

Keramische Membranen – Materialien - Bauteile - potentielle Anwendungen.

Wilhelm A. Meulenber^{*,a,b}, Falk-Schulze Küppers^a, Wendelin Deibert^a, Tim Van Gestel^a,
Stefan Baumann^a

^a *Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1), D-52425 Jülich*

^b *University of Twente, Faculty of Science and Technology, Inorganic Membranes,
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

*** Corresponding author**

Wilhelm A. Meulenber
Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung IEK-1
Leo-Brandt-Str.
52425 Jülich
E-mail: w.a.meulenber@fz-juelich.de
Tel.: +49 2461 61-6323

Kurzfassung

Dichte keramische Gastrennmembranen leiten in der Regel im Temperaturbereich von 400-900°C Ionen (z.B. O^{2-} , H^+) durch ihr Gitter. Der Ladungsausgleich findet durch Elektronenleitung ebenfalls in der Membran statt. Die treibende Kraft ist der Gradient des Partialdrucks über die Membran. Als mischleitende Materialien werden hierzu meist einphasige Perowskite oder Fluorite verwendet. In letzter Zeit finden sich aber auch vermehrt Dual-Phasen Systeme bei denen eine ionisch leitende Phase mit einer elektronisch leitenden gemischt ist. Der Vorteil der Kombination liegt darin, dass hier eine größere Menge sehr stabiler Materialsysteme verfügbar ist. Um einen hohen Sauerstoff- oder Wasserstofftransport zu gewährleisten sollten die Membranen als dünne Schicht auf einem porösen Träger ausgeführt werden. Poröse Membranen trennen Gase durch Molekularsiebung und Adsorptionseffekte. Die Porengrößen der sogenannten mikroporösen Membranen liegen im Bereich der kinetischen Durchmesser der zu trennenden Gase, also im Bereich von ca. 0,2-0,4 nm. Der Träger von Dünnschichtmembranen muss eine ausreichende mechanische Stabilität und einen guten Gastransport gewährleisten. Neben der thermochemischen Stabilität unter Anwendungsbedingungen sollte auch keine Reaktion zwischen Membran- und Substratmaterial beim Sinterprozess oder im Betrieb auftreten.

Als Membrandesign werden planare, tubulare, Hohlfaser- oder Honigwabenkonzepte verwendet. Je nach Anwendung bringen die jeweiligen Designs spezifische Vor- oder Nachteile mit sich. Wegen der hohen Temperaturen sind oft auch innovative Fügekonzepte gefordert. Meist werden hierzu Glaskeramiklote oder metallische Reaktivlote verwendet.

Bei der Anwendung kann zwischen der reinen Gastrennung, also der Bereitstellung z.B. von Sauerstoff oder Wasserstoff, und Membranreaktoren unterschieden werden. Beim Membranreaktor findet zusätzlich zur Gastrennung eine chemische Reaktion auf einer oder beiden Seiten der Membran statt. Die Bereitstellung von Gasen kann für Kraftwerke, Zement-, Stahl-, oder Glaswerke sowie für den medizinischen Sektor oder für mobile Anwendungen von Interesse sein. Membranreaktoren können zur Herstellung von Basischemikalien oder synthetischen Kraftstoffen genutzt werden.

1 Einleitung

Keramische Membranen können zur Trennung von Gasen aus Gasgemischen eingesetzt werden oder zur in situ Herstellung von Chemikalien (z. B. Synthesegas, Basischemikalien oder synthetischen Energieträgern) [1]. Solche Membranreaktoren besitzen eine hohe Effizienz und Flexibilität, da sie modular aufgebaut und darüber hinaus theoretisch überall einsetzbar sind, wo ungenutzte Wärme oder Strom zur Verfügung steht.

Aufgrund der schnell anwachsenden Verfügbarkeit an erneuerbarer Energie kommt es zu einer dringenden Nachfrage nach flexiblen Energiespeichern und Methoden zur Herstellung von synthetischen, chemischen Energieträgern. Diese Energieträger können mithilfe keramischer Membranen zur Gastrennung in Form von Membranreaktoren erzeugt und anschließend in bereits vorhandener Infrastruktur zurück zu Energie gewandelt werden. Hierdurch lassen sich Perioden, in denen erneuerbarer Energien nur wenig Energie in das Netz einspeisen und den damit verbundenen hohen Strompreisen, zuverlässig überbrücken. Durch die Vielzahl der möglichen Prozesse, variieren die Umgebungsbedingungen in den verschiedenen Membranreaktorprozessen extrem. Durch Anpassung der Materialeigenschaften und maßgeschneiderte Mikrostrukturen lassen sich für eine Vielzahl von Prozessen maßgeschneiderte Membranen und Komponenten entwickeln. Membran- und Reaktordesigns, sowie deren gezielte Integration in einen Gesamtprozess ermöglichen eine hohe Effizienz und vermeiden unnötige Belastung eines Membranmoduls.

Keramische Membranen zur Gastrennung lassen sich in die Klassen der mikroporösen und dichten Membranen einteilen.

Die Stofftrennung erfolgt bei den porösen Membranen im Wesentlichen auf dem Größenausschlussprinzip und/oder Adsorptions- und Desorptionseffekten. Aufgrund der im Vergleich zu polymeren mikroporösen Membranen höheren Herstellkosten finden keramische Membranen dort Einsatz, wo Polymermembranen aufgrund niedrigerer Trennleistungen, höherer Temperaturen oder aggressiven Umgebungsbedingungen nicht einsetzbar sind. Abbildung 1 zeigt beispielhaft, einige Trennanwendungen in Abhängigkeit von der Porengröße der Membranen. Einsatzgebiete von mikroporösen Membranen sind beispielsweise die Reinigung und Behandlung von Wasser und Chemikalien, die Entwässerung von Alkohol, medizinische Anwendungen, Trennaufgaben in der Lebensmittelindustrie

Während keramische Membranen mit Porengrößen über 1 nm bereits kommerziell verfügbar sind und bereits in vielen Bereichen eingesetzt werden, sind Gastrennmembranen mit Porengrößen unterhalb von 0,3 nm noch im Entwicklungsstadium.

