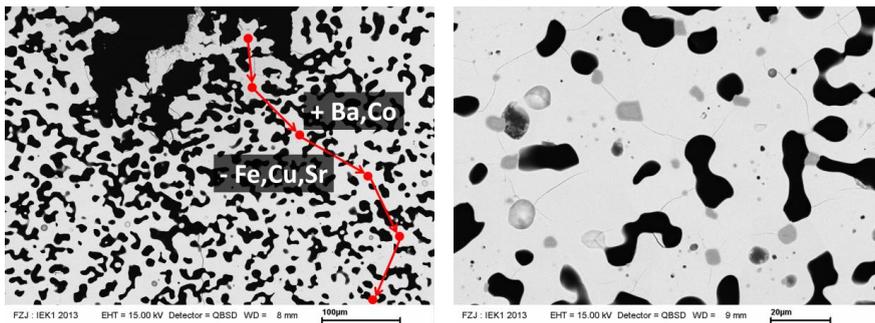


Abb. 4-55: REM-Aufnahme mit schematischer Änderung des Grundmaterials (links) und Darstellung der Cu / Co-Zweitphasen mit Mikrorissen (rechts).

Somit kann geschlossen werden, dass eine Anwendung des DDR-Sinterns trotz nachweislich erfolgreicher Fügungen von Vollmaterial-Komponenten im vorliegenden Fall dünner Membranschichten auf porösen Trägern nicht sinnvoll ist. Zwar konnte eine prinzipielle Anbindung erreicht werden, allerdings führt die hohe Kupferkonzentration zu einer signifikanten Veränderung der Mikrostruktur, welche sich in Porenwachstum, CuO-Diffusion entlang der Korngrenzen und Zweitphasenbildung mit Rissen äußert. Grund für die Rissentstehung sind in diesem Zusammenhang hauptsächlich die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der BSCF-Hauptphase und der Cu- / Co-haltigen Nebenphasen. Zudem zeigte die XRD-Analyse von gepressten und gesinterten Zylindern aus BSCF und 5 m% CuO bei Temperaturen ab 1100°C den teilweisen Einbau des Kupfers in die BSCF-Struktur, was zu einer geringen Stauchung des Gitters führt (3,98 zu 3,97 Å). Die Kombination mit diversen Verunreinigungen der Lotpaste führt außerdem zu einer regelrechten Zersetzung der Membran- und Trägerschicht, was in Summe zu einer mangelnden mechanischen Stabilität und Undichtigkeit führt.

4.6.2 Anbindung mittels Reactive Air Brazing

Ein industriell häufig benutztes Verfahren zur Fügung von BSCF mit einem im Vergleich zum DDR-Verfahren geringeren Kupferanteil ist das Reaktivlöten (RAB - vgl.2.4.3) mit Silber als Lotmaterial und Kupfer als oxidierendem Additiv. Zur Untersuchung der Anwendbarkeit wurden vier Versuchsfügungen hergestellt. Hierzu wurde auf die Grenzflächen der planaren Membranverbunde und der Rohre jeweils Lotpaste gegeben und unter leichtem Anpressen eine Verbindung hergestellt, bevor die Fügung bei 960°C für 1 h wärmebehandelt wurde. Die verwendete Lotpaste (RAB-C) ist vom Fraunhofer-IKTS hergestellt und besteht aus 95 m% Ag sowie 5 m% CuO vermischt mit Terpeneol (~ 80% Feststoffgehalt, vgl. 4.5.3).

Alle vier Anbindungen versagten bereits bei minimaler mechanischer Belastung, weshalb eine Dichtigkeitsanalyse entfiel. Wie auf Abb. 4-56 zu erkennen besteht der Defekt jedoch weder im porösen Träger des Verbundes noch in der Fügung, sondern ausnahmslos im BSCF-Rohr, ca. 0,5 mm oberhalb der Lötstelle.

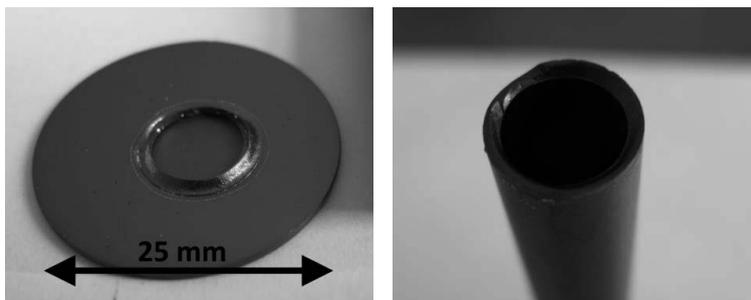


Abb. 4-56: Exemplarische Aufnahme der gebrochenen Fügung mit Bruchstelle am Verbund (links) und am Rohr (rechts).

Die REM- und EDX-Analyse an Querschliffen zeigt massive Veränderungen der Mikrostruktur des Grundmaterials am Fügespalt. In unmittelbarer Nähe zum Lotmaterial sind wie bei der DDR-Fügung Cu / Co-reiche Zweitphasen mit vereinzelt Mikrorissen sowie vor allem in

den Reststücken der angebondenen Rohre eine höhere Porosität und signifikant größere Poren zu erkennen. Grund hierfür ist wie bereits erläutert eine verstärkte Sinteraktivität mit Kornwachstum aufgrund des Auflösen von CoO in die CuO-Zweitphase (vgl. 4.6.1).

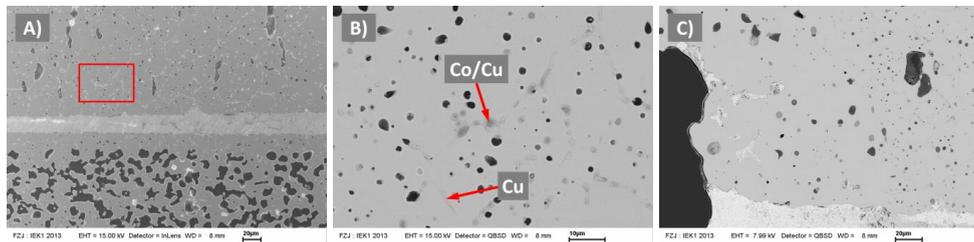


Abb. 4-57: Exemplarische REM-Aufnahmen der Fügezone: RS-Aufnahme der Anbindung (A) und SE-Vergrößerung der Zweitphasen (B) sowie des Porenwachstums (C).

Abhängig von der Entfernung zur Fügestelle folgt im Vollmaterial ein Übergangsbereich mit kleineren Poren und den beschriebenen Zweitphasen wobei nun auch große Mengen Kupfer auf den Korngrenzen sind. Mittels eines EDX-Mappings wurde Kupfer außerdem im Korn des Grundmaterials nachgewiesen, und zwar über die Bereiche veränderter Mikrostruktur hinaus bis zu 500 μm in das Material hinein, wobei die Konzentration mit der Entfernung zur Fügestelle stetig abnimmt (Abb. 4-58).

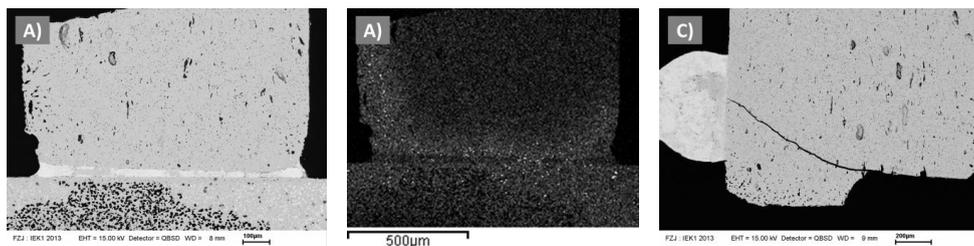


Abb. 4-58: REM-Aufnahme einer Anbindung mit Rohrstück (A) mit entsprechendem EDX-Mapping von Kupfer (B) sowie Lotrest mit angrenzendem Riss (C).

Ein hieraus resultierender Einfluss auf die mechanische Stabilität in Kombination mit lokal auftretenden Biegespannungen stellt eine Erklärung für das Versagen der Anbindung im Rohr oberhalb der Fügestelle dar. Zwar sind entlang der Bruchflächen im Vergleich zur Fügestelle kaum Veränderungen der Mikrostruktur ohne Porenwachstum festzustellen, dennoch kann im Falle einer Überlagerung mit Spannungsmaxima schon eine geringe Senkung der mechanischen Stabilität zum Versagen führen. Vereinzelt befinden sich außerdem Ansammlungen des Lotmaterials (Lottropfen) in unmittelbarer Nähe einer Bruchzone. In diesem Fall ist ein Versagen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie durch die hohe Cu-Konzentration hervorgerufene zusätzliche Destabilisierung des Grundwerkstoffs wahrscheinlich.

Zudem sind große Mengen des Silberlotes in den naheliegenden porösen Strukturen des Membranverbundes zu finden. Hierbei ist auffallend, dass Ag zwar auch vereinzelt in den kleinen Poren der unmittelbar benachbarten Membranschicht eingelagert ist, der Großteil jedoch im hierauf folgenden Trägermaterial (Abb. 4-59).

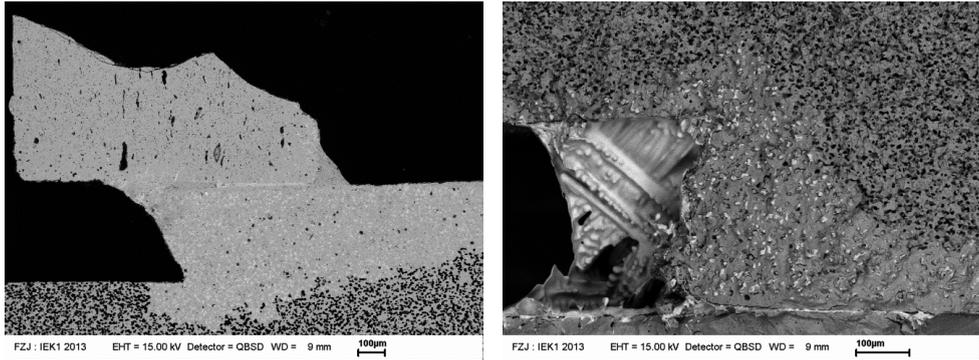


Abb. 4-59: REM-Aufnahmen eines Querschliffs (links) und einer Bruchfläche (rechts) mit Ag-Infiltration (helle Bereiche) in den porösen Träger.

Ein Einschleppen des weichen Silbers durch die Probenpräparation (Schleifen / Polieren) wurde durch die Analyse unbehandelter Bruchkanten mit gleichem Ergebnis ausgeschlossen. Da der Träger hauptsächlich nahe dem aufgebracht und konzentrierten Lotmaterial infiltriert ist, liegt die Ursache wahrscheinlich in der besseren Benetzung und Veränderung der Mikrostruktur durch das Kupfer, was zu lokalen Defekten in der Membranschicht führt, welche im Querschliff nicht sichtbar sind. Eine derartig großflächige Verschließung des Trägers mit Silber beeinflusst zum einen dessen mechanische Eigenschaften und kann zu Rissen führen, zum anderen wird hierdurch der Gasaustausch mit der Membran erschwert, was wiederum die Sauerstoffpermeation verringert. Zusätzliche Untersuchungen zum Einfluss von Silberloten mit und ohne Kupfer zeigen außerdem, dass bei reinem Silber keine Infiltration des Trägers stattfindet.

Insgesamt kann geschlossen werden, dass trotz des weitverbreiteten industriellen Einsatzes und obwohl eine prinzipielle Anbindung keramischer Komponenten erreicht wurde, das RAB-Verfahren in diesem Falle ungeeignet ist. Zum einen behindert die Silber-Infiltration des Trägers den Gasaustausch, zum anderen führt die massive Gefügeveränderung zu einer Senkung der mechanischen Stabilität und daher bei geringer Belastung zum Versagen des Grundmaterials. In diesem Zusammenhang wäre eine genaue Analyse des Spannungsverlaufs im Rohr sinnvoll, was allerdings aufgrund der Komplexität der Fügestelle (veränderte Mikrostruktur, eingebrachtes Ag in den Poren) schwierig ist und aufgrund der Untauglichkeit des RAB-Verfahrens innerhalb dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

4.6.3 Silberbasierte Anbindung

In Kooperation mit der Technical University of Denmark - Department of Energy Conversion and Storage (Risø-Campus) wurden Verbindungen mit reinem Silber ohne zusätzlich reaktive Komponenten untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Fügungen von gepressten Membrantabletten und BSCF-Rohrstücken (Fügeflächen jeweils mit 1200-Körnung geschliffen) mittels reiner Silberfolie (Dicke ca. 100 µm) bei verschiedenen Temperaturen unter Belastung hergestellt. Hierbei zeigt sich, dass Lotmaterial in Folienform mehrere Vorteile gegenüber der Pastenform bietet, da vor allem Menge und Geometrie des Verbindungsmaterials besser eingestellt und kontrolliert werden können. Außerdem ist das Material bis zur Ver-

flüssigung weitgehend gebunden, was einer Verdrängung aus dem Fügespalt aufgrund der schlechten Benetzbarkeit vorbeugt. Zusätzlich wird durch den Verzicht auf Lösemittel und andere Additive (Binder, Plastifizierer) eine hohe Gründichte im Fügespalt ohne Luft einschlüsse erreicht. Angesichts des Schmelzpunktes von Silber ($T_s = 961,8^\circ\text{C}$) wurden Versuche bei 920, 930 und 940°C durchgeführt, um so eine Verbindung mit nur geringer Tropfenbildung aufgrund der schlechten Benetzung zu erreichen. Zur weiteren Unterstützung der Anbindung wurde normal zur Fügerrichtung eine Belastung von ca. 0,52 MPa aufgebracht. Dies resultiert in mechanisch stabilen Anbindungen bei allen Temperaturen, wobei die Qualität der Fügung variiert. Wie auf Abb. 4-60 zu erkennen, tritt bei 920°C keinerlei Verflüssigung ein; bei 940°C ist hingegen fast nur noch ein massiver Silbertropfen zu erkennen, weshalb 930°C trotz kleiner Tropfenbildung als guter Kompromiss erscheint.



Abb. 4-60: Anbindung mittels Ag-Folie bei 920°C, 930°C und 940°C.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit zeigt die bei 920°C gefügte Probe wie erwartet die höchste Leckrate ($10^{-1} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), die beiden anderen Anbindungen weisen hingegen sehr hohe Dichtigkeit ($10^{-8} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) auf. Auch die REM-Analyse der bei 920°C angebondenen Probe zeigt die schlechte Anbindung zwischen BSCF und Ag mit erkennbaren Fügespalten ober- und unterhalb des Lotmaterials. Die Anbindungen bei 930°C / 940°C zeigen hingegen eine gute Anbindung des Materials, weder mit erkennbarem Spalt noch mit bemerkenswerter Porosität im Fügematerial.

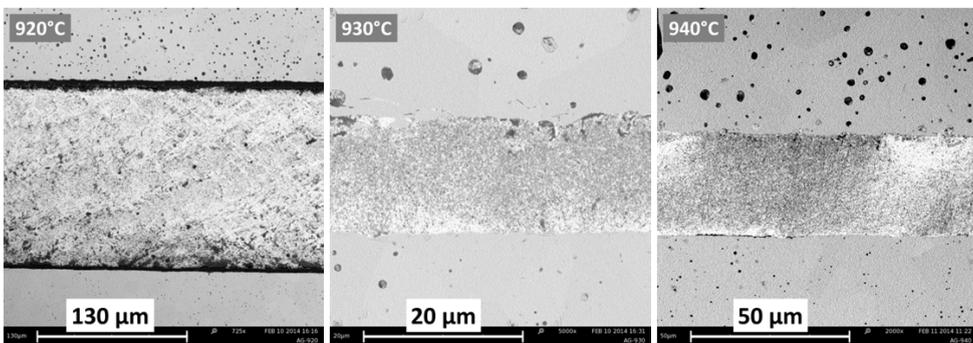


Abb. 4-61: REM-Aufnahmen der Anbindung mittels Ag-Folie bei 920°C, 930°C und 940°C.

Fraglich ist allerdings die Langzeit- und Temperaturstabilität einer solchen Fügung, da Einsatztemperaturen von ca. 900°C nahe der Schmelztemperatur liegen und so zu einer Verlagerung und / oder zum Abdampfen des Lotmaterials führen können. In der Literatur wird bereits bei einer Temperatur von 850°C und unbewegter Luft von einer Verdampfungsrate von

$0,8 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [Lu07], vereinzelt sogar von Verdampfungsraten um zwei Zehnerpotenzen größer [Pöni13], berichtet. Dies kann besonders in dem hier angedachten Anwendungsfall aufgrund der höheren Temperatur und Luftströmung an der Fügestelle zu Problemen führen. Trotz der guten Dichtung und Stabilität ist somit eine Anbindung mittels Ag-Folie als sekundäre Lösung anzusehen. Für erste Versuche sowie kurzzeitige Permeationsmessungen stellt eine derartige Fügung eine gute Alternative dar, eine vollkeramische Verbindung basierend auf BSCF ist aber erstrebenswerter.

4.6.4 Vollkeramische Anbindung

Parallel zur Abdichtung der Verbund-Mantelseiten mit keramischen Pasten (4.5.4) wurden Versuche durchgeführt, um durch Garnieren eine vollkeramische Anbindung zwischen Rohr und Verbund zu realisieren. Ausgangspunkt waren hierbei die vielversprechenden Abdichtungsversuche mit einer hohen Verdichtung der Randschicht. Zur Quantifizierung der Dichtigkeit guter Fügeversuche isoliert von anderen möglichen Leckagen wurden zusätzlich Vollmaterial-Membrandisks anstelle von planaren Schichtverbunden benutzt und die Fügeflächen von Rohr und Disk mit 1200-Körnung plangeschliffen.

Vorversuche

Für erste Vorversuche wurde die für die Randabdichtung entwickelte Paste (Opt-I) bestehend aus BSCF, DBE und Ethylcellulose (~ 68 m% Feststoffbeladung) als Fügemitel verwendet. Nach Auftragung einer geschlossenen Schicht auf die Fügefläche wurden die Rohrstücke auf der Oberfläche der Membranverbunde aufgebracht. Hierbei wurde jeweils eine Fügung mit Anpresskraft hergestellt und eine lediglich kraftlos aufgesetzt. Zusätzlich wurden drei verschiedene Wärmebehandlungen (1100°C; 1130°C; 1150°C) durchgeführt, um eine etwaige Steigerung der Verdichtung in Abhängigkeit der Sinter Temperatur zu untersuchen.

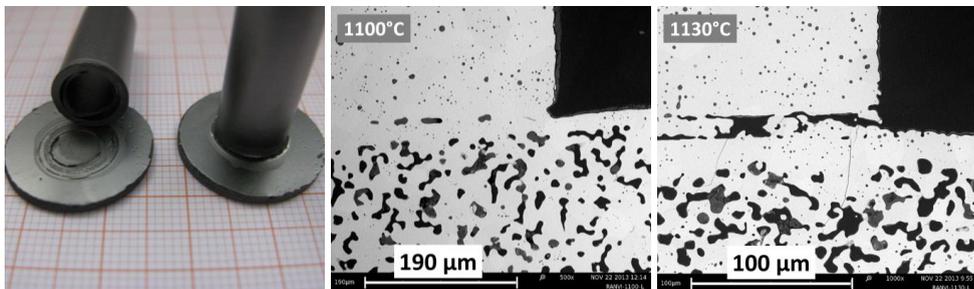


Abb. 4-62: Aufgesetzte und angepresste Rohre, nach der Wärmebehandlung bei 1130°C (links) sowie REM-Aufnahmen verschiedener angepresster Rohre, gefügt bei 1100°C (Mitte) und 1130°C (rechts).

Hierbei resultierten alle mit Kraft aufgesetzten sowie beide bei 1150°C gefügte Proben in stabilen Anbindungen mit einer einheitlichen He-Leckrate von $10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, was zwar über dem angestrebten Zielwert liegt, aber erfolgreicher als Anbindungsversuche mittels DDR / RAB ist. Ebenso ist festzustellen, dass weder Stabilität noch Dichtigkeit durch zusätzliches Material seitlich der Fügestelle verbessert werden kann, da aufgrund der Sinter-

schwindung fast das gesamte Material abplatzt und so keine geschlossene Naht entsteht. Die REM-Analyse des Fügespalts zeigt unabhängig von der Sintertemperatur sowohl Zonen mit guter Anbindung als auch Gebiete ohne Versintern der Komponenten (Abb. 4-62), höchstwahrscheinlich aufgrund eines unzureichenden bzw. inhomogenen Anpressens des Rohres. Somit erscheint eine homogene Anbindung mittels Garnieren prinzipiell möglich. Offensichtlich wird die Qualität der Anbindung aber weniger durch die Fügtemperatur als durch das Ansetzen der Rohre unter Belastung beeinflusst.

Fügung unter Belastung

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse vollkeramischer Fügungen mit angepressten Rohren wurden im weiteren Fügeversuche unter dauerhafter Belastung während des gesamten Sinterprozesses durchgeführt. Das Ziel ist außerdem, Kriecheffekte und eine gerichtete Schwindung zu fördern, um so eine gleichmäßige Anbindung bei höherer Verdichtung zu erreichen.

Um eine homogene Verteilung während der Fügung zu gewährleisten wurde die Belastung (ca. 1 kg ~ 0,35 MPa) zentral über eine Ø 30 mm ZrO₂-Kugel auf das zu fügende Rohr aufgebracht (Abb. 4-63). Als Fügemitel wurden wiederum die Randabdichtungs-Paste (Opt-I) und aufgrund der guten Erfahrungen mit folienartigen Fügemiteln (vgl. 4.6.3) BSCF-Folie (ca. 60 µm Gründicke) verwendet. Letztere wurde mittels Folienguss hergestellt und zu einzelnen Ringen mit einem Innen- / Außendurchmesser von 6 bzw. 12 mm gestanzt. Da die Sintertemperatur vorher keinen signifikanten Einfluss auf die Dichtigkeit zeigte, wurden alle Proben mit der gleichen Wärmebehandlung gefügt (+ 5 K/min; 1100°C; 1 h; - 5 K/min).



Abb. 4-63: Aufnahmen des Sinteraufbaus mit zentrierter Lasteinleitung (links) sowie der Fügung mit Opt-Paste (Mitte) und BSCF-Folie (rechts).

Sowohl die Fügung mit Paste als auch die mit Folie resultierten in mechanisch stabilen Anbindungen mit sehr geringen Leckraten (10^{-4} bzw. 10^{-5} - 10^{-8} mbar·l·cm⁻²·s⁻¹). Im Falle der Paste ist ein Spalt zwischen dem äußeren Materialüberhang an Rohr und Verbund zu erkennen. Bei dem verwendeten Folienring hat sich der Überstand aufgewölbt und ist sowohl außen als auch innen punktuell eingerissen (Abb. 4-63). Die REM-Analyse an Querschliffen zeigt bei der Fügung mit Opt-I Paste nur einen geringen Fügespalt (ca. 4 µm) und allgemein eine gute Anbindung zwischen Fügepaste und Grundmaterial, jedoch mit vereinzelt Lücken und Rissen. Die Fügung mittels BSCF-Folie zeigt eine qualitativ noch bessere Anbindung mit einem

Fügespalt von ca. 30 μm , trotz Verformung der überstehenden Folienreste. Aufgrund der höheren Gründichte im Vergleich zur Paste sowie der homogen aufgetragenen Belastung sind eine gleichmäßig niedrige Porosität (ca. 8%) und keinerlei Lücken / Risse im Fügespalt zu erkennen.

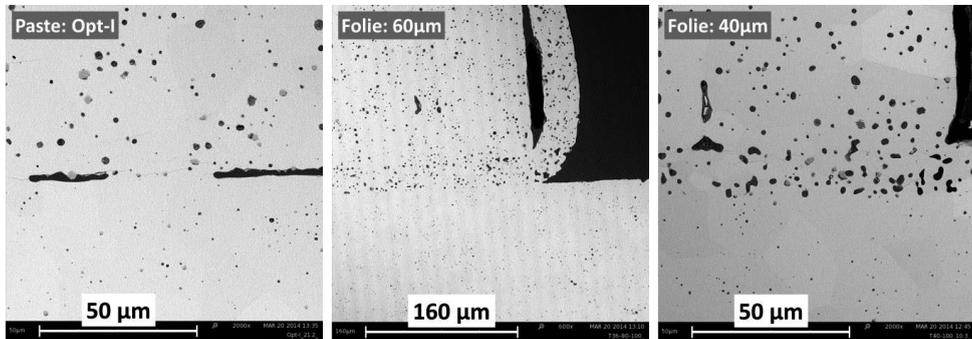


Abb. 4-64: REM-Aufnahmen des Fügespalts von Anbindungen mit Paste (links), 60 μm dicker Folie (Mitte) und 40 μm dicker Folie (rechts).

Die Reproduzierbarkeit der Anbindung mittels Folie wurde durch weitere Fügeversuche mit gleichem Ergebnis bestätigt. Zudem wurden auch bei Fügungen mit anderer Foliendicke (40 μm / 1 mm) eine vergleichbare Dichtigkeit (10^{-6} / 10^{-5} mbar $\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) und Mikrostruktur erreicht. Hierbei stellt eine Gründicke von 40 - 60 μm allerdings einen guten Kompromiss zwischen ausreichender Festigkeit zur Handhabung und minimalem Fügespalt dar, sodass dieser Ansatz für eine Anbindung von Rohren an planare Membranverbunde ausgewählt wurde.

In diesem Zusammenhang wurden erste Fügeversuche analog mit BSCF-Folienringen (Dicke: 60 μm $\varnothing_1 = 6$ mm; $\varnothing_A = 12$ mm) und einer Belastung von 1 kg durchgeführt. Hierbei zeigte ein Großteil der Fügungen trotz erfolgreicher Anbindung eine unzureichende Dichtigkeit von $\sim 10^{-1}$ mbar $\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Beaufschlagung mit Druckluft unter Ethanol (Bubble-test) bestätigte zwar die mechanische Stabilität der Anbindung, zeigte jedoch auch lokale Defekte an den Stellen der Fügung, wo die überstehende Folie eingerissen ist (vgl. Abb. 4-63).

Bei der Analyse von Querschliffen mittels Lichtmikroskop und REM ist eine signifikante Verformung der Verbunde aufgrund der Belastung während des Fügens zu erkennen. Dies stellt die hauptsächliche Ursache für die punktuellen Undichtigkeiten dar, da es zum einen zu Rissen in der Membranschicht führt, wie in Abb. 4-65 dargestellt. Zum anderen ist aufgrund des nachgebenden Verbunds trotzdem nicht genug Belastung vorhanden, um ein Wachstum außerhalb der Fügezone initiiert Risse (Abb. 4-63) im Fügespalt zu stoppen. Zusätzlich ist teilweise nur eine mangelnde Anbindungsfläche zwischen Rohr und Verbund vorhanden, da die Größe der Kavität eine genaue Ausrichtung beider Komponenten erzwingt.

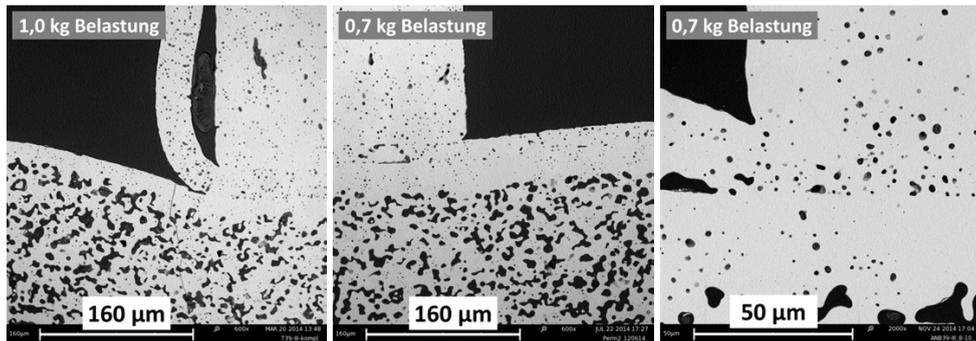


Abb. 4-65: REM-Aufnahmen der Verformung bei 1,0 kg Belastung (links) sowie der Verformung (Mitte) und der Mikrostruktur des Fügespalts (rechts) bei 0,7 kg Belastung.