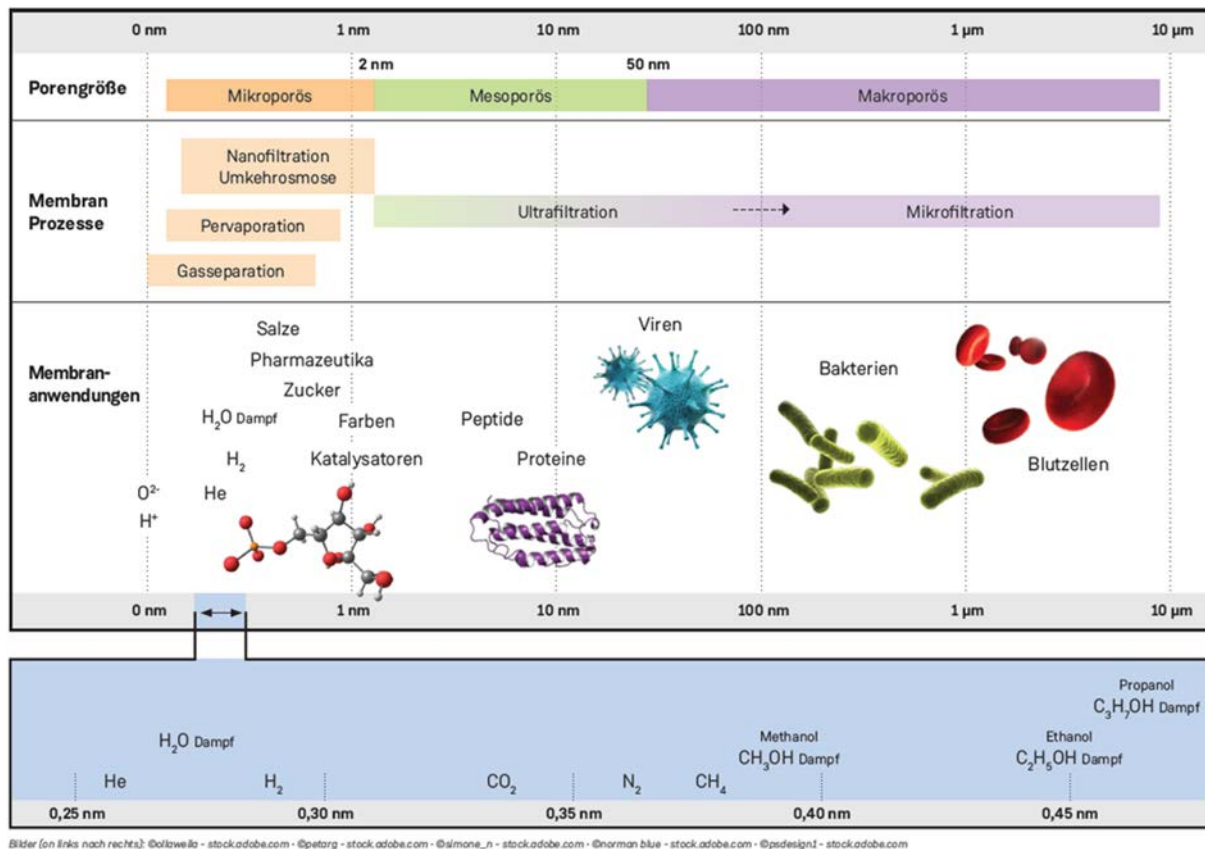


Abbildung 1: Anwendungsgebiete keramischer Membranen in Abhängigkeit von der Porengröße.

Die Stofftrennung bei dichten, ionenleitenden, keramischen Membranen erfolgt anders als bei mikroporösen Membranen über Diffusionsvorgänge. Hierbei können Ionen sich im Kristallgitter bewegen, wobei auch die Möglichkeit des Elektronentransports im Kristallgitter bestehen kann. Dabei ist der Diffusionsprozess thermisch aktiviert, wodurch Anwendungstemperaturen von mehreren hundert °C benötigt werden. Durch die beinahe unendlich hohe Selektivität des Trennmechanismus ist die Herstellung hochreiner Gase oder der Einsatz der Membranen in Reaktoren zur Herstellung von Chemikalien möglich. Bisher werden solche Arten von Membranen zur Erzeugung reinen Sauerstoffs oder Wasserstoffs in Brennstoffzellen, Elektrolyseuren, Membranreaktoren und Feststoffelektrolytbatterien untersucht und eingesetzt.

Um die geforderten Leistungsdaten zu erreichen, werden die Membranen als dünne Schicht (< 100 µm) auf einem porösen Träger hergestellt. Neben den Leistungsdaten der Membranen sind

Langzeitstabilität unter korrosiven Bedingungen und mechanischen Lasten, sowie die Verbindungstechnik zwischen Membran und Gehäuse wichtige Kriterien für eine zukünftige Anwendung. Die Systemintegration der Membranen und die Abstimmung der Betriebsbedingungen birgt großes Potential für den effizienten und nachhaltigen Einsatz von Membranen. Hierzu können auch maßgeschneiderte Materialien für den Langzeiteinsatz entwickelt werden. Diese müssen, je nach Prozess, in oxidierenden oder stark reduzierenden Bedingungen und oftmals auch in $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_x$, CO_x , NO_x -haltigen Atmosphären chemisch stabil sein.

2 Dichte Membranen

Dichte Membranen sind grundsätzlich gasdicht; der Massentransport erfolgt mittels Ionendiffusion durch das Kristallgitter. Eine gleichzeitige elektrische Leitfähigkeit dient der Ladungskompensation. Solche so genannten Mixed Ionic Electronic Conductors (MIEC) transportieren entweder Sauerstoffionen oder Protonen und können so zur Trennung von reinem Sauerstoff aus der Luft oder zur Wasserstoffreinigung in chemischen Prozessen eingesetzt werden.

2.1 Materialien

Bei der Materialauswahl besteht grundsätzlich die Möglichkeit zwischen einphasigen Keramiken und Kompositen zu entscheiden. Da der Transport (siehe Kapitel 2.2) in einphasigen MIEC durch Defekte (Fehlstellen) im Kristallgitter realisiert wird, muss ein Kompromiss zwischen Permeabilität (möglichst viele und mobile Defekte) und Stabilität (möglichst wenige immobile Defekte) gefunden werden. Bei Kompositen können zwei getrennte Phasen mit ionischer bzw. elektronischer Leitfähigkeit ausgewählt werden, die in den Anwendungsbedingungen stabil sind. Allerdings ist darauf zu achten, dass diese Phasen sowohl chemisch als auch vom thermischen Ausdehnungsverhalten kompatibel sind. Außerdem sollte der Anteil der ionisch leitfähigen Phase maximiert werden, um den effektiven Querschnitt für den Iontentransport hoch zu halten, wobei darauf zu achten ist, dass die elektronisch leitfähige Phase in der Matrix perkoliert, um die Ladungskompensation zu gewährleisten.

Keramiken mit hohen MIEC finden sich häufig im Perowskitsystem $\text{ABO}_{3-\delta}$, wobei A eine oder mehrere Elemente der Lanthanide (La, Pr, Nd...) oder Erdalkalien (Ba, Sr) und B Übergangsmetalle (Mn, Cr, Ti, Co, Fe, Ni) [2]. Insbesondere Ferrite und Cobaltite bieten hohe Permeabilität (bei geringer Stabilität). Strontiumtitanat-basierte Werkstoffe bieten eine viel

versprechende Alternative [3, 4] mit deutlich verbesserter Stabilität. Für Komposite kommen i.W. dotiertes ZrO_2 oder CeO_2 als Ionenleiter in Frage. Diese werden dann mit elektronisch leitenden Keramiken zu einem Verbundwerkstoff gesintert [5].