Zur Verringerung dieser Verformung wurde nach Versuchen mit variiertter Belastung ein Gewicht von 700 g ($\sim 0,24$ MPa) festgesetzt, was einen Kompromiss zwischen minimaler Verformung und notwendiger Belastung zur Verdichtung des Materials im Fügespalt darstellt und erste gasdichte Anbindungen lieferte. Um trotz des geringeren Anpressdrucks das Risiko eines Risswachstums durch den Fügespalt zu verringern, wurden Außen- und Innendurchmesser beim Zuschneiden der Fügefolie an das Rohr angepasst ($\varnothing_1 = 8$ mm; $\varnothing_A = 10$ mm), sodass kein Überhang mehr besteht. Je nach Platzierung der Komponenten besteht hierdurch zwar die Möglichkeit, dass nicht der gesamte Spalt nach der Fügung radial gefüllt ist, allerdings findet die Schwindung der Folie nur im Fügespalt und durch das Anpressen des Rohres hauptsächlich in Krafrichtung statt. Hierdurch wird das vormals freie Schwinden der Überhänge, welches zur Rissbildung in der Fügefolie führte, vermieden. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Anbindungsfläche wurde außerdem die Größe der Kavität in den Verbunden auf 8 mm im Grünzustand (ca. 6 mm gesintert) reduziert.

Diese Anpassungen ermöglichen somit ein erfolgreiches Fügen von BSCF-Rohr und planarem Membranverbund mit einer hohen Dichtigkeit ($< 10^{-5}$ mbar \cdot l \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$), mechanischen Stabilität (bis zu 1 bar Überdruck) und geringem Ausschuss. Die Mikrostruktur der Fügezone ($\epsilon \approx 5 - 10\%$) ist hierbei vergleichbar zu den vorangegangenen Anbindungen an Vollmaterial-Membrandisks sowie der Porosität des Rohres und der Membranschicht.

4.6.5 Zusammenfassung

Fügeversuche mittels Reaktivlötten sowie Reaktionssintern lieferten keine mechanisch stabilen und gasdichten Anbindungen. Grund hierfür ist das bei beiden Verfahren enthaltene Kupfer, welches zu signifikanten und weitreichenden Veränderungen der Mikrostruktur führt. Eine prinzipiell gasdichte Anbindung konnte mittels Silberfolie und durch Fügen unter Belastung erreicht werden. Hierbei ist allerdings die Langzeitstabilität aufgrund einer Verflüchtigung und Versprödung des Silbers bei hohen Temperaturen fraglich. Die Fügung mittels BSCF-Folie unter Belastung ermöglicht reproduzierbare Anbindungen mit hoher Gasdichtigkeit und mechanischer Stabilität, welche für die Herstellung einfacher Module und die Messung der Sauerstoffpermeation mehr als ausreichend sind.

4.7 Sauerstoffpermeation des vollständigen Moduls

Zur Bestätigung des gewählten Moduldesigns sowie zur Leistungsbewertung und Analyse der limitierenden Transportmechanismen wurde die Sauerstoffpermeation eines Membranmoduls gemessen. Die Herstellung der Probe basiert hierbei auf den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Einzelschritten und ist im Folgenden nur kurz zusammengefasst.

4.7.1 Messaufbau

Die verwendete Probe besteht aus einem planaren Sandwich-Verbund mit zwei jeweils 25 μm dicken Membranschichten sowie einer ca. 1,4 mm dicken Trägerschicht ($\epsilon \sim 45\%$) in der Mitte. Einseitig ist zentral eine Kavität mit ca. 6 mm Durchmesser halbdurchgängig eingebracht (vgl. 4.4). Hierüber ist ein 10 mm langes BSCF-Rohr mittels Garnieren gasdicht angebunden (vgl. 4.6.4), durch welches der durch die Membranschichten permeierende Sauerstoff abgezogen wird. Die poröse Mantelfläche der Probe ist wie in 4.5.4 beschrieben mit einer keramischen Paste abgedichtet.

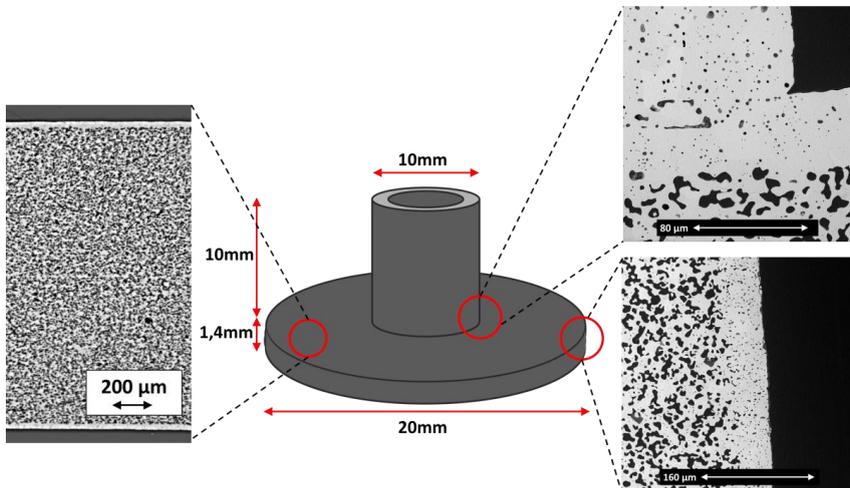


Abb. 4-66: Schematische Darstellung der Modul-Probe sowie der wichtigsten Fertigungsschritte.

Aufgrund der im Vergleich zu geträgerten Membranschichten (vgl. 4.3) komplexeren Geometrie sowie im Hinblick auf eine spätere Anwendung erfolgte die Messung im 3-End Betrieb, d.h. ohne Sweep-Gas sondern mittels Unterdruck auf der Permeatseite (vgl. 2.1.2). Zur Aufnahme der Probe wurde ein spezieller Glasrezipient konstruiert, welcher die Umströmung beider Membranflächen sowie die gasdichte Anbindung des Rohres ermöglicht. Die Messungen erfolgten bei verschiedenen Betriebsbedingungen in einem angepassten Messstand am IEK-2. Beides ist detailliert in 3.2.4 beschrieben. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Permeationsrate wurde zum einen die Temperatur zwischen 750°C und 900°C, sowie das Partialdruckgefälle in Form des Unterdrucks auf der Permeatseite zwischen 5 und 100 mbar variiert, beides jeweils bei Luft sowie reinem Sauerstoff als Feedgas. Das gesamte Messprogramm ist in Tab. 7-5 im Anhang zusammengefasst. Insgesamt trat eine sehr geringe Le-

ckage in Form von Stickstoff im Permeat auf. Da diese aber auch bei der Anströmung mit reinem Sauerstoff vorlag und bei den jeweiligen Betriebszuständen konstant war, ist dies nicht auf die Modulprobe sondern auf eine externe Undichtigkeit des Messstandes auf der Permeatseite zurückzuführen. Unter Annahme eines nicht selektiven Lecks, d.h. einer Zusammensetzung des Leckagegases analog zur Umgebungsluft wurden die Messwerte entsprechend korrigiert. Jeder einzelne Messpunkt wurde für 1,5 h gehalten, um einen stationären Zustand der jeweiligen Messung zu gewährleisten. Die hierbei minütlich aufgenommenen Messwerte sind im Folgenden für den jeweiligen Betriebspunkt gemittelt worden.

Zur besseren Bewertung und Einordnung der Ergebnisse wurden asymmetrisch geträgerte Membranproben mit gleicher Membranschichtdicke und Trägerporosität, jedoch nur der Hälfte der Trägerdicke zum Vergleich herangezogen. Die Sauerstoffpermeation wurde hierbei im 4-End Betrieb (Argon als Sweep-Gas auf der Permeatseite, vgl. 3.2.4) bei sonst analogen Messbedingungen jeweils mit dem Träger auf der Feed- und Sweepseite bestimmt, um verschiedene Betriebszustände zu simulieren. Der Betrieb mit feedseitigem Träger nähert hierbei trotz 4-End Betrieb die Transportbedingungen des Moduls (3-End Betrieb) am besten an, da durch die Verwendung von Sauerstoff keine zusätzliche Konzentrationspolarisation im Träger vorliegt („Pseudo-3-End“, vgl. 4.3.3).

4.7.2 Messergebnis und Auswertung

Im Folgenden wird die mittlere Sauerstoffpermeation in $\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ des Moduls sowie der Referenzproben in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsbedingungen verglichen und diskutiert. Hierzu wird die absolute Sauerstoffpermeation (ml/min) im Permeat der Probe gemessen und auf die jeweilige Fläche bezogen, weshalb keine orts aufgelöste Betrachtung etwaiger Gradienten entlang der Membranoberflächen möglich ist. Besonders im Fall der Modulprobe existieren derartige Inhomogenitäten, welche aber ohne detaillierte CFD-Simulation der Strömungsverhältnisse vor allem innerhalb des Moduls nicht quantifiziert werden können. Zur weiteren Interpretation wird außerdem die in 2.2 und 4.3 beschriebene Reihenschaltung verschiedener Transportmechanismen zugrunde gelegt. Diese besteht exemplarisch für eine asymmetrische Membran mit feedseitigem Träger im 4-End Betrieb aus Festkörperdiffusion, Oberflächenaustausch sowie Gastransport durch die Trägerschicht und Gasphase (Abb. 4-67).

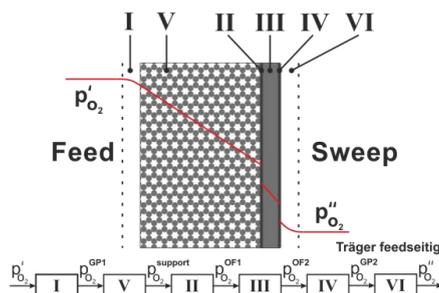


Abb. 4-67: Schematische Darstellung des Widerstandsmodell entlang einer asymmetrischen Membran mit feedseitigem Träger.

Abb. 4-68 zeigt die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur für das gemessene Modul sowie für eine asymmetrische Referenzprobe mit feedseitigem Träger, jeweils mit Luft und Sauerstoff als Feedgas.

Wie zu erkennen ist, steigt im Falle der Referenzprobe die Permeationsrate wie erwartet in Abhängigkeit der Temperatur. Bei der Anströmung mit Luft ist hierbei nur eine geringe Steigung zu erkennen, wohingegen Sauerstoff als Feedgas sowohl in einer höheren Permeationsrate insgesamt als auch in einer größeren Steigung und somit anderer Abhängigkeit der Permeationsrate von der Temperatur resultiert.

Im Fall des Membranmoduls und bei Luft als Feedgas ist die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffpermeation sehr ähnlich zur Referenzprobe, insgesamt ist die Permeationsrate allerdings um ca. 44% geringer (im Mittel 2,16 zu 1,22 $\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$). Unter Anströmung mit Sauerstoff zeigt sich zwar auch eine Erhöhung der Permeationsrate um max. 385% (1,29 zu 6,29 $\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ bei 900°C), die Temperaturabhängigkeit ändert sich im Gegensatz zur Referenzprobe jedoch kaum, sodass die Steigung nur minimal größer als mit Luft als Feedgas ist.

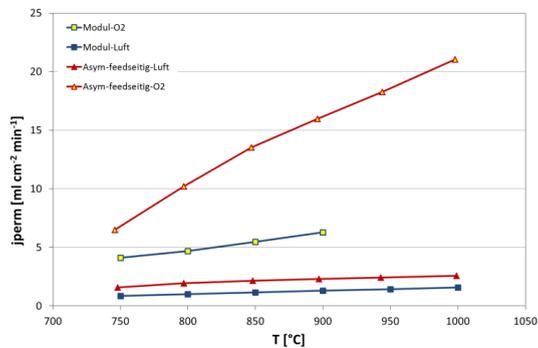


Abb. 4-68: Sauerstoffpermeation des Moduls und einer asymmetrischen Referenzprobe (Träger feedseitig) in Abhängigkeit von der Temperatur bei Luft und Sauerstoff als Feedgas.

Zur besseren Darstellung dieser Abhängigkeit zeigt Abb. 4-69 die Arrhenius-Auftragung der Sauerstoffpermeation beider Proben. Da sich zum einen die Triebkraft in Abhängigkeit von der Temperatur ändert und zum anderen der Transport nicht nur durch einen einzelnen, sondern durch eine Überlagerung verschiedener Prozesse bestimmt wird, kann die physikalisch korrekte Aktivierungsenergie hier nicht ohne weiteres bestimmt werden. Stattdessen wurde aus der Steigung der jeweiligen Messung mittels Geraden-Anpassung eine sog. „scheinbare“ Aktivierungsenergie berechnet, wie sie stellvertretend für den gesamten Transport gelten könnte.

Bei der Verwendung von Luft als Feedgas ergibt dies im Fall der Referenzprobe eine scheinbare Aktivierungsenergie von ca. 20 kJ/mol. In diesem Betriebszustand wird aufgrund des feedseitigen Trägers von einer Limitierung durch Konzentrationspolarisation im Träger ausgegangen ([Nieh14] vgl. 4.3). Obwohl es sich bei der errechneten Aktivierungsenergie wie bereits erwähnt um eine idealisierte Betrachtung handelt, weshalb absoluter Werte nur bedingt interpretiert werden können, spricht auch die Höhe eher für eine signifikante Be-

schränkung aufgrund des Gastransports im Träger: In diesem Temperaturbereich wird einer Transportlimitierung durch Festkörperdiffusion eine Aktivierungsenergie von ca. 41 kJ/mol zugeordnet [Shao00], eine Beschränkung durch Oberflächenaustausch weist noch höhere Werte auf [Baum11]. Im Gegensatz hierzu resultiert die Anströmung mit reinem Sauerstoff in einer signifikant höheren Aktivierungsenergie (49 kJ/mol). Dies ist in einer Änderung der Einschränkung des Sauerstofftransports von Träger- zu Festkörperdiffusions- und vor allem Oberflächenlimitiert begründet, da nun die Konzentrationspolarisation im feedseitigem Träger als primäre Limitation eliminiert wird (vgl. 4.3).

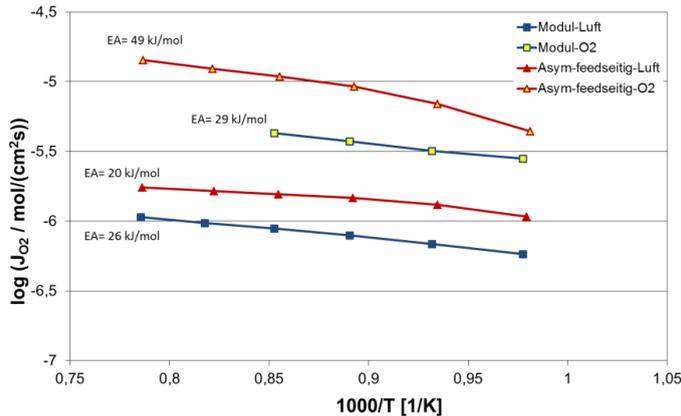


Abb. 4-69: Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur (Arrhenius-Auftragung) mit jeweils scheinbarer Aktivierungsenergie.

Im Fall der Modulprobe ergibt sich bei Luft als Feedgas eine vergleichbare Aktivierungsenergie (26 kJ/mol) zur geträgerten Referenzprobe, was somit auch auf eine ähnliche Einschränkung des Transports, in diesem Fall durch den Träger hindeutet. Durch den 3-End Betrieb des Moduls ist aber nur eine Gasspezies im Träger vorhanden und somit eine Konzentrationspolarisation wie im Falle der Referenzprobe nicht möglich. Vermutlich ist hierbei die Beschränkung des Trägers aufgrund eines unzureichenden viskosen Gasflusses limitierend. Eine Anströmung mit Sauerstoff erhöht zwar, wie bereits beschrieben, die Sauerstoffpermeation durch das Modul, die errechnete Aktivierungsenergie ändert sich jedoch nur geringfügig (29 kJ/mol) im Vergleich zur Messung mit Luft als Feedgas. Dies deutet im Gegensatz zur Referenzprobe auf eine unverändert bestehende Limitierung des Transports durch den Träger (z.B. viskoser Fluss) hin, auf welchen auch eine Veränderung des Feedgases keinen signifikanten bzw. eher verstärkenden Einfluss hat. Dieser Schluss wird zusätzlich durch die geringe Temperaturabhängigkeit der Permeationsrate bekräftigt, welche bei einem starken Einfluss von Festkörperdiffusion und Oberflächenaustausch weitaus höher wäre (≥ 40 kJ/mol) [Baum11].

Um den tatsächlich limitierenden Transportmechanismus weiter einzuschränken, wurde im Folgenden die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der Triebkraft bei konstanter Temperatur (900°C) untersucht. Da jedoch der genaue Sauerstoffpartialdruck an der Membran-

oberfläche der jeweiligen Probe nicht bekannt ist, wird stattdessen eine sogenannte „scheinbare Triebkraft“ berechnet. Hierzu werden die Partialdrücke im Retentat p' und Permeat p'' der Referenzproben bzw. der Partialdruck im Feed- und der Permeatdruck auf der Permeatseite ($p_{\text{vak}} = p_{\text{O}_2}$ da $x_{\text{O}_2} = 1$) des Membranmoduls verwendet. Zur experimentellen Veränderung der Triebkraft wurden im Fall des Membranmoduls der Vakuumdruck auf der Permeatseite, im Fall der Referenzproben die Ar-Sweeptrate variiert. Im Folgenden werden zwei Beschreibungsansätze basierend auf dem idealisierten Widerstandsmodell (Abb. 4-67; vgl. 4.3) gewählt, welche Festkörper- und Oberflächenlimitierung bzw. die Limitierung durch den Gastransport im Träger repräsentieren. Dies ermöglicht eine gezieltere Betrachtung einzelner Transportwiderstände anstatt des komplexen Gesamtsystems (Abb. 4-70).

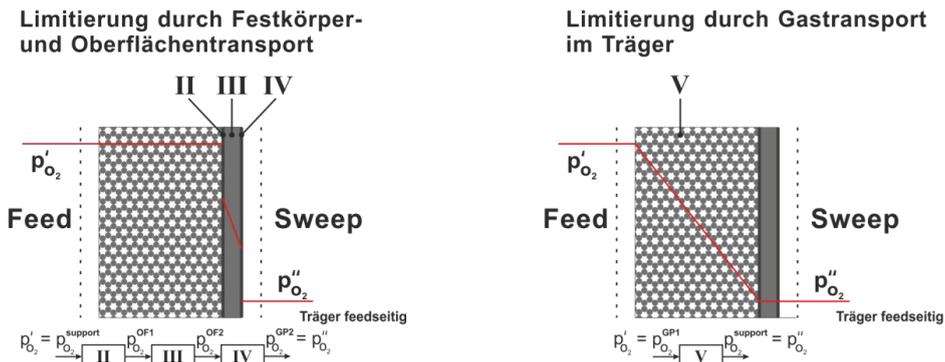


Abb. 4-70: Schematische Darstellung des Widerstandsmodells der Referenzprobe unter Betrachtung nur von Oberflächen- und Festkörpertransportlimitierung (links) bzw. nur der Limitierung durch den Gastransport im Träger (rechts).

Je nach Übereinstimmung des gewählten Ansatzes mit dem vorherrschenden Transportmechanismus lassen sich bei einer Auftragung der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von der jeweiligen Triebkraft die Messpunkte besser oder schlechter mit einer Ursprungsgeraden beschreiben. Dies ermöglicht somit eine Identifikation bzw. einen qualitativen Vergleich der limitierenden Transportmechanismen. Um eine noch weitreichendere Interpretation zu ermöglichen, wurden im Folgenden zusätzlich Messungen einer Referenzprobe mit sweepseitigem Träger einbezogen.

Zur Betrachtung des Transports limitiert durch lediglich Oberflächenaustausch und Festkörperdiffusion (Abb. 4-70 links) wurde in diesem Zusammenhang das logarithmierte Verhältnis der Partialdrücke gewählt, welches dem Triebkraft-Term der in 4.3.3 beschriebenen modifizierten Wagner-Gleichung entspricht (4.12).

$$j_{\text{O}_2} \sim \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \quad (4.12)$$

Abb. 4-71 zeigt die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit der scheinbaren Triebkraft gemäß (4.12), sowohl für das Membranmodul und die asymmetrischen Referenzproben mit feedseitigem als auch mit sweepseitigem Träger, jeweils mit Luft und Sauerstoff als Feedgas. Ebenfalls aufgetragen sind die entsprechenden Trendlinien (Ursprungsgeraden).

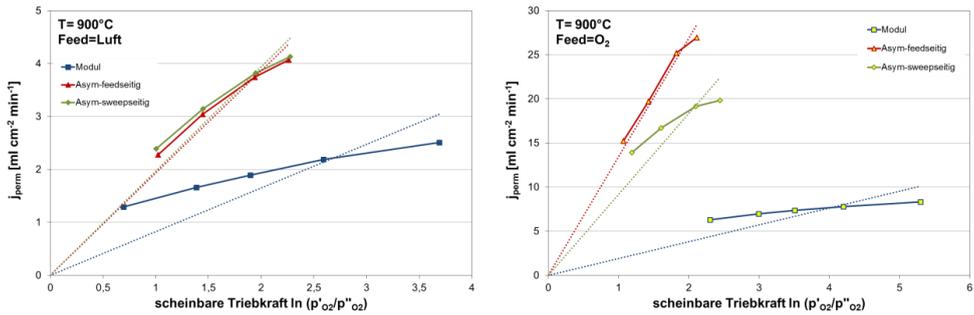


Abb. 4-71: Vergleich der Sauerstoffpermeation der Modulprobe sowie asymmetrischer Referenzproben mit feed- und sweepseitigem Träger in Abhängigkeit von der scheinbaren Triebkraft bei Anströmung mit Luft und Sauerstoff.

Bei der Verwendung von Luft als Feedgas weisen beide Referenzmessungen im 4-End Betrieb unabhängig von der Trägerposition eine nahezu identische Kennlinie und schlechte Übereinstimmung mit der jeweiligen Ursprungsgerade auf. Dies deutet gegen eine eindeutig (4.12) entsprechende Abhängigkeit des Transports und somit auch gegen eine alleinige Limitierung aufgrund von Festkörperdiffusion und Oberflächentransport. Da die Diffusionskoeffizienten von O_2 in N_2 und O_2 in Ar vergleichbar sind, kann nichtsdestotrotz unabhängig von der Position von einem ähnlichen Einfluss des Trägers und somit vergleichbarer Limitierung beider Proben ausgegangen werden. Im Gegensatz hierzu weist die asymmetrische Referenzprobe mit feedseitigem Träger bei der Anströmung mit Sauerstoff eine Kennlinie mit eindeutig linearer Abhängigkeit von der gewählten Triebkraft auf, welche in guter Näherung einer Ursprungsgeraden entspricht. Dies ist auf die Eliminierung des Trägereinflusses zurückzuführen, sodass nun Festkörperdiffusion und Oberflächentransport maßgebend sind. Im Fall der Referenzprobe mit sweepseitigem Träger trifft dies nicht zu, da trotz der Anströmung mit Sauerstoff nach wie vor eine Limitierung aufgrund der Konzentrationspolarisation im Träger auf der Sweepseite vorhanden ist. Dies zeigt sich erwartungsgemäß in einer Kennlinie ohne lineare Abhängigkeit von der gewählten Triebkraft und sehr geringer Übereinstimmung mit der Ursprungsgeraden in Abb. 4-71.

In Bezug auf das Modul ist unabhängig vom Feedgas keine Übereinstimmung mit der jeweiligen Ursprungsgeraden zu erkennen. Dies deutet auf einen nur marginalen Einfluss des Oberflächen- und Festkörpertransports auf den gesamten Sauerstofftransport hin und deckt sich mit den Ergebnissen der Temperaturabhängigkeit ($EA \ll 40 \text{ kJ/mol}$). Eine mögliche Ursache ist hierbei eine signifikante Limitierung aufgrund des viskosen Gastransports im Träger. Im Falle von Luft als Feedgas wären zusätzlich eine unzureichende An- / Abströmung sowie Verwirbelungen mögliche Gründe für dieses Verhalten, da so vor allem auf der Oberseite des Moduls ein abweichender Sauerstoffpartialdruck besteht. Die Anströmung mit Sauerstoff, welche derartige Effekte allerdings weitgehend eliminieren sollte, zeigt in diesem Zusammenhang jedoch nur eine sehr geringe Verbesserung. Es besteht also weiterhin keine Limitierung durch Festkörperdiffusion und Oberflächentransport, sondern eher durch den viskosen Fluss im Träger.

Im nächsten Schritt wurden die Messergebnisse unter Annahme einer reinen Trägerlimitierung des Transportes (Abb. 4-70 rechts) untersucht. Hierzu wurde als maßgebliche Triebkraft für den Gastransport durch den Träger gemäß dem Fick'schen Gesetz im Fall der Referenz- bzw. dem Darcy-Gesetz im Fall der Modulprobe die Differenz der Sauerstoffpartialdrücke gewählt (4.13).

$$j_{O_2} \sim p'_{O_2} - p''_{O_2} \quad (4.13)$$

Abb. 4-72 zeigt die Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von dieser Triebkraft. Analog zur vorherigen Annahme stellt nun die lineare Abhängigkeit der Messwerte von der gewählten Druckdifferenz ein Maß für die Transportlimitierung der jeweiligen Probe aufgrund des Trägers dar.

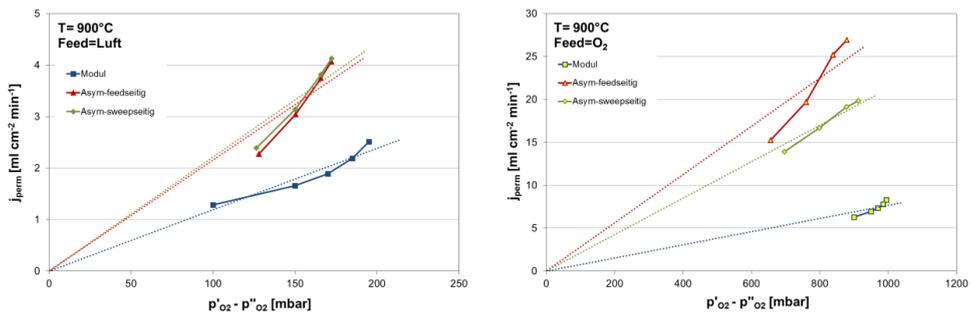


Abb. 4-72: Vergleich der Sauerstoffpermeation der Modulprobe sowie asymmetrischer Referenzproben mit feed- und sweepseitigem Träger in Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz bei Anströmung mit Luft und Sauerstoff.

Im Fall der Referenzproben zeigt sich bei Anströmung mit Luft ähnlich der Auftragung in Abb. 4-71 unabhängig von der Position des Trägers keine eindeutig lineare Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz. Hier findet zwar unter Umständen ein merklicher Einfluss des Trägers statt, wegen der im Vergleich zur Anströmung mit Sauerstoff nur geringen Permeation aufgrund von Festkörperdiffusion kann es aber nur zu geringer Konzentrationspolarisation kommen. Analog zur vorherigen Auftragung gemäß (4.12) ist somit auch hier keine eindeutige Zuordnung eines einzelnen limitierenden Mechanismus möglich, was eine Überlagerung bzw. Mischung der Einflüsse verschiedener Mechanismen nahelegt. Bei der Anströmung mit Sauerstoff entspricht die Kennlinie der Referenzprobe mit sweepseitigem Träger in sehr guter Näherung einer Ursprungsgeraden, was auf eine hauptsächlichliche Trägerlimitierung schließen lässt. Auch dies deckt sich mit den vorherigen Ergebnissen, da aufgrund des reinen Sauerstoffs etwaige Einschränkungen auf der Feedseite minimiert werden und durch die erhöhte Permeationsrate nun die Konzentrationspolarisation im Träger auf der Sweepseite limitierend wird. Im Gegensatz hierzu führt der Träger auf der Feedseite bei Anströmung mit Sauerstoff ähnlich wie bei der Anströmung mit Luft zu keiner eindeutig linearen Abhängigkeit. In diesem Fall kann wiederum keinerlei Konzentrationspolarisation im feedseitigen Träger auftreten, weshalb erneut der Einfluss von Festkörperdiffusion und Oberflächeneffekten signifikant wird. Nach Abb. 4-72 liegt hier somit keine Abhängigkeit gemäß (4.13) vor, was kon-

sistent zur vorherigen Untersuchung und der in Abb. 4-71 dargestellten Abhängigkeit zu (4.12) ist.