Im Bereich der protonenleitenden Membranen für die Gastrennung sind fluoritische Werkstoffe, wie das $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (LWO), aufgrund ihrer chemischen Stabilität und vergleichsweise hohen Wasserstoffpermeation vielversprechend [6-13]. Weitere geeignete Materialklassen sind, Niobate (z.B. LaNbO_4) und Pyrochlore (z.B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) [14] [15]. Bei der Verwendung eines externen Stromkreises sind perowskitische Elektrolyte attraktiv. Hierbei ist vor allem das System $\text{BaZrO}_3 - \text{BaCeO}_3$ relevant, da die Mischung beider Oxide einen guten Kompromiss zwischen Stabilität (hauptsächlich in CO_2 -haltiger Atmosphäre) und guter Protonenleitfähigkeit bietet. Zusätzlich wird Y_2O_3 beigemischt, um die Leerstellenkonzentration gezielt zu erhöhen [16-22]. Bei den Kompositwerkstoffen besteht die Möglichkeit einen reinen Protonenleiter und einen guten Elektronenleiter zu verwenden, sodass hauptsächlich Kombinationen aus dem bereits erwähnten System BaZrO_3 - BaCeO_3 (Perowskit, Protonenleiter) mit Gd-dotiertem CeO_2 (CGO, Fluorit, Elektronenleiter) verwendet werden [23].

2.2 Transport durch dichte Membranen

In Sauerstofftransportmembranen (OTMs) tritt Diffusion auf, wenn ein benachbartes Sauerstoffion in eine entsprechende Leerstelle springt. Ohne jegliche Triebkraft sind diese Sprungprozesse statistisch verteilt. Wird ein Gradient im chemischen Potenzial (O_2 -Partialdruck) angelegt, erfolgen die Sprungprozesse bevorzugt von der Hochdruck- zur Niederdruckseite, was zu einer effektiven Sauerstoffionendiffusion führt. Auf der Seite mit einem hohen Sauerstoffpartialdruck werden die Leerstellen durch Sauerstoffionen besetzt, die an der Oxidoberfläche durch Ionisation und Dissoziation von aus der Gasphase absorbiertem molekularem Sauerstoff entstehen. Auf der Seite mit niedrigem Partialdruck wird der Sauerstoff wieder in die Gasphase abgegeben. Im stationären Zustand kann die Sauerstoffdiffusion j_{O_2} durch die Wagner-Gleichung [24] beschrieben werden.

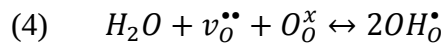
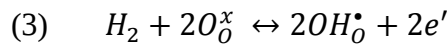
$$(1) \quad j_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2} \sigma_{\text{amb}} \frac{1}{L} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}}$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante,

$$(2) \quad \sigma_{\text{amb}} = \frac{\sigma_{\text{ionisch}} \cdot \sigma_{\text{elektronisch}}}{\sigma_{\text{ionisch}} + \sigma_{\text{elektronisch}}}$$

die ambipolare Leitfähigkeit, L die Membrandicke und p'_{O_2} und p''_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck auf der sauerstoffreichen bzw. sauerstoffarmen Seite sind.

Protonenleitende Oxide enthalten in ihrem Grundzustand normalerweise keine H^+ Ionen. Diese müssen aus der Umgebung aufgenommen und anschließend durch das Kristallgitter des Membranmaterials hindurch transportiert werden. Der Einbau von H^+ kann über die zwei folgenden Reaktionen geschehen [25]:



wobei O_O^x : Sauerstoff auf regulärem Gitterplatz, $OH_O^\bullet$: Hydroxiddefekt auf Sauerstoffgitterplatz, e' : Elektron, $v_O^{\bullet\bullet}$: Sauerstoffleerstelle bezeichnet.

Die aufgenommenen Protonen können sich über zwei verschiedene Transportmechanismen durch das Kristallgitter von Wasserstofftransportmembranen (HTM) bewegen. Beim sogenannten „Vehikel-Mechanismus“ wird der Protonentransport über die Diffusion des kompletten Hydroxiddefekts beschrieben, wobei dieser analog zur Sauerstoffionendiffusion über den Leerstellenmechanismus abläuft [26]. Beim „Grotthus-Mechanismus“ handelt es sich um ein „springen“ der Protonen im Kristallgitter von Sauerstoffion zu Sauerstoffion [25].

Der gesamte Wasserstofffluss durch eine keramische Membran ist von der Protonenkonzentration, der Beweglichkeit und der Triebkraft (H_2 -Partialdruckgradient) abhängig. Dieser Zusammenhang wird in der Transporttheorie für Wasserstofftrennmembranen nach Wagner veranschaulicht [27]:

$$(5) \quad j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2L} \int_I^{II} \sigma_{e^-} t_{H^+} d \ln p_{H_2}$$

In der Gleichung enthalten sind Prozessparameter (T : Temperatur, p_{H_2} : Wasserstoffpartialdruck), Materialparameter (σ_{e^-} : Elektronische Leitfähigkeit, t_{H^+} : Transportzahl für Protonen), ein Geometrieparameter (L : Membrandicke) und die Gaskonstante R , sowie die Faradaykonstante F .

2.3 Mikrostruktur dichter Membranen

Da die Permeationsrate einer Membran unabhängig vom Transportmechanismus immer umgekehrt proportional zur Dicke ist, sollte die Membran grundsätzlich als dünne Schicht auf einem porösen Träger ausgeführt werden [28] (siehe Abb. 2).

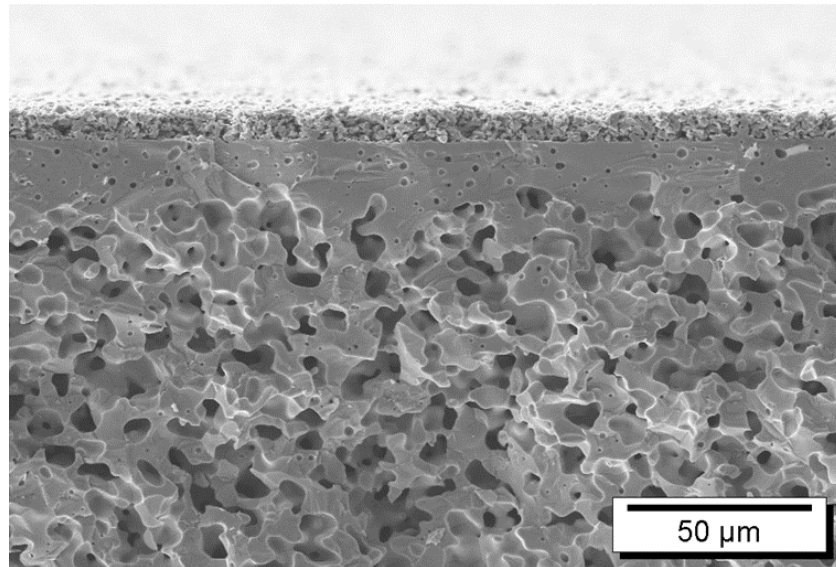


Abbildung 2 Bruchfläche einer dünnen, dichten Sauerstofftransportmembran auf einem porösen Träger mit Oberflächenaktivierung auf der Oberseite.