In Bezug auf das Membranmodul zeigt sich bei dieser Auftragung nun ein signifikanter Unterschied zwischen den Kennlinien in Abhängigkeit des Feedgases. Bei der Anströmung mit Luft sind die Messergebnisse in relativ guter Näherung durch eine Ursprungsgerade zu beschreiben, was die vermutete Limitierung aufgrund des Gastransports im Träger bestätigt. Im Falle der Anströmung mit Sauerstoff trifft dies nicht zu, hier zeigt sich keine lineare Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz. Dies ist insoweit überraschend, da bei den bisherigen Betrachtungen kaum Unterschiede aufgrund des Feedgases aufgetreten sind. Grund für diese Abweichung ist zwangsläufig daher auch nicht eine anderweitige Limitierung, sondern eher die starke Idealisierung der verwendeten Betrachtung. Hierbei wird der gesamte Transport als eindimensional angenommen, d.h. Partialdruckgefälle und Sauerstoffpermeation werden über den jeweiligen Membranflächen als homogen betrachtet. Dies stellt eine extreme Vereinfachung dar, weil hierdurch Abweichungen des Sauerstoffpartialdruckgefälles und somit auch des Transports entlang der Oberflächen ignoriert werden. Besonders im Falle des Membranmoduls kommt es aber zu radialen Gradienten der Permeation, welche dann trotz 3-End Betrieb ohne Sweepgas einen Einfluss auf den Transport durch den Träger ausüben. Abb. 4-73 zeigt den Querschnitt eines Moduls sowie schematisch den Druckverlauf ($p_{\text{vak}} = p_{\text{O}_2}$ da $x_{\text{O}_2} = 1$) in radialer (r) und axialer-Richtung (z) im Träger, jeweils für den Fall keiner ($J_{\text{perm}} \rightarrow 0$) bzw. hoher Sauerstoffpermeation ($J_{\text{perm}} \gg 0$). Ist keine Sauerstoffpermeation vorhanden (radiale Gaseinströmung angenommen), kann von einem linearen Druckverlauf in radialer Richtung entsprechend des Druckverlusts im Trägermaterial ausgegangen werden, in axialer-Richtung ist der Druckverlauf idealisiert betrachtet konstant. Findet aber eine hohe Sauerstoffpermeation durch die Membranschichten statt, tritt punktuell entlang der Membranschichten Sauerstoff in den Träger ein und erhöht den lokalen Druck. Dies resultiert in einem nichtlinearen Druckverlauf in radialer Richtung, da mit wachsender Distanz zur Öffnung in der Probenmitte mehr Sauerstoff akkumuliert. Zusätzlich ist nun auch der Druckverlauf in axialer-Richtung nicht mehr konstant, da durch die Permeation die Sauerstoffkonzentration nahe der Membranoberfläche ansteigt. Im Umkehrschluss beeinflussen beide Effekte wiederum das Partialdruckgefälle über den Membranschichten. Dies führt ebenfalls zu einem Gradienten in der Sauerstoffpermeation, welche folglich in radiale Richtung abnimmt.

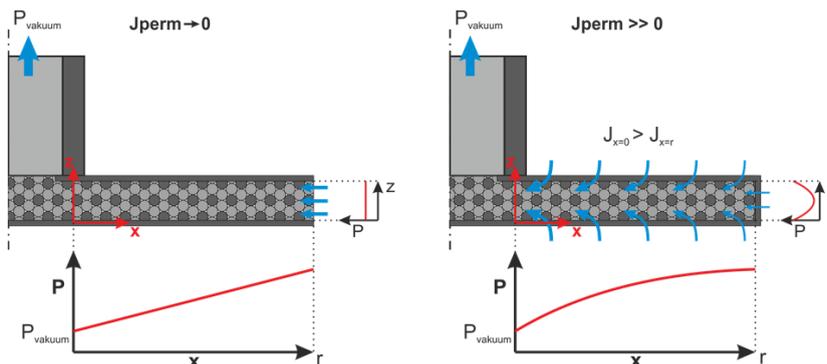


Abb. 4-73: Modulquerschnitt mit schematischer Darstellung der Druckverläufe im Träger.

Dieser Effekt tritt somit weniger bei niedrigen Permeationsraten (wie z.B. bei Luft als Feedgas) als bei höheren auf, da mehr Sauerstoff akkumuliert und je nach Strömungswiderstand des Trägers nicht mehr vollständig radial abtransportiert werden kann. Dies würde somit auch die wachsende Abweichung zur linearen Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz im Falle von Sauerstoff als Feedgas erklären, da hier eine maßgeblich höhere Permeationsrate als bei der Anströmung mit Luft vorliegt.

Insgesamt entspricht somit die gemessene Sauerstoffpermeation des Moduls qualitativ den Erwartungen und verhält sich weitgehend analog zu den Referenzmessungen sowie dem in 4.3 aufgestellten Modell, was das gewählte Design, die Herstellung sowie den Betrieb im 3-End Modus bestätigt. Die mittlere Permeationsleistung ist hierbei allerdings geringer als bei geträgerten Referenzmembranen, welche im 4-End Betrieb untersucht wurden. Ein Grund hierfür ist vermutlich die Inhomogenität der Permeationsrate entlang der Membranflächen der Modulprobe. In Bezug auf eine Transportlimitierung konnte durch Analyse der Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von verschiedenen Triebkräften der Träger als maßgebliche Einschränkung identifiziert werden und muss somit besonders für eine Leistungssteigerung des vorgestellten Moduldesigns verbessert werden. Die auf dem in 4.3 aufgestellten Transportmodell basierenden Analysen der geträgerten Referenzproben sind insgesamt konsistent und bekräftigen daher die in Bezug auf das Modul getroffenen Rückschlüsse. Eine detaillierte Untersuchung erfordert auf der einen Seite eine weitreichende CFD-Simulation sowohl der An- als auch der Abströmung innerhalb des Moduls im 3-End Betrieb, was bereits im 2-dimensionalen Fall durch die radialen Gradienten der Permeation sehr komplex wird.

Zum anderen wäre eine weitere experimentelle Betrachtung mit einer Variation der Trägerdicke, Absenkung des Transportwiderstands innerhalb des Trägers (z.B. durch das Einbringen von Kanälen) sowie eine Aktivierung der Membranoberflächen zur Verbesserung des Oberflächentransports sinnvoll. In diesem Zusammenhang könnte auch eine detailliertere Betrachtung etwaiger Leckagen der Probe sowie des Messstandes erfolgen. Hieraus gewonnene Messdaten würden weitere Aufschlüsse über das komplexe Transportverhalten geben und so eine weitere Optimierung der Komponenten ermöglichen.

4.7.3 Nachuntersuchung der Proben

Die Modulprobe wurde nach der Permeationsmessung aus dem Rezipienten ausgebaut und mittels REM und Lichtmikroskop analysiert. Hierbei sind keinerlei Veränderungen der Mikrostruktur der einzelnen Komponente zu erkennen. Sowohl Randschicht als auch Rohranbindung sind nach wie vor intakt. In Bezug auf die Randschicht ist eine unnötig hohe Schichtdicke zu erkennen, welche auch die anliegende Membranschicht abdeckt und in der Mehrfachauftragung zur Abdichtung der Übergänge zwischen Randschicht und Membranschicht begründet ist (vgl. 4.5.4). Dies verdeutlicht, dass eine gasdichte Abdichtung vollständig gesinterter Proben zwar möglich, aber zukünftig eine verbesserte Auftragungsmethode notwendig ist, um eine homogene und vor allem punktuelle Beschichtung zu ermöglichen.

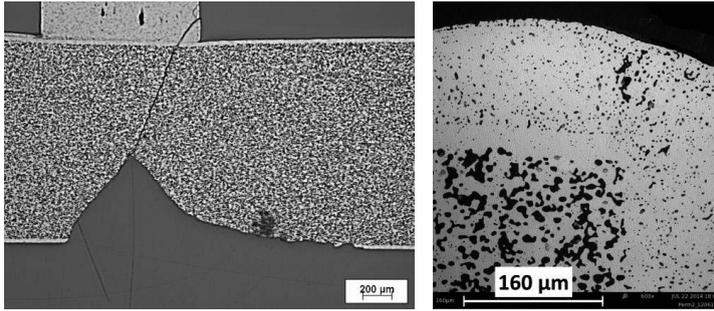


Abb. 4-74: Lichtmikroskopaufnahme der Anbindung (links) sowie REM-Aufnahme der Randabdichtung (rechts) nach der Permeationsmessung

Sonstige Ausbrüche und Defekte treten lediglich an der oberen und unteren Dichtung zum Glasrezipienten auf, an welchen eine formschlüssige Verbindung bestand, welche beim Ausbau getrennt wurde. Auch hier sind keine Materialwechselwirkungen mit den Golddichtungen und dem Glasrezipienten festzustellen. Vereinzelt Risse nahe der Rohranbindung sind ebenfalls dem mechanischen Ausbau sowie den verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Modul und Glasrezipient geschuldet, da diese nahe der Dichtfläche des Rohres / Verbunds beginnen und durch das gesamte Bauteil verlaufen. Die Messzeit von ca. 3,5 Tagen bei variierender Temperatur, Druck und Feedgaszusammensetzung hatte somit keinen nachhaltig negativen Einfluss auf die hergestellte Probe.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund einer energieeffizienteren Sauerstofferzeugung in Verbindung mit großen Industrie- und Kraftwerksprozessen stellen dichte, keramische Membranen eine Möglichkeit mit vergleichsweise geringem energetischem Aufwand dar und sind Gegenstand aktueller Forschung. Hierbei werden in Bezug auf die Modulfertigung verschiedene Design- (Tubular, Planar, Wabenstruktur) und Betriebskonzepte (3-End / 4-End) verfolgt. Gemeinsam ist dabei allen Konzepten die notwendige Optimierung des Sauerstofftransports durch die jeweiligen Komponenten, um eine möglichst hohe Permeationsleistung bei möglichst geringem Energieaufwand (Wärme, Turbomaschinerie) zu erreichen. In diesem Zusammenhang kommen aufgrund der hohen Sauerstoffleitfähigkeit hauptsächlich mischleitende Funktionskeramiken aus der Gruppe der Perowskite zum Einsatz.

In dieser Arbeit wird ein planares, vollkeramisches Membranmodul zur Sauerstoffabtrennung im Labormaßstab entwickelt und getestet. Ziel ist außerdem, Transportlimitierungen zu identifizieren und eine zukünftige Optimierung einzelner Komponenten zu ermöglichen. Hierzu wird ein grundlegendes Modell des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membran entwickelt. Als Material wird der Perowskit $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF) verwendet, da dieser die bisher höchste gemessene Sauerstoffleitfähigkeit aufweist und die Eigenschaften sehr gut untersucht sind.

Als Grundlage für die Entwicklung eines Transportmodells wurden für Sauerstoff-Permeationsmessungen Dünnschichtmembranen mit variierender Dicke hergestellt, welche durch arteigene Träger mechanisch stabilisiert sind. Die Herstellung erfolgte mittels sequenziellem Folienguss und Co-firing, wobei Membranschichtdicken von 420 μm bis zu 5 μm bei nur geringer Verbundkrümmung erreicht wurden. Die entsprechenden asymmetrischen Schichtverbunde wurden hinsichtlich des Mikrogefüges, der Sauerstoffpermeation und der Gasdichtigkeit analysiert. Auf diese Weise konnten Membranschichten bis zu einer minimalen Dicke von 8 μm mit ausreichender Gasdichtigkeit erfolgreich hergestellt werden. Zusätzlich erfolgte die Aktivierung der Membranoberfläche ausgewählter Proben mittels Siebdruck einer arteigenen, porösen Aktivierungsschicht, welche eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 900°C aufweist.

Die Modellentwicklung des Sauerstofftransports durch eine geträgerte Membranstruktur basiert auf einem Zonenmodell, wonach der Transport über eine Reihenschaltung von Widerständen beschrieben werden kann. Diese entsprechen den Mechanismen der Festkörperdiffusion, dem Oberflächenaustausch sowie dem Transport in der Gasphase und dem Träger. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Transportvorgängen wurden sukzessiv verschiedene Ansätze zur Beschreibung jedes einzelnen Mechanismus zu einem Gesamtmodell kombiniert. Hierbei wurden der Festkörpertransport mittels Wagner-Gleichung, der poröse Träger mittels Binary-Friction-Modell und die An- / Abströmung der Gasphase mittels CFD beschrieben. Letzteres dient zusätzlich als Umgebung zur Kombination aller Ansätze. Dies führt zu einer Diskretisierung des Membranverbunds, was eine örtliche Auflösung und Analyse radialer Gradienten von Konzentration, Druck etc. entlang der Membranoberfläche ermöglicht.

Zur Beschreibung von Oberflächentransportmerkmalen wurde als ein Kernpunkt dieser Arbeit ein Ansatz entwickelt, bei welchem die ursprüngliche Wagner-Gleichung mittels eines Korrekturfaktors modifiziert und so die tatsächlichen Membranoberflächen berücksichtigt werden. Um hierbei die dem arteigenen Träger zugewandte Seite korrekt abbilden zu können, ist die Kenntnis charakteristischer Kennwerte wie z.B. Porosität, Tortuosität und spezifische Oberfläche des Trägers notwendig, welche mittels Röntgencomputertomographie bestimmt wurden. Der entwickelte Ansatz wurde mittels Sauerstoffpermeationsmessungen von Membrantabletten und geträgerten Membranen verschiedener Schichtdicken überprüft, wobei durch geeignete Randbedingungen einzelne Mechanismen isoliert betrachtet wurden. Hierbei konnten die Messwerte des in dieser Arbeit primär verwendeten Trägers gut abgebildet werden, die als Parameter freigegebene charakteristische Membrandicke L_c entspricht einem von der Literatur abgegrenzten Wertebereich. Eine einfache Übertragung auf Träger anderer Mikrostruktur war ohne weitere Anpassung nicht möglich, da der Korrekturfaktor im Vergleich zu L_c unterbewertet wird.

Die Kombination der einzelnen Modellansätze innerhalb der CFD-Umgebung ermöglicht eine Abbildung von Messergebnissen mit einer Abweichung von lediglich 7% und stellt somit die Basis eines vielversprechenden Werkzeugs zur Optimierung von Membrankomponenten dar. Einfache Parameterstudien zeigen allerdings auch den Einfluss einer Vielzahl von Parametern auf die Qualität des Modells, weshalb für eine zukünftige Verbesserung weitere Simulationen und experimentelle Daten notwendig sind.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Entwicklung, Herstellung und den Test eines vollständigen, planaren Membranmoduls im Labormaßstab. Die Fertigung ist hierbei in die einzelnen Schlüsselkomponenten aufgeteilt, welche die Herstellung des planaren Multischichtverbunds, der Randabdichtung sowie das Anfügen eines BSCF-Rohres zum zentralen Abführen des permeierten Sauerstoffs umfassen.

Zur Herstellung des planaren Grundkörpers wurden großflächige Schichtverbunde aus Membran- und Trägerschicht mittels sequentiellem Folienguss gefertigt und anschließend entlang der Trägerflächen im Grünzustand aufeinander laminiert. Für den späteren Abtransport des Sauerstoffs aus dem Verbund wird vor der Lamination durch Ausstanzen eine Kavität in eine Membranoberfläche zentral bezogen auf die spätere Geometrie eingebracht. Zur Charakterisierung und Messung der Sauerstoffpermeation im Labormaßstab wurden tablettenförmige Proben aus den Laminaten ausgestanzt sowie gleichzeitig entbindert und gesintert, was in einem Probendurchmesser von ca. 20 mm resultiert. Diese Multischichtverbunde waren defektfrei und wiesen eine mehr als ausreichende Gasdichtigkeit auf (He-Leckage $< 10^{-4}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹), aufgrund des symmetrischen Schichtaufbaus ist keine Verbundkrümmung vorhanden. Die beidseitigen Membranschichten besitzen eine homogene Dicke von ca. 25 µm. Die Trägerschicht ist ca. 1,4 mm dick und weist lediglich eine minimale Grenzschicht entlang der Laminationsfläche auf, welche die Permeationsleistung nicht negativ beeinflusst.

Zum Nachweis der Skalierbarkeit wurde dieser Prozess exemplarisch auch zur Herstellung größerer Verbunde (90 x 90 mm²) angewendet. Hierbei führte die analog durchgeführte Sinterung aufgrund der katalytischen Wirkung des BSCF zu einer Entzündung der Organik, was eine Anpassung der Aufheizrate zwischen 200 und 300°C sowie eine Absenkung der maximalen Sintertemperatur auf 1050°C erfordert. Des Weiteren traten abhängig von der Membranschichtdicke spannungsinduzierte Risse im Verbund auf, deren Entstehung mittels REM-Analyse der Bruchkanten auf die Aufheizphase des Sinterns eingegrenzt werden konnte. Eine weitere Anpassung der Aufheizrate auf 10 K/h und somit verstärkte Nutzung von Kriechvorgängen zum Spannungsabbau ermöglicht die Herstellung defektfreier und gasdichter Verbunde mit einer gesinterten Fläche von 110 x 110 cm².

Zur Abdichtung der offenen Substratstruktur entlang der Umfangsseite wurden verschiedene Konzepte basierend auf keramischen Pasten untersucht. Das Ziel war hierbei eine ausreichende Verdichtung der aufgetragenen keramischen Partikel und somit die Gasdichtigkeit des Verbundes zu erreichen. Die Schichtauftragung auf un- bzw. vorgesinterten Verbundproben zeigte zwar eine zusätzliche Verdichtung der Randschicht aufgrund der Sinterschwindung des Grundkörpers, resultierte jedoch auch im Versagen der meisten Verbundproben aufgrund zusätzlicher Spannungen. Des Weiteren wurde die Nutzung von Kupfer als reaktive Komponente untersucht, zum einen in Verbindung mit BSCF zur Ausbildung einer Flüssigphase sowie zum anderen in Verbindung mit Silber zur Verbesserung der Benetzungseigenschaft. In beiden Fällen führte jedoch bereits ein geringer Kupferanteil der Paste (3 m%) zu einer signifikanten Veränderung der Mikrostruktur mit Fremdphasen (Cu / Co-reich) und Mikrorissen. Im Fall der Kombination aus Cu und Ag findet zusätzlich eine Infiltration des porösen Trägers durch das Silber statt, was den Gasaustausch maßgeblich behindert. Beide Konzepte wurden daher nicht weiter verfolgt. Eine erfolgreiche Randabdichtung wurde mittels vollkeramischer, rein BSCF-basierter Paste realisiert. Hierbei wurde durch Anpassung der Partikelgröße und Feststoffbeladung eine maximale Gründichte erreicht, was die Auftragung einer gasdichten Randschicht (He-Leckage $\approx 10^{-3}$ mbar·l·cm⁻²·s⁻¹) ohne Segmentierungsrisse auf vollständig gesinterte Grundkörper ermöglicht. Die Porosität der Schicht (5%) ist hierbei vergleichbar mit der von foliengegossenen, dichten Membranschichten.

Für die gasdichte Anbindung des BSCF-Vollmaterialrohrs wurden keramische und silberbasierte Fügeverfahren untersucht und verglichen. In Bezug auf industrielle Fügeverfahren von Funktionskeramiken wurde das Reaktionssintern (Doping-supported diffusive reaction sintering-DDR) sowie das Reaktivlöten mit Silber (Reactive Air Brazing-RAB) analysiert. Beide nutzen analog zur Randabdichtung Kupfer als zusätzliche Komponente entweder für ein lokales Absenken der Sintertemperatur der keramischen Bauteile oder für eine ausreichende Benetzung des Silberlots. Der Kupfereinfluss führt auch hier zu einer starken Veränderung der Mikrostruktur mit Zweitphasen, Rissen und erhöhter Porosität. Im Fall des DDR-Sinterns ist hierbei aufgrund des hohen Kupfergehalts nahezu das gesamte Bauteil beeinflusst, wobei weitere Additive der Fügepaste den Zerfall der BSCF-Struktur zusätzlich fördern. Bei der Anbindung mittels silberbasiertem Reaktivlot (RAB) ist der Einfluss auf die Mikrostruktur zwar vergleichsweise begrenzt, hier tritt allerdings wiederum eine Infiltration des Trägers durch

das Silberlot auf. Insgesamt konnte zwar vereinzelt eine prinzipielle Anbindung erreicht werden, alle derartigen Fügungen waren aber mechanisch instabil und wiesen eine hohe Leckage auf.

Eine erste stabile und gasdichte Anbindung ($\text{He-Leckage } 10^{-8} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) wurde mit reiner Silberfolie und Fügung unter Belastung unterhalb der Schmelztemperatur des Silbers erreicht. Da in diesem Zusammenhang die Langzeit- und Temperaturstabilität aufgrund eines Abdampfens des Silbers allerdings fraglich ist, ist diese Methode lediglich als Alternativlösung zu betrachten. Auf Basis der vorweg beschriebenen Untersuchungen wurde analog zur Randabdichtung eine vollkeramische, rein BSCF-basierte Anbindung entwickelt. Hierbei wird das BSCF-Rohr mittels Garnieren auf die Verbundprobe unter Belastung ($\sim 0,24 \text{ MPa}$) aufgesintert, als Fügemittel dient eine foliengegossene BSCF-Folie mit einer Gründicke von ca. $60 \mu\text{m}$. Dies ermöglicht die Herstellung einer stabilen, gasdichten Anbindung ($\text{He-Leckage } < 10^{-5} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), wobei die Mikrostruktur des Fügespalts ($\epsilon \approx 5 - 10\%$) vergleichbar mit Vollmaterial-Rohren und foliengegossenen Membranschichten ist.

Abschließend wurde zur Leistungsbewertung eines wie bereits beschrieben hergestellten vollständig keramischen Membranmoduls die Sauerstoffpermeation im 3-End Betrieb gemessen. Hierzu wurde die Temperatur sowie der Unterdruck auf der Permeatseite (Triebkraft) jeweils unter Anströmung von Luft bzw. reinem Sauerstoff variiert und der Einfluss auf die Permeationsrate untersucht. Zum Vergleich wurden Permeationsmessungen asymmetrisch geträgerter Dünnschichtmembranen gleicher Schichtdicke und Mikrostruktur im 4-End Betrieb als Referenz verwendet. Hierbei zeigten alle Messungen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, die Permeationsrate der Modulprobe war jedoch geringer als die der Referenzprobe unabhängig vom Sauerstoffgehalt im Feedgas. Detaillierte Analysen des Transportverhaltens besonders in Abhängigkeit von der Triebkraft zeigten, dass besonders im Falle niedriger Sauerstoffpermeation der viskose Gastransport im Träger die hauptsächliche Limitierung des Transports darstellt. Im Falle hoher Sauerstoffpermeation (z.B. bei Sauerstoff als Feedgas) zeigt sich eine Abweichung des skizzierten Verhaltens. Dies ist auf eine zunehmende Inhomogenität des Druckverlaufs im Träger aufgrund akkumulierenden Sauerstoffs begründet, was folglich zu einem Gradienten in der Sauerstoffpermeation führt. Insgesamt konnte durch die erfolgreiche Permeationsmessung somit das gewählte Moduldesign sowie das Herstellungsverfahren bestätigt werden. Die Leistung entspricht hierbei qualitativ den Erwartungen und ist hauptsächlich durch den Träger limitiert. Die in diesem Zusammenhang auf Basis des entwickelten Transportmodells getroffenen Aussagen sind sowohl in Bezug auf die Modulprobe als auch auf die Referenzproben vollkommen konsistent.

Eine zukünftige Verbesserung des dargestellten Modells zur Beschreibung des Sauerstofftransports erfordert sowohl zusätzliche Messungen als auch Modellierungen. Hierbei muss der Einfluss verschiedener Prozessgrößen experimentell isoliert betrachtet werden. Vor allem in Bezug auf die Beschreibung des Oberflächenaustauschs kann so das bisherige Ungleichgewicht zwischen L_c und Oberflächenkorrekturfaktor β behoben und eine Anwendung des vorgestellten Modellansatzes auf weitere Trägerstrukturen ermöglicht werden. In diesem Zusammenhang wäre auch eine genauere materialwissenschaftliche Kenntnis von L_c hilfreich, was neben der Verbesserung des bestehenden Modells zudem die Entwicklung weiterer, alternativer Ansätze zur Beschreibungen des Sauerstofftransports erleichtern würde.

In Bezug auf den porösen Träger ist eine detailliertere Analyse und Bestimmung der Tortuosität in Verbindung mit der Porosität sinnvoll, um so das entsprechende Transportverhalten sowohl des Trägers als auch von unmittelbar angrenzenden Schichten besser abschätzen zu können. Hierbei kann auch eine vollständige Diskretisierung und Modellierung des Trägers mittels CFD eine lokale Bestimmung der Sauerstoffpartialdrücke ermöglichen und so zu einer weiteren Verbesserung des Gesamtmodells führen.

In Bezug auf die Abdichtung der Umfangsseiten planarer Membranmodule ist das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren lediglich als erster Ansatz zu betrachten. Hier muss vor allem ein verbessertes und skalierbares Beschichtungsverfahren zur Auftragung der keramischen Pasten entwickelt werden.

Wie in dieser Arbeit gezeigt erfordert die nachhaltige Verbesserung der Sauerstoffpermeationsleistung eines derartigen planaren Membranmoduls hauptsächlich die Optimierung der Trägerstruktur. Hierbei stellt vor allem eine Strukturierung mittels Kanälen einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung des Gasflusses dar. Eine zusätzliche detailliertere Untersuchung des entsprechenden Gastransports und der auftretenden Gradienten wäre in diesem Zusammenhang sicher ebenfalls sinnvoll. Letzteres würde allerdings eine weitreichende und komplexe CFD-Simulation aller Strömungsverhältnisse, sowohl außerhalb des Moduls als auch innerhalb des Trägers, erfordern.

6 Literaturverzeichnis

- [Arno07] Arnold, M.; Feldhoff, A.; Wang, H.: Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} membranes. *Journal of Membrane Science*, 293, 2007; S. 44–52.
- [Baum10] Baumann, S. et al.: Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science*, 359, 2010; S. 102–109.
- [Baum11] Baumann, S. et al.: Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes. *Journal of Membrane Science*, 377, 2011; S. 198–205.
- [Baum13] Baumann, S.; Meulenberg, W. A.; Buchkremer, H. P.: Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2013; S. 1251–1261.
- [Bene00] Benes, N.; Nijveld, B.: Mass transport in thin supported silica membranes. s.n., [S.l., 2000.
- [Bhal00] Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R.: The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4, 2000; S. 3–26.
- [Bobz10] Bobzin, K. et al.: Brazing of ceramic-to-ceramic and ceramic-to-metal joints in air. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, 5, 2010; S. 125–129.
- [Bouw96] Bouwmeester, H.; Burggraaf, A.: Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation. In (Burggraaf, A.; Cot, L. Hrsg.): *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier, 1996; S. 435–528. ISBN: 9780444818775.
- [Brun38] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 1938; S. 309–319.
- [Bruu04] Bruun, T.; Werswick, B.: Method and equipment for distribution of two fluids into and out of the channels in a multi-channel monolithic structure and use thereof. 22. März 2004. Patentnr: US8196647.
- [Buec07] Buechler, O. et al.: Preparation and properties of thin La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates. *Solid State Ionics*, 178, 2007; S. 91–99.
- [Burg96] Burggraaf, A.: Chapter 9 Transport and separation properties of membranes with gases and vapours. In (Burggraaf, A.; Cot, L. Hrsg.): *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier, 1996; S. 331–433. ISBN: 9780444818775.

- [Butt04] Butt, D. P.; Cutler, R. A.; Rynders, S. W.; Carolan, M. F.: Method of joining ITM Materials using a partially or fully-transient liquid phase. 19.03.2004. Patentnr: EP1466693 B1.
- [Caro09] Carolan, M. F. Stein, VanEric E.; Armstrong, Philip A.: Development of Planar Ceramic Membranes for Tonnage Oxygen Production in Advanced Energy Applications. 10. Jülicher Werkstoff-Kolloquium - gas separation membranes for zero-emission fossil power plants. 15-16.06.2009, Jülich.
- [Cart13] Carter, C. B.; Norton, M. G.: Ceramic materials. Science and engineering. Springer, New York, NY, 2013.
- [Chan08] Chang, X. et al.: Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes. *Journal of Membrane Science*, 322, 2008; S. 429–435.
- [Chen00] Chen, J. C.-C.; Chen, H.; Prasad, R.; Whichard, G.: Plasma sprayed oxygen transport membrane coatings. 24. Juli 2000. Patentnr: US6638575.
- [Cutl06] Cutler, R. A.; Hutchings, K. N.; Kleinlein, B. P.; Carolan, M. F.: Method of forming a ceramic to ceramic joint. 17. Jan. 2006. Patentnr: US7695580.
- [Czyp10] Czyperek, M. et al.: Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN. *Journal of Membrane Science*, 359, 2010; S. 149–159.
- [den 09] den Exter, M. et al.: Viability of mixed conducting membranes for oxygen production and oxyfuel processes in power production. *Energy Procedia*, 1, 2009; S. 455–459.
- [DENG94] DENG, H.; Zhou, M.; Abeles, B.: Diffusion-reaction in mixed ionic-electronic solid oxide membranes with porous electrodes. *Solid State Ionics*, 74, 1994; S. 75–84.
- [Drio11] Drioli, E.; Barbieri, G.: Membrane engineering for the treatment of gases. RSC Pub., Cambridge, 2011.
- [Efim10] Efimov, K.; Xu, Q.; Feldhoff, A.: Transmission Electron Microscopy Study of Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-δ} Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures. *Chemistry of Materials*, 22, 2010; S. 5866–5875.
- [Emsl11] Emsley, J.: Nature's building blocks: An A-Z Guide to the Elements. Everything you need to know about the elements. Oxford University Press, Oxford, New York, 2011.
- [Enge12] Engels, S.: Transporteigenschaften gemischtleitender Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffabtrennung. Dissertation, RWTH Aachen University, Aachen, 2012.
- [Gell92] Gellings, P. J.; Bouwmeester, H.: Ion and mixed conducting oxides as catalysts. *Catalysis Today*, 12, 1992; S. 1–101.