Typische Dicken sind wenige 10 μm [29-33]. Dicken von weniger als 10 μm wurden schon realisiert. Allerdings ist die Leistungssteigerung sehr gering [34] und das Risiko von Leckagen stark erhöht. Grund für die geringe Leistungssteigerung ist der poröse Träger, da bei sehr hohen Permeationsraten die Gasdiffusion durch das Porennetzwerk limitierend wirkt [35, 36].

Um den Gastransport durch den porösen Träger zu verbessern muss man die Mikrostruktur, d.h. die Anzahl, Größe und Länge der Transportwege gezielt verändern. Die Anzahl der Transportwege lässt sich bei gleichen Porengrößen durch eine Erhöhung des Porenanteils (Porosität) erreichen. Dies geht jedoch in der Regel zu Lasten der mechanischen Stabilität. Dabei ist der für die mechanische Stabilität tolerierbare Porenanteil abhängig von den mechanischen Eigenschaften des Trägermaterials [37-40]. Transportwege können durch die Erhöhung der Porenöffnungsradien vergrößert werden, so dass Gasdiffusion und nicht Knudsen-Diffusion den dominierenden Transportmechanismus darstellt. Hierzu sind Porenöffnungsradien von mehr als 20 μm notwendig [36]. Die Länge der Transportpfade lässt sich über die Tortuosität, also das Verhältnis von Weglänge zu Trägerdicke, ausdrücken. Diese kann minimal den Wert 1 annehmen, wobei die Weglänge dann der Trägerdicke entspricht. In der Regel nimmt die Tortuosität mit zunehmender Porosität ab. Um Form und Tortuosität der Porenkanäle zu variieren, kommen unterschiedliche Herstellungstechnologien in Frage. So können durch Gefriergießen oder das phaseninverse Gießen gerade Kanäle definierter Durchmesser erzeugt werden.

Kann die Leistungslimitierung durch eine optimale Gestaltung der Trägermikrostruktur überwunden werden, so läuft sie jedoch gegen einen Grenzwert. Hier werden die Ein- und

Ausbaureaktionen der Ionen an der Membranoberfläche zunehmend geschwindigkeitsbestimmend, da diese zunehmend langsamer ablaufen als der Ionentransport durch die Membran, bzw. der Gastransport durch den Träger. Zur Beschleunigung der Ein- und Ausbaureaktionen kann die Reaktivität der Oberflächen durch Katalysatoren erhöht oder die Oberfläche geometrisch, über eine poröse Schicht erhöht werden. Die aktive Oberfläche muss dabei so groß wie möglich werden, bei gleichzeitig geringen Schichtdicken um Limitierungen durch Gasdiffusionsprozesse zu vermeiden [41-43].

2.4 Herstellung dichter Membranen

Der gesamte Permeationsprozess muss sorgfältig untersucht werden, um die optimale Membranarchitektur und die entsprechenden Herstellungsverfahren zu identifizieren. Neben diesen mikrostrukturellen Aspekten bestimmt das Membranmoduldesign externe mechanische Belastungen, die wiederum die erforderliche Mikrostruktur und damit die Herstellungsmethoden beeinflussen.

Unterschiedliche Ansätze für Membranmodule basieren auf unterschiedlichen Membrangeometrien, d.h. Rohr-, Planar-, Hohlfasern und Wabenstrukturen. Es zeigt sich, dass jedes Konzept spezifische Vor- und Nachteile hat, so dass jeder Einzelfall separat nach Anwendungsanforderungen und verfügbarer Technologie beurteilt werden muss [44].

Planare Membranstrukturen können durch mehrachsiges Pressen, Extrudieren oder Foliengießen hergestellt werden. Derzeit konzentriert sich die Entwicklung auf letzteres, da das Pressen deutliche Nachteile für die Massenproduktion hat und bei der Extrusion die Querabmessungen der Bauteile begrenzt sind. Im Gegensatz dazu bietet der Folienguss eine hohe Flexibilität in Bezug auf Größe und Konfektionierung von flachen Keramikbauteilen sowie in der Massenproduktion, wie die Herstellung von Keramikbauteilen in der Elektronik zeigt [45]. Den verwendeten Schlickern können porenbildende Mittel wie Graphit oder Stärke zugesetzt werden, um die gewünschte Porosität einzustellen [46]. Die Grünfolien können einfach und zuverlässig konfektioniert werden. Darüber hinaus kann durch Laminieren oder sequentielles Foliengießen [28, 46] verschiedener Schichten ein mehrschichtiges Bauteil mit anschließendem Co-Sintern gebildet werden. Um die Anzahl der zu laminierenden Folien zu reduzieren, wurde der sequentielle Folienguss entwickelt [46]. In diesem Fall wird zunächst die dünne Membranschicht gegossen. Nach der Trocknung wird ein ähnlicher Schlicker mit einer bestimmten Menge an Porenbildnern darüber gegossen. Da das gleiche Lösungsmittel verwendet wird, lösen sich die Additive in der Membranschicht teilweise wieder auf, so dass

die Folien verklebt werden. Bei einem planaren Modul ist das Manifolding der verschiedenen Gasströme, d.h. Zufuhr, Retentat, Sweep und Permeat, eine große Herausforderung. Die Einbindung der planaren Membrankomponenten in ein Modul erfolgt über Metall- oder Glas-Lote oder Dichtungen zwischen Membranschicht und metallischem Gehäuse [47, 48]. Hierzu können, analog zur planaren Festoxidbrennstoffzelle, Membrankomponenten in Metallrahmen eingelegt und diese wiederum gestapelt werden um hohe Packungsdichten zu erreichen [49, 50].

Die meisten Membranen sind Rohrmembranen, die in jeder Größe bis hinunter zu Hohlfasern hergestellt und zu Membranbündeln zusammengefasst werden können. Rohrförmige Membranen werden meist mittels Extrusion hergestellt. Eine große Herausforderung bei einem Rohrmembranmodul ist die gasdichte Verbindung jedes einzelnen Rohres mit dem Metallgehäuse. Häufig wird dies durch Abkühlen der metallischen Grundplatte des Moduls auf Temperaturen unter 200 °C gelöst, wodurch einfache Dichtungstechniken wie Quetschen oder Kleben ermöglicht werden. Solche Prozesse führen allerdings zu einem signifikanten Verlust der aktiven Membranfläche, da ein ausreichender Sauerstofffluss durch die Membran erst ab 600-700 °C erreicht werden kann.

Die Reduzierung des Membrandurchmessers zur Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses führte zur Entwicklung von keramischen Kapillaren, die oft als Hohlfasern bezeichnet werden. Diese werden bis zu einem gewissen Minimaldurchmesser extrudiert oder mit der für Polymerfasern entwickelte Phaseninversionsmethode gesponnen [51]. Die Kapillaren verursachen bei kleinen Innendurchmessern einen starken Druckabfall entlang der Längsachse. Daher muss je nach Anwendungsbedingungen die Kapillarlänge begrenzt werden, was wiederum zu einer großen Anzahl von Kapillaren in einem Modul führt, die jeweils einzeln abgedichtet werden müssen, was nach wie vor eine große Herausforderung darstellt.

Schulz et al. [52] haben sieben Kapillaren in einem Rohr desselben Materials durch eine vollkeramische Hochtemperaturdichtung gebündelt. Diese Strategie reduziert die Anzahl der kritischen Keramik-Metallverbindungen sowie den Einsatz eines zusätzlichen Fügmaterials wie Glaslote. Auch Mehrkanalrohre oder Wabenkörper wurden mittels Extrusion entwickelt. Die zuverlässige Herstellung und Reproduzierbarkeit der Anschlüsse zur gleichmäßigen Verteilung der Gase auf die einzelnen Kanäle stellt allerdings eine weitere große Herausforderung dar.

2.5 Aktuelle Forschungsthemen

Aufgrund der Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten und verschiedenen Umgebungsbedingungen besteht ein hoher Bedarf an Materialien, die auf die spezifischen Anforderungen angepasst sind. Hierzu können einerseits bestehende Hochflussmaterialien durch Dotierung stabilisiert werden [53-58], andererseits kann die Performance chemisch sehr stabiler Materialien durch Dotierung verbessert werden [3, 59-63]. Hauptgegenstand momentaner Materialentwicklung sind jedoch die Komposite aufgrund der großen Auswahl an Materialkombinationen und die Möglichkeit über das Maßschneiden der Mikrostruktur die Leistung und Stabilität der Membran gezielt zu steuern.

Um die Leistung von Membranen weiter zu steigern werden basierend auf Transportmodellierungen neuartige Mikrostrukturen untersucht, die einen effizienteren Gastransport durch den Träger erlauben. Durch die Transportmodellierung können Flaschenhälse im Membranaufbau frühzeitig erkannt werden. Die Ergebnisse können daher schon bei der Auswahl der Fertigungstechnologien einfließen und den Bedarf an neuartigen Fertigungstechnologien begründen. So werden z.B. für die Herstellung besonders gerader Kanalstrukturen und definierter Porenöffnungsdurchmesser seit Neuestem Gefriergießen [36, 64] oder das phaseninverse Foliengießen untersucht und eingesetzt [65-67]. Beide Verfahren eignen sich dazu, sowohl planare als auch tubulare Träger, bzw. Kapillare herzustellen.

Aufgrund der Vielzahl von potentiellen Membrananwendungen, werden zunehmend Membranprototypen mit maßgeschneiderten Mikrostrukturen und Materialien benötigt. Zur Prototypenherstellung eignen sich Verfahren, die flexibel in der Formgestaltung und Materialverwendung sind. Ideal sind hier die additiven, bzw. subtraktiven Fertigungsverfahren. Zurzeit werden Verfahren, wie Binder jetting oder Photopolymerisation ergänzend zur Material- und Mikrostrukturentwicklung vorangetrieben um Iterationsschleifen in der Entwicklung verkürzen zu können [68].

Obwohl auf EU-Ebene erste Membranmodule zur Bereitstellung von reinem Sauerstoff und Wasserstoff im Pilotmaßstab entwickelt wurden („HETMOC“ [69], „GREEN-CC“ [70, 71] oder „ELECTRA“ [72]) und erste Anlagen im industriellen Maßstab durch die US-amerikanischen Unternehmen Praxair und Air Products [73] aufgebaut wurden, besteht weiterhin enormer Entwicklungsbedarf. Neben dem Moduldesign und Modulaufbau stellt die Hochtemperaturfügung der dünnen, geträgerten Membranen in einen Reaktor eine bisher nicht vollständig gelöste Herausforderung dar. Hierbei sind Fragestellungen hinsichtlich der chemischen Kompatibilität zwischen Membranwerkstoff und Metall, des

Wärmeausdehnungsverhaltens und der mechanischen Stabilität an der Fugestelle Gegenstand der aktuellen Forschung.

3 Poröse Membranen

Poröse keramische Membranen bestehen aus einem starken robusten porösen Träger, auf dem eine oder mehrere keramische poröse Schichten aufgebracht werden. Diese Membrane werden derzeit weltweit in der Mikrofiltration (MF) eingesetzt, um Kolloidpartikel oder gelöste Stoffe von einem Lösungsmittel (Wasser, organisch) zu trennen [74-75]. Immer häufiger werden aber auch sehr feinporige mikroporöse Membranen in Betracht gezogen, beispielsweise für die Nanofiltration (NF), für die Gastrennung (GS) und für die Trennung von Flüssigkeiten (Pervaporation/Dampftrennung) (siehe Abb. 1). Diese mikroporösen Membranen sind aus einer Kombination von makro-, meso- und mikroporösen Schichten aufgebaut; die erstgenannten dienen dabei nur als Zwischenschichten, während der feinste mikroporöse Deckschicht in der Lage ist flüssiges Wasser, Wasserdampf oder kleinere Gasmoleküle wie beispielsweise He, H₂ oder CO₂ selektiv durchzulassen, und damit aus einer flüssigen oder gasförmigen Mischung abzutrennen. Die Porengröße (d_p) der Membranbeschichtung wird in der Regel nach der IUPAC-Definition wie folgt klassifiziert: makroporös ($d_p > 50 \text{ nm}$), mesoporös ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) und mikroporös ($d_p < 2 \text{ nm}$).

3.1 Materialien, Mikrostruktur

In der Praxis weist eine mikroporöse Membranvorrichtung einen makroporösen Träger, wenigstens eine darauf angeordnete mesoporöse Zwischenschicht und wenigstens eine auf der Zwischenschicht angeordnete mikroporöse Deckschicht auf. Ein exemplarischer Aufbau wird in Abbildung 3 gezeigt.