- [Gell97] Gellings, P. J.; Bouwmeester, H.: The CRC handbook of solid state electrochemistry. CRC Press, Boca Raton, Fla., 1997.
- [Gold26] Goldschmidt, V. M.: Die Gesetze der Kristallochemie. Die Naturwissenschaften, 14, 1926; S. 477–485.
- [Gree08] Green, D. J.; Guillon, O.; Rödel, J.: Constrained sintering: A delicate balance of scales. Journal of the European Ceramic Society, 28, 2008; S. 1451–1466.
- [Hash11] Hashim, S. S.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S.: Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2011; S. 1284–1293.
- [Huan10] Huang, B. X. et al.: Discussion of the complex thermo-mechanical behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. Journal of Membrane Science, 359, 2010; S. 80–85.
- [Inte12] Internatioanl Energy Agency: World energy outlook, 2012. OECD/IEA, Paris, 2012.
- [Jian11] Jiang, Q.; Nordheden, K. J.; Stagg-Williams, S. M.: Oxygen permeation study and improvement of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_x perovskite ceramic membranes. Journal of Membrane Science, 369, 2011; S. 174–181.
- [Jin01] Jin, W.: Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. Journal of Membrane Science, 185, 2001; S. 237–243.
- [Juli09] Julian, A. et al.: Elaboration of La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-δ}/La_{0.8}M_{0.2}FeO_{3-δ} (M=Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing. Journal of Membrane Science, 333, 2009; S. 132–140.
- [Kale12a] Kaletsch, A.; Bezold, A.; Broeckmann, C.: Effects of copper oxide content in AgCuO braze alloy on microstructure and mechanical properties of reactive-air-brazed Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF). Journal of Ceramic Science and Technology, 3, 2012a; S. 95–104.
- [Kale12b] Kaletsch, A. et al.: Joining Oxygen Transport Membranes by Reactive Air Brazing. In (Gourley, R.; Walker, C. Hrsg.): Proceedings of the 5th international brazing and soldering conference, April 22-25, 2012, Red Rock Casino Resort Spa, Las Vegas, Nevada USA. ASM International, Materials Paer, 2012b. ISBN: 9781615039753.
- [Kast00] Kast, W.; Hohenthanner, C.-R.: Mass transfer within the gas-phase of porous media. International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, 2000; S. 807–823.
- [Keil99] Keil, F.: Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.

- [Kerk96] Kerkhof, P. J.: A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 64, 1996; S. 319–343.
- [Kirc09] Kircheisen, R.; Kriegel, R.; Ritter, K.: Verfahren zur hochtemperaturfesten Verbindung von sauerstoff-permeablen Oxidkeramiken auf der Basis substituierter Erdalkalicobaltate durch dotierungsunterstütztes diffusives Reaktionsintern. 16.10.2009. Patentnr: DE102009050019 B3.
- [Kons09] Konstantin, P.: *Praxisbuch Energiewirtschaft. Energieumwandlung, -transport und -beschaffung im liberalisierten Markt*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [Kusa06] Kusaba, H. et al.: Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide. *Solid State Ionics*, 177, 2006; S. 2249–2253.
- [Lane99] Lane, J. et al.: Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 121, 1999; S. 201–208.
- [Lee97] Lee, T.: Oxygen permeation in $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes with porous electrodes. *Solid State Ionics*, 100, 1997; S. 87–94.
- [Leo09] Leo, A.; Liu, S.; Diniz da Costa, João C.: The enhancement of oxygen flux on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) hollow fibers using silver surface modification. *Journal of Membrane Science*, 340, 2009; S. 148–153.
- [Li14] Li, H. et al.: Experimental and modeling study of gas transport through composite ceramic membranes. *Chemical Engineering Science*, 108, 2014; S. 94–102.
- [Lipi13] Lipińska-Chwałek, M.; Pećanac, G.; Malzbender, J.: Creep behaviour of membrane and substrate materials for oxygen separation units. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2013; S. 1841–1848.
- [Lipi14] Lipińska-Chwałek, M.; Schulze-Küppers, F.; Malzbender, J.: Stability aspects of porous $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Ceramics International*, 40, 2014; S. 7395–7399.
- [Liu06] Liu, Y.; Tan, X.; Li, K.: Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing. *Catalysis Reviews*, 48, 2006; S. 145–198.
- [Lu07] Lu, Z. G.; Zhu, J. H.: Thermal Evaporation of Pure Ag in SOFC-Relevant Environments. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10, 2007; S. B179.
- [Maie93] Maier, H.: *Leitfaden technische Keramik*. Vorlesungsmanuskript, RWTH Aachen University, Aachen, 1993.
- [Maso83] Mason, E. A.; Malinauskas, A. P.: *Gas transport in porous media. The dusty-gas model*. Elsevier, Amsterdam, New York, 1983.

- [McCo99] McCool, B.; Xomeritakis, G.; Lin, Y.: Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium–silver membranes. *Journal of Membrane Science*, 161, 1999; S. 67–76.
- [Mesc01] Meschke, F.; Dias, F.; Tietz, F.: Porous Ni/TiO₂ substrates for planar solid oxide fuel cell applications. *Journal of Material Science*, 2001; S. 5719–5728.
- [Midd04] Middleton, H. et al.: Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004; S. 1083–1086.
- [Mill14] Miller, C. F. et al.: Advances in ion transport membrane technology for Syngas production. *Catalysis Today*, 228, 2014; S. 152–157.
- [Mist00] Mistler, R. E.; Twina, E. R.: Tape casting. Theory and practice. American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [Mück08] Mücke, R.: Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC). Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2008.
- [Mück11] Mücke, R. et al.: Preparation of functional layers for anode-supported solid oxide fuel cells by the reverse roll coating process. *Journal of Power Sources*, 196, 2011; S. 9528–9535.
- [Muel10] Mueller, D. N. et al.: A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide Ba(x)Sr(1-x)Co(0.8)Fe(0.2)O(3- δ) (BSCF) (x = 0.1 and 0.5). *Physical chemistry chemical physics PCCP*, 12, 2010; S. 10320–10328.
- [MXIF14] MXIF-Manchester X-ray Imaging Facility: Introduction to CT - The Fundamentals. <http://www.mxif.manchester.ac.uk/ctintro/fundamentals>, 27.08.2014.
- [Nied12] Niedrig, C. Yoo, C.; Menesklou, W.; Baumann, S.; Wagner, S.; Bouwmeester, H.J.M.; Ivers Tiffée, E.: Equilibration Kinetics of Selected Mixed Ionic-Electronic Conducting Materials at Different Oxygen Partial Pressures. *Electroceramics XIII*. 24-27.06.2012, Enschede, NL.
- [Nieh11] Niehoff, P.: Aktivierung asymmetrischer Sauerstoff-Transportmembranen für den Oxyfuel-Prozess. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2011.
- [Nieh14] Niehoff, P. et al.: Oxygen transport through supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} membranes. *Separation and Purification Technology*, 121, 2014; S. 60–67.
- [Onsa31] Onsager, L.: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Physical Review*, 37, 1931; S. 405–426.
- [Peća14] Pećanac, G. et al.: Comparison of thermo-mechanical characteristics of non-doped and 3mol% B-site Zr-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} . *Ceramics International*, 40, 2014; S. 1843–1850.

- [Pfaf09] Pfaff, E. Zwick, M.; Dabbarh, S.; Broeckmann, C.: Module design for MIEC membranes in Oxycoal-AC. 4th CCT 2009. 18-21.05.2009, Dresden.
- [Pfaf12] Pfaff, E. M.; Kaletsch, A.; Broeckmann, C.: Design of a Mixed Ionic/Electronic Conducting Oxygen Transport Membrane Pilot Module. *Chemical Engineering & Technology*, 35, 2012; S. 455–463.
- [Pöni13] Pönicke, A.; Michaelis, A.: Lötten von Keramik-Metall-Verbunden mit Reaktivloten an Luft und deren Alterungsverhalten bei hohen Temperaturen. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 2013.
- [Raha08] Rahaman, M. N.: Sintering of ceramics. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- [Reed88] Reed, J. S.: Introduction to the principles of ceramic processing. Wiley, New York, 1988.
- [Scha10] Schafbauer, W.: Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen. Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2010.
- [Schu08] Schulze-Küppers, F.: Einfluss der Pulversynthese auf Mikrostruktur und Sauerstoffpermeabilität von mischleitenden $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Membranen. Diplomarbeit, RWTH Aachen University, Aachen, 2008.
- [Schu12] Schulze-Küppers, F.: Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2012.
- [Schu13] Schulze-Küppers, F. et al.: Manufacturing and performance of advanced supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes. *Journal of Membrane Science*, 433, 2013; S. 121–125.
- [Shao00] Shao, Z. et al.: 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. *Journal of Membrane Science*, 172, 2000; S. 177–188.
- [Span99] Span, E. et al.: 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. *Applied physics*, 1999; S. 783–785.
- [Stol11] Stolten, D.; Scherer, V.: Process engineering for CCS power plants. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [Suna08] Sunarso, J. et al.: Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, 320, 2008; S. 13–41.
- [Svar08] Svarcova, S. et al.: Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_1-y\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 178, 2008; S. 1787–1791.
- [Tera85] Teraoka, Y. et al.: Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chemistry Letters*, 1985; S. 1743–1746.

- [Thor92] Thorogood, R. M.; Rajagopalan, S.; Yee, T. F.; Drake, M. P.: Multicomponent metallic oxide dense layer and multicomponent metallic oxide porous layer. 15. Sept. 1992. Patentnr: US5240480.
- [Ullm00] Ullmann, H. et al.: Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 138, 2000; S. 79–90.
- [van 04] van Hassel, B.: Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes. *Solid State Ionics*, 174, 2004; S. 253–260.
- [van 97] van Doorn, R. et al.: Surface Oxygen Exchange of LaSrCoO. *Solid State Ionics*, 96, 1997; S. 1–7.
- [Vaße98] Vaßen, R. et al.: Modellierung der Spannungsentwicklung und des Verformungsverhaltens beim Co-Firing von Anode-Elektrolyt-Verbunden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen. *Keramik, Werkstoffwoche '98*, 1998; S. 761–766.
- [Vent06] Vente, J. F.; Haije, W. G.; Rak, Z. S.: Performance of functional perovskite membranes for oxygen production. *Journal of Membrane Science*, 276, 2006; S. 178–184.
- [Wagn11] Wagner, S. F. et al.: pO₂ stability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. *MRS Proceedings*, 1309, 2011.
- [Wate08] Watanabe, K. et al.: Preparation of oxygen evolution layer/La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation. *Solid State Ionics*, 179, 2008; S. 1377–1381.
- [Wate10] Watanabe, K. et al.: High-performance oxygen-permeable membranes with an asymmetric structure using Ba_(0.95)La_(0.05)FeO_(3-δ) perovskite-type oxide. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22, 2010; S. 2367–2370.
- [Weil06] Weil, K. et al.: Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes. *Fuel*, 85, 2006; S. 156–162.
- [Worr00] Worrel, E. et al.: *Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry*, Berkely, 2000.
- [Xing13] Xing, Y. et al.: Development of a metallic/ceramic composite for the deposition of thin-film oxygen transport membrane. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2013; S. 287–296.
- [Yare14] Yaremchenko, A. A. et al.: Thermochemical expansion of mixed-conducting (Ba,Sr)Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 2014; S. 703–715.

7 Anhang

Tab. 7-1: Zusammenfassung der Proben verschiedener Membranschichtdicke und entsprechende Sauerstoffpermeation für vier verschiedene Ar-Sweepraten bei T=900°C und 200ml/min O₂-Feedgas.

Sample	Micro-II	40		50 [Schu12]		80+100		80+125		100+ 150		50-100 [Schu12]		100+ 200		800		800+ 1000		0,5 mm Tablette		1,0 mm Tablette		2,0 mm Tablette		2,5 mm Tablette		
		thickness [µm]	8,2	14,5	20	45	54	61	70	81	253,3	419,5	500	1000	1000	2000	2500	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
J [ml cm ⁻² min ⁻¹], 300 ml/min Ar	15,99	14,57	14,71	11,19	7,76	8,34	9,98	8,36	3,27	1,87	2,13	0,95	0,95	0,61	0,45	0,95	0,95	0,61	0,45	0,95	0,95	0,61	0,45	0,95	0,95	0,61	0,45	0,45
J [ml cm ⁻² min ⁻¹], 200 ml/min Ar	18,18	14,58	14,18	11,19	7,99	8,48	10,01	8,66	3,20	1,85	2,03	0,94	0,94	0,59	0,45	0,94	0,94	0,59	0,45	0,94	0,94	0,59	0,45	0,94	0,94	0,59	0,45	0,45
J [ml cm ⁻² min ⁻¹], 100 ml/min Ar	21,18	15,46	14,14	10,78	7,78	8,21	10,80	8,68	2,99	1,73	2,04	0,95	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,45
J [ml cm ⁻² min ⁻¹], 50 ml/min Ar	24,91	15,16	13,00	10,47	7,74	7,71	10,60	8,28	2,77	1,60	1,95	0,94	0,94	0,55	0,45	0,94	0,94	0,55	0,45	0,94	0,94	0,55	0,45	0,94	0,94	0,55	0,45	0,45
neg. Error	4,08	0,37	1,01	0,44	0,08	0,47	0,37	0,22	0,29	0,16	0,09	0,01	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,00
pos. Error	4,85	0,52	0,70	0,29	0,17	0,29	0,45	0,19	0,21	0,11	0,10	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
Mean	20,07	14,95	14,01	10,91	7,82	8,18	10,35	8,49	3,06	1,76	2,04	0,94	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,94	0,94	0,58	0,45	0,45

Tab. 7-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Permeationsmessung und des Modells für eine Probe mit 70 µm Membranschicht.