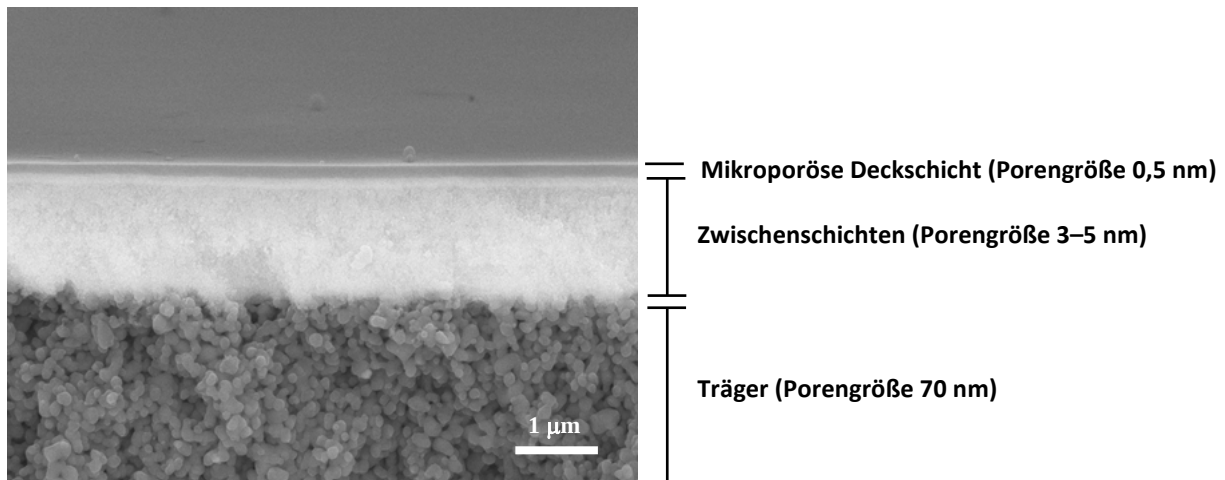


Abbildung 3 Bruchfläche einer mehrschichtigen mikroporösen Membranvorrichtung.

Die Trägermaterialien sind oft extrudierte rohrförmige poröse Strukturen, welche als Monokanal- oder Vielkanalelement ausgestaltet sind. Als Material kommen hierbei verschiedene Werkstoffe zum Einsatz, wobei vor allem α - Al_2O_3 häufig verwendet wird. Ferner werden regelmäßig TiO_2 , ZrO_2 , SiC , und Kombinationen aus diesen Materialien verwendet. Weiterhin sind auch Membrane beschrieben worden, wobei ein poröser metallischer Träger eingesetzt wird [76]. Um einen möglichst hohen Durchfluss durch die Membranvorrichtung zu realisieren, besitzt der Träger generell eine mehrlagige gradierte Struktur. Die mittlere Porengröße der eigentlichen Trägerstruktur liegt dabei üblicherweise im Bereich > 1 bis $20\ \mu\text{m}$. Mittels Suspensionsverfahren werden darauf einige makroporöse Schichten mit jeweils feineren Porengrößen beschichtet, so dass am Ende die Porengröße im Bereich von etwa 50 bis 200 nm liegt. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass neben rohrförmigen auch andere Geometrien Anwendung finden, wie z.B. plattenförmige und wabenförmige Strukturen. Ferner werden für Forschungszwecke, wo der Transportwiderstand des Trägers eine untergeordnete Rolle spielt, häufig einfache monolagige Keramikscheiben mit Porengrößen von etwa 50 bis 100 nm eingesetzt.

Bei den mesoporösen Membranbeschichtungen kommen normalerweise die gleichen Werkstoffe zum Einsatz, wobei Al_2O_3 hier als γ - Al_2O_3 eingesetzt wird. Das letztgenannte Material war seit langem in der Membranwelt besonders beliebt, da es sich relativ leicht mit den gewünschten Eigenschaften (homogene Oberfläche, kleine Porengröße von $\sim 3\ \text{nm}$, enge Porengrößenverteilung) als Dünnschicht abscheiden lässt. Die γ - Al_2O_3 basierten Membranen sind jedoch für viele praktische Anwendungen nicht interessant, da das Material nur eine

begrenzte chemische und hydrothermale Stabilität aufweist. Die anderen derzeit auf dem Markt vorhandenen Membranen (z.B. TiO_2 , ZrO_2) besitzen eine viel bessere chemische Stabilität; diese sind jedoch nicht beständig gegen hohe Temperaturen und Wasserdampf (hydrothermale Bedingungen) und daher nur begrenzt einsetzbar in z.B. der Gas- oder Wasserdampfabtrennung. Daher liegt der Fokus in unserer Arbeit bereits mehrere Jahre auf thermisch stabilisierten Materialien. Spezifische Beispiele sind stabilisierte ZrO_2 (8% Y_2O_3) und CeO_2 (10% Gd_2O_3) Membranen [77]. Es hat sich gezeigt, dass diese Temperaturen bis zu 750 °C und hydrothermale Bedingungen (15 bar, 300°C) unbeschadet überstehen. Darüber hinaus wurde eine chemische Stabilität im pH Bereich von 1 bis 14 wahrgenommen, während die Porengröße im Bereich von 3 bis 5 nm liegt.

Um eine Trennwirkung in den oben genannten Prozessen zu bewirken werden die mesoporösen Membranschichten weiter modifiziert mit einer oder mehreren mikroporösen Schichten. Die so erhaltene abgestufte Membran wird im allgemeinen als mikroporöse Membran bezeichnet. Die mikroporösen Deckschichten können dabei sowohl kristallin als auch amorph sein. Zu den meist verwendeten Werkstoffen gehören: (a) amorphes SiO_2 und mit Metallen dotiertes SiO_2 [78-79]; (b) das so genannte hybrid- SiO_2 (enthält neben SiO_2 auch Kohlenstoffatome) [80-81]; (c) SiO_2 -freie Oxidkeramiken (z.B. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$) [82-83]; (d) Nichtoxidkeramiken (z.B. Kohlenstoff, Siliziumkarbid) [84-85]; (e) kristalline Zeolithe [86-87].

Die Entwicklung der SiO_2 -basierten Membranen liegt bereits mehrere Jahrzehnte zurück. Diese weisen in der Regel eine mikroporöse SiO_2 -Deckschicht mit einer Porengröße $< 0,5$ nm auf, die auf einem mit mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Träger aufgebracht wird. Seit ihrem Erscheinen haben diese Membranen großes Interesse hervorgerufen, da sie sowohl für die Wasserdampf- als auch für die Gastrennung ausreichend gute Trenneigenschaften aufweisen. In der Praxis ist der Einsatz durch die Empfindlichkeit des Materials gegenüber Wasser jedoch bis auf trockene Anwendungen begrenzt. Die seit etwa 10 Jahren bekannten kohlenstoffhaltigen hybrid- SiO_2 Membranen (Markenname Hybsi©) besitzen eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Wasser; sie wurden jedoch bisher nur auf mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Trägern aufgebracht, so dass am Ende die komplette Membranvorrichtung nicht die gewünschte Stabilität aufweist. Weiterhin ist wegen der Anwesenheit von pyrolysierbaren Kohlenstoffgruppen die thermische Stabilität bis maximal 300°C limitiert. Solche Membranen sind auch nicht in der Lage, die kleinsten Gasmoleküle (He , H_2) von anderen Gasmolekülen (z.B. CO_2 , N_2 , CH_4) mittels eines Molekularsiebprozesses zu trennen, da die Porengröße 0,5 nm überschreitet. Die Zeolith-Membranen sind besonders gut geeignet für den Einsatz in der

Pervaporation und in der Dampftrennung, da sie eine extrem enge Porengrößenverteilung um ca. 0,4 bis 0,5 nm besitzen. Die aktuell auf dem Markt verfügbare Zeolith A Membran weist jedoch den Nachteil auf, dass sie nur begrenzt widerstandsfähig gegenüber säure und alkalischen Lösungen ist. Ferner bieten die Zeolith-Membranen in der Regel keine sehr hohen Gastrennwerte, was oft auf eine hohe Konzentration von durchgängigen Mesodefekten zurückgeführt wird.

In letzter Zeit haben Graphen, eine 2-dimensionale, einlagige Kohlenstofflage aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, und Graphenoxid, die oxidierte Form von Graphen, enorme Beachtung als mögliches Membranmaterial erfahren. Beide Materialien können dabei als eine extrem dünne Membranschicht betrachtet werden, die nur eine Atomlage dick ist. Im Prinzip sind Graphen- und Graphenoxidschichten allerdings sowohl für Flüssigkeiten als auch für Gase, einschließlich des kleinsten Gasmoleküls Helium, nicht permeabel [88]. Um zu einer permeablen Trennmembran zu gelangen werden solche Schichten mit kleinen Durchbrüchen durch beispielweise Ätzprozesse versehen. Alternativ werden Graphen- oder Graphenoxidlagen gestapelt, um zu sogenanntem weniglagigem Graphen oder Graphenoxid zu gelangen. Solche Schichten haben eine mit Graphit vergleichbare gelagerte Struktur. Sofern die Lagen kompakt und dicht gestapelt werden, bilden sich laterale Nanokanäle aus, die von kleinen Molekülen, wie beispielsweise He, H_2 , oder Wasser passiert werden können, für größere Moleküle jedoch undurchdringlich sind [89].

3.2 Herstellung poröser Membranen

Um eine möglichst hohe Transportrate zu erreichen, werden bei der Herstellung feinporöser Membranen Schichten angestrebt, die so dünn wie möglich sind. In der Praxis liegen die Dicken von mesoporösen Membranen üblicherweise im Bereich von 1 bis 5 μm (Abhängig vom Membranmaterial und Herstellungsprozess), während die Dicke von mikroporösen Membranen typischerweise kleiner als 200 nm bis sogar kleiner als 50 nm ist. Gleichzeitig müssen bei der Herstellung Schichtfehler wie Pinnholes und Risse vermieden werden, da sie die Trenneigenschaften der Membran stark beeinflussen. Diese technischen Anforderungen können z.B. realisiert werden, wenn man auf Sol-Gel-Verfahren zurückgreift und die Fertigungsprozesse unter Reinraumbedingungen durchführt.

Der überwiegende Teil der mesoporösen Membranschichten wird mittels eines kolloidalen Sol-Gel-Verfahrens hergestellt. Generell wird dabei ein Metall-Alkoxide (z.B. Al-Butoxide, Zr-Proxide) durch Zugabe von Wasser hydrolysiert [90]. Es bildet sich hierbei ein Schlicker von koagelierten Nanopartikeln, die durch den Zusatz von sogenannten Peptisatoren (Ionen mit

starker elektrischer Ladung) in einem kolloidalen wässrigen System (Sol) umgesetzt werden. Das Sol wird danach mit entsprechenden Zusatzstoffen wie z.B. Bindern versetzt, und dann mittels eines Dünnschichtverfahrens auf einen makroporösen Träger appliziert. Generell eignen sich hierfür verschiedene Beschichtungstechniken, z.B. die Tauchbeschichtung (Dip-Coating), die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating), die Sprühbeschichtung (Spray-coating) und Titnenstrahlrucken (Ink-jet printing), wobei die drei letztgenannten Methoden bei der Innenbeschichtung von röhrenförmigen Geometrien entfallen. Nach dem Beschichtungsvorgang erfolgt eine Trocknung bei Temperaturen bis 100 °C und der gebildete Gelfilm muss bei Temperaturen über 400 °C thermisch behandelt werden, um alle organischen Bestandteile zu pyrolysieren. Für die Kommerzialisierung und Großserienproduktion ist es dabei interessant, dass das Membranherstellungsverfahren schnelle Methoden beinhaltet. In diesem Zusammenhang haben wir das sogenannte Rapid Thermal Processing (RTP) implementiert und konnten auf diesem Wege die thermische Behandlungszeit von 2 Tagen bis auf weniger als 1 Stunde reduzieren [76].

Die Verfahren zur Abscheidung mikroporöser Membranschichten lassen sich in Gasphasen- und nasschemische Abscheidungsverfahren unterteilen. Die Gasphasenmethoden (z.B. Chemical Vapour Deposition (CVD)) führen in der Regel zu sehr dichten Strukturen und wurden bisher nur für die Herstellung von Gastrennmembrane im Labormaßstab angewendet, beispielsweise bei der Synthese von quasi-dichten amorphen SiO₂ Schichten für die H₂-Trennung [91]. Aus ökonomischer und praktischer Sicht ist die Tauchbeschichtung auch hier viel interessanter. Erfahrungsgemäß wurde allerdings festgestellt, dass das oben genannte kolloidale Verfahren nicht praktikabel ist für die Synthese von Schichten mit Poren kleiner als 2 nm. Als alternative wird hier meistens auf ein so genanntes Polymer-Sol-Verfahren zurückgegriffen. Dabei werden teilweise hydrolysierte Metall-Alkoxide-Präkursormoleküle in einer alkoholischen Lösung unter Wasserabspaltung miteinander kondensiert, bis sich Oligomere bilden, die sich beim Beschichtungsvorgang vernetzen [92]. Mit diesem Verfahren werden derzeit mikroporöse Membranschichten auf Basis von amorphem SiO₂, hybrid-SiO₂ und TiO₂ hergestellt, sowohl im Labormaßstab als Großtechnisch. Auf der anderen Seite wird im Bereich der Zeolith-Membransynthese die hydrothermale Synthese in der Regel verwendet, wobei Zeolithstrukturen in Anwesenheit eines Templates unter hydrothermalen Bedingungen gebildet werden. Die Membranabscheidetechniken unterteilen sich in die in situ hydrothermale Synthese und die kolloidale Abscheidung, gefolgt von sekundärem Wachstum. Bei der letzten Methode wird eine kolloidale Zeolith-Suspension von Impfkristallen auf einer

Trägeroberfläche tauchbeschichtet. Die Samenschicht wird dann unter hydrothermalen Bedingungen zu einem kontinuierlichen Zeolithfilm aufgewachsen.