70µm M30, Träger Sweepseitig 900°C	Feed			Sweep	Messung	Rechnung
	O2 ml/min	Luft ml/min	Summe ml/min	Ar ml/min	Jperm ml/min-cm2	Jperm ml/min-cm2
70M30_1	0	249,3	249,3	37,88	2,12	2,41
70M30_2	0	249,6	249,6	84,18	2,80	3,59
70M30_3	0	249,7	249,7	177,37	3,41	4,85
70M30_4	0	249,5	249,5	271,57	3,78	5,43
70M30_5	44,2	205,8	250	274,08	5,74	7,80
70M30_6	199,8	49,6	249,4	278,73	11,73	13,04
70M30_7	199,9	4,2	204,1	277,96	13,14	14,01
70M30_8	199,9	4,6	204,5	184,98	12,59	12,76
70M30_9	199,9	4,3	204,2	90,69	11,08	10,28
70M30_10	199,9	4,1	204	46,66	9,45	8,28
70M30_11	199,9	49,4	249,3	45,39	8,15	7,35
70M30_12	44,3	205,7	250	42,12	3,60	3,87
70M30_13	0	249,6	249,6	40,89	2,19	2,51

Tab. 7-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Permeationsmessung und des Modells für eine Probe mit 20 µm Membranschicht.

20µm M30, Träger Sweepseitig 900°C	Feed			Sweep	Messung	Rechnung
	O2 ml/min	Luft ml/min	Summe ml/min	Ar ml/min	Jperm ml/min-cm2	Jperm ml/min-cm2
20M30_1	0	249,5	249,5	41,90	2,39	2,82
20M30_2	0	249,5	249,5	88,70	3,14	4,17
20M30_3	0	249,3	249,3	182,21	3,82	5,61
20M30_4	0	249,8	249,8	276,10	4,13	6,26
20M30_5	44,2	205,7	249,9	278,48	6,70	9,40
20M30_6	199,8	49,6	249,4	286,04	16,85	17,40
20M30_7	199,9	4,5	204,4	288,27	19,84	19,05
20M30_8	199,8	4,3	204,1	193,68	19,15	17,42
20M30_9	199,8	4,3	204,1	97,74	16,70	14,18
20M30_10	199,8	4,4	204,2	50,24	13,91	11,27
20M30_11	199,9	49,8	249,7	48,18	11,46	9,92
20M30_12	44,2	205,7	249,9	42,85	4,07	4,51
20M30_13	0	249,6	249,6	41,79	2,40	2,81

Tab. 7-4: Zusammenfassung der Randabdichtungspasten aus 4.5.

Paste	Pulver [g]	Pulver [m%]	Pulver [Vol-%]	DBE [g]	Ethylcellulose [g]	FX 9086 [g]	Beschreibung
BSCF Opt-I	10,00	68,87%	30%	4,52	0,200	0,09	d50=2µm; Binder: 10mPas
BSCF Opt-II	11,92	74,74%	36%	4,03	0,18	0,19	d50=2µm; Binder: 10mPas
BSCF-83/07fein	3,00	58,37%	21%	2,14	0,07	0,13	d50=0,8µm; Binder: 45mPas
BSCF-60/12.1	3,00	60,36%	23%	1,97	0,07	0,09	d50=2µm; Binder: 45mPas
BSCF-Referenz	7,50	60,83%	23%	4,83	0,17	0,20	d50=3µm; Binder: 45mPas
BSCF-Cu3%-Pec	3,00	60,73%	23%	1,94	0,07	0,08	Binder: 45mPas
BSCF-Cu55%-Pec	3,00	60,73%	23%	1,94	0,07	0,10	Binder: 45mPas
BSCF-CuO5%	3,00	60,85%	23%	1,93	0,07	0,08	BSCF-d50=3µmM CuO- D50=2µm; Binder: 45mPas

Tab. 7-5: Zusammenfassung der Betriebspunkte zur Messung der Sauerstoffpermeation von Membranmodulproben.

Betriebspunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Temperatur [°C]	950	900	850	800	750	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	950	850	800	750
N ₂ -Feed [%]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	50	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂ -Feed [%]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	50	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Feed [ml/min]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Bypass-Ar [ml/min]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Permeat-Druck [mbar]	100	100	100	100	100	50	30	15	5	5	5	5	15	30	50	100	100	100	100	100

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich.

Mein besonderer Dank gilt daher meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Robert Vaßen für die wertvollen Anregungen, fachlichen Diskussionen sowie die Übernahme des Hauptreferats.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Michael Schroeder möchte ich mich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Scherer gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. H.-P. Buchkremer und Prof. Dr.-Ing. Olivier Guillon für Ihre Unterstützung als Institutsleiter und die Ermöglichung der Teilnahme an verschiedenen internationalen Konferenzen und Fortbildungen.

Ein großes Danke geht an die gesamte Arbeitsgruppe Gastrennmembranen. Meinem Chef Willi (Dr. W.A. Meulenberg) möchte ich für seine Rückendeckung, Motivation und stets offene Tür danken. Stefan Heinz danke ich für die Unterstützung im Labor, bei den vielen Permeationsmessungen und all den anderen Experimenten, vor allem aber auch für viel Spaß und gute Musik bei der Arbeit! Dr. Falk Schulze-Küppers danke ich für all die Hilfe sowohl während meiner Diplomarbeit als auch Dissertation, seinen Optimismus bezüglich meiner Experimente ☺, sowie seine Freundschaft (und das Anwerben nach Jülich!). Ganz besonders möchte ich Dr. Stefan Baumann danken. Seine Unterstützung, umfassende Betreuung sowohl im Fachlichen als auch weit darüber hinaus und seine Motivation haben maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Zudem ist er ein prima Freund geworden und ich hoffe, nochmal Arbeitsdiskussionen bei einem Zweitligaspiel auf dem Tivoli führen zu können! Désirée van Holt und Wendelin Deibert danke ich für den vielen Spaß bei der Arbeit und bei Dienstreisen. Bei Wendelin bedanke ich mich außerdem für 3 Jahre Fahrgemeinschaft, nervenaufreibende Fußballspiele (aktive und passive), Karnevalsfeiern und diverse Kurztrips!

Ein großes Danke geht an meine Pausentruppe Silke Prystat, Michaela Andreas und Werner Herzhof, die mich mit viel Kaffee und Humor durch die Doktorandenzeit begleitet haben. Besonders bedanken muss ich mich hierbei bei meinem Zellengenossen Jochen Rippahn, für seine Freundschaft, absolut grenzenlosen Humor und die jahrelange Vorbereitung auf die reale, harte Welt da draußen. Außerdem danke ich noch allen Kollegen des 11:30 Rituals, allen voran Dr. Mahmoud Al Daroukh, für viel Extra-Essen und kurzweilige Mittagspausen.

Danke auch an Dr. Martin Finsterbusch und Andrea Bosten für die Ablenkungen und persönliche Unterstützung abseits der wissenschaftlichen Arbeit.

Ich bedanke mich auch ganz herzlich bei Mark Kappertz für seine Hilfe in der Materialographie trotz unseres Fernseher-Traumas, ebenso wie bei seinen Bürokollegen Frank Vondahlen und Kai Willkner für einen nie endenden Vorrat an Keksen und Cola. Vielen Dank auch an die Kollegen aus der Werkstatt, besonders an Tobi, Fred und Erhan unter der Leitung von Gerd Mattonet für die guten Ideen und die unkomplizierte Hilfe bei aller Art von Basteleien.

Vicky Rostin und Stefan Weitz zusammen mit Marianne Meyer und Marlene Pionke danke ich ganz herzlich für die unermüdliche Unterstützung in allen Bereichen der Verwaltung.

Ein besonderer Dank geht an meine Projektpartner, vor allem an Uli Schygulla vom KIT-IMVT für die CFD-Transportmodellierung sowie seine Geduld mit mir und an Katrin Ritter vom Fraunhofer-Institut IKTS für die vielen Fügeversuche. Ebenfalls bedanke ich mich bei Wolff-Ragnar Kiebach für die tolle Zusammenarbeit sowie Prof. Peter Vang Hendriksen (beide von DTU-Risø) für die Unterstützung und den wertvollen Besuch in Dänemark.

Rainer Kriescher und dem Team von IT-Services danke ich für all die Unterstützung mit Software und Hardware. Vielen Dank an Andrea Hilgers und Siegfried Schwartz-Lückge für unzählige Pulvercharakterisierungen, Marie-Theres Gerhards für die thermischen Analysen, Dr. Yoo Jung Sohn und Mirko Ziegner vom IEK-2 für die XRD-Untersuchungen, Dr. Goran Pecanac vom IEK-2 für die Hilfe bei der Analyse von Bruchcharakteristika und Florian Thaler vom IEK-2 für seine Zeit und Unterstützung mit dem widerspenstigen Permeationsmessstand. Ebenso danke ich Wolfgang Schafbauer für die Grundlage des Foliengießens auf der ich aufbauen konnte, Werner Herzhof für sein Know-how bezüglich Siebdruckpasten, Jörn Faul und Kai Wilkner für die Hilfe bei den Einzelgaspermeationsmessungen und Hiltrud Moitroux für die professionellen Bilder und Unterstützung rund um grafische Medien. Markus Mutter und Dr. Robert Mücke danke ich ganz herzlich für die Hilfe bei den Spannungsuntersuchungen. Ein besonderes Dankeschön geht an Volker Bader für die gefühlten 1000 thermischen Behandlungen mit ewigen Laufzeiten, Ralf Kauert für alles rund ums Foliengießen und Dr. Doris Sebold für die intensiven REM-Analysen meiner Proben. Außerdem bedanke ich mich ausdrücklich ganz herzlich bei allen anderen vielleicht nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die tolle Zusammenarbeit und nette Arbeitsatmosphäre.

Ein Dank geht an den harten Kern meiner Kommilitoninnen und Kommilitonen. Unser Teamwork hat überhaupt erst die Voraussetzung für diese Arbeit geschaffen. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Freunden und Mitbewohnern (besonders Spike) für viel Verständnis und Unterstützung bedanken und hoffe, dass wir noch lange alle zusammen stehen werden!

Abschließend danke ich ganz besonders meiner Familie, allen voran meiner Mutter, für den unerschütterlichen Rückhalt und ein stets offenes und verständnisvolles Ohr. Ebenso danke ich auch dem erweiterten Kreis von Verwandten und quasi-Familienmitgliedern, welche in den letztens 13 Jahren alle Höhen und vor allem alle Tiefen mitgetragen haben. Meiner Zweitmutter Jutta danke ich sowohl für die korrekte Sprache in dieser Arbeit als auch für mittlerweile 28 Jahre Freundschaft und Unterstützung. Meinem Bruder Thorsten danke ich darüber hinaus für die vielen praktischen Fähigkeiten und gemeinsame Abende in der Werkstatt, welche wohl lehrreicher als jedes Studium waren.

Zuletzt danke ich ganz herzlich Anja, die vor allem in den heißen Phasen meiner Arbeit viel Geduld, Zuneigung und Mitgefühl aufbringen musste. Ich freue mich auf (hoffentlich) ein bisschen mehr Ruhe und Zeit mit dir!

Vielen Dank euch allen!

Band / Volume 243

Räumlich hoch aufgelöste Modellierung des Spaltproduktverhaltens in einem HTR-Core mit kugelförmigen oder prismatischen Brennelementen

A. Xhonneux (2014), viii, 239 pp

ISBN: 978-3-95806-020-3

Band / Volume 244

Effects of Cercospora leaf spot disease on sugar beet genotypes with contrasting disease susceptibility

S. Schmittgen (2015), 121 pp

ISBN: 978-3-95806-021-0

Band / Volume 245

Light scattering and trapping in thin film silicon solar cells with an n-i-p configuration

W. Böttler (2015), 132 pp

ISBN: 978-3-95806-023-4

Band / Volume 246

Nanostructured Si-alloys for silicon solar cells

K. Ding (2015), 210 pp

ISBN: 978-3-95806-024-1

Band / Volume 247

Electrochemical Texturing and Deposition of Transparent Conductive Oxide Layers for the Application in Silicon Thin-Film Solar Cells

J.-P. Becker (2015), ix, 156, XXIV pp

ISBN: 978-3-95806-027-2

Band / Volume 248

Stoffliche Charakterisierung radioaktiver Abfallprodukte durch ein Multi-Element-Analyseverfahren basierend auf der instrumentellen Neutronen-Aktivierungs-Analyse – MEDINA –

A. W. Havenith (2015), 311 pp

ISBN: 978-3-95806-033-3

Band / Volume 249

Quantitative Two-Layer Inversion and Customizable Sensor-Array Instrument for Electromagnetic Induction based Soil Conductivity Estimation

A. T. Mester (2015), viii, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-035-7

Band / Volume 250

**Partial Neutron Capture Cross Sections of Actinides
using Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis**

C. Genreith (2015), vii, 166, XXXII pp

ISBN: 978-3-95806-036-4

Band / Volume 251

**Long Term Aerosol Composition Measurements
at the CESAR Tower at Cabauw, NL**

P. Schlag (2015), iii, 228 pp

ISBN: 978-3-95806-037-1

Band / Volume 252

**Modellbasierte Spezifikationsmethodik zur effizienten Systementwicklung
von Brennstoffzellenantrieben**

R. Biurrun Sotelo (2015), 255 pp

ISBN: 978-3-95806-038-8

Band / Volume 253

Three-dimensional ray-tracing simulations of convective gravity waves

S. Kalisch (2015), iii, 183 pp

ISBN: 978-3-95806-040-1

Band / Volume 254

**First-Principles Study on Pyrites and Marcasites
for Photovoltaic Application**

T. Schena (2015), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-041-8

Band / Volume 255

Glass-Ceramic Sealant Reinforcement for High-Temperature Applications

B. Cela Greven (2015), xi, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-042-5

Band / Volume 256

**Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule
zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens**

P. Niehoff (2015), VIII, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-044-9

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 256
ISBN 978-3-95806-044-9**