Generell kann man sagen, dass derzeit Membranen mit Porengrößen bis etwa 1 nm großtechnisch machbar sind. Exemplarisch wird hier an die Arbeit von Petra Puhlfürß et al. am IKTS Fraunhofer Hermsdorf verwiesen, der es gelang solche Membranen auf Basis von TiO_2 zu fertigen [83]. Diese Membranen werden aktuell von der Firma Inopor GmbH im industriellen Maßstab vertrieben. Andere Großtechnische kommerzielle Hersteller von porösen keramischen Membranen sind beispielweise Atech Innovations GmbH, Tami GmbH, Pall, GEA, Nanostone, Kerafol, Liqtech und Alsys, die hauptsächlich Membranen für die Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) vertreiben. Wie bereits erwähnt, konnten im Labormaßstab auch Membranen mit Porendurchmessern < 1 nm für die Gastrennung und die Pervaporation realisiert werden. Eine wesentliche Herausforderung wird in der Zukunft darauf liegen, diese Membranen großtechnisch und mit der erforderlichen chemischen, thermischen und hydrothermalen Beständigkeit herzustellen. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass zum Beispiel im Bereich der Zeolith-Membranen bereits erste großtechnische Pervaporations/Dampftrennung-Anwendungen realisiert wurden [93].

4 Literatur

- [1] W. Deibert, M. E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, and W. A. Meulenber, "Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications," *Journal of Membrane Science*, vol. 543, pp. 79-97, 2017.
- [2] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, *et al.*, "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, pp. 13-41, 2008.
- [3] F. Schulze-Küppers, S. F. P. t. Donkelaar, S. Baumann, P. Prigorodov, Y. J. Sohn, H. J. M. Bouwmeester, *et al.*, "Structural and functional properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ ($0 \leq x \leq 1$) for the use as oxygen transport membrane," *Separation and Purification Technology*, vol. 147, pp. 414–421, 2015.
- [4] Y. Liu, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, D. N. Mueller, and O. Guillon, "Co and Fe co-doping influence on functional properties of SrTiO_3 for use as oxygen transport membranes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 5058–5066, 2018.
- [5] M. Ramasamy, S. Baumann, J. Palisaitis, F. Schulze-Küppers, M. Balaguer, D. Kim, *et al.*, "Influence of Microstructure and Surface Activation of Dual-Phase Membrane $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – FeCo_2O_4 on Oxygen Permeation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 349-355, Jan 2016.

- [6] J. Seeger, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, D. Sebold, D. Stover, T. Scherb, *et al.*, "Synthesis and characterization of nonsubstituted and substituted proton-conducting $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-y}$," *Inorg Chem*, vol. 52, pp. 10375-86, Sep 16 2013.
- [7] A. Magrasó and R. Haugrud, "Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$. A review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 12630-12641, 2014.
- [8] M. E. Ivanova, J. Seeger, J. M. Serra, C. Solís, W. A. Meulenberg, W. Fischer, *et al.*, "Influence of $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ Phase on the Properties and Integrity of $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ -Based Membranes.pdf," *Chemistry and Materials Research*, vol. 2, pp. 56-81, 2012.
- [9] S. Escolástico, C. Solís, T. Scherb, G. Schumacher, and J. M. Serra, "Hydrogen separation in $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 444, pp. 276-284, 2013.
- [10] D. van Holt, E. Forster, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, M. Müller, S. Baumann, *et al.*, "Ceramic materials for H_2 transport membranes applicable for gas separation under coal-gasification-related conditions," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 2381-2389, 2014.
- [11] E. Vøllestad, C. K. Vigen, A. Magrasó, and R. Haugrud, "Hydrogen permeation characteristics of $\text{La}_{27}\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{3.5}\text{O}_{55.5}$," *Journal of Membrane Science*, vol. 461, pp. 81-88, 2014.
- [12] S. Escolastico, J. Seeger, S. Roitsch, M. Ivanova, W. A. Meulenberg, and J. M. Serra, "Enhanced H_2 separation through mixed proton-electron conducting membranes based on $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$," *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1523-32, Aug 2013.
- [13] A. Fantin, T. Scherb, J. Seeger, G. Schumacher, U. Gerhards, M. E. Ivanova, *et al.*, "Relation between composition and vacant oxygen sites in the mixed ionic electronic conductors $\text{La}_{5.4}\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mo, Re}$; $0 \leq y \leq 0.2$) and their mother compound $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.8$)," *Solid State Ionics*, vol. 306, pp. 104-111, Aug 2017.
- [14] R. Haugrud and T. Norby, "Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates," *Nature Materials*, vol. 5, pp. 193-196, 2006.
- [15] T. Shimura, M. Komori, and H. Iwahara, "Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 685-689, 1996.
- [16] T. Norby, "Solid-state protonic conductors principles, properties, progress and prospects," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 1-11, 1999.
- [17] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, "Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, vol. 3-4, pp. 359-363, 1981.
- [18] K. D. Kreuer, "Proton-Conducting oxides," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, pp. 333-359, 2003.
- [19] K.-D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 285-302, 1999.
- [20] H. G. Bohn and T. Schober, "Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 768-772, 2000.
- [21] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO_3 ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135/2, pp. 529-533, 1988.
- [22] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, and W. G. Coors, "Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 degrees C," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 7954-7961, May 2012.

- [23] E. Rebollo, C. Mortalo, S. Escolastico, S. Boldrini, S. Barison, J. M. Serra, *et al.*, "Exceptional hydrogen permeation of all-ceramic composite robust membranes based on BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} and Y- or Gd-doped ceria," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 3675-3686, 2015.
- [24] S. Baumann, W. A. Meulenber, and H. P. Buchkremer, "Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 1251-1261, 2013.
- [25] T. Norby and R. Haugrud, "Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation," in *Nonporous Inorganic Membranes*, A. F. Sammells and M. V. Mundscha, Eds., ed Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [26] K.-D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 610-641, 1996.
- [27] M. L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande, and R. Bredesen, "Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors," vol. 13, pp. 401-458, 2008.
- [28] S. Baumann, J. M. Serra, M. P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, and W. A. Meulenber, "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*, vol. 377, pp. 198-205, 2011.
- [29] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, F. Tietz, H. J. M. Bouwmeester, and W. A. Meulenber, "Towards the fabrication of La_{0.98-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite-type oxygen transport membranes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3741-3748, Dec 2014.
- [30] P. Niehoff, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, R. S. Bradley, I. Shapiro, W. A. Meulenber, *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*, vol. 121, pp. 60-67, 2014.
- [31] J. M. Serra, J. Garcia-Fayos, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, and W. A. Meulenber, "Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (-) (delta) membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 447, pp. 297-305, Nov 15 2013.
- [32] W. Deibert, M. E. Ivanova, W. A. Meulenber, R. Vaßen, and O. Guillon, "Preparation and sintering behaviour of La_{5.4}WO_{12-δ} asymmetric membranes with optimised microstructure for hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 492, pp. 439-451, 2015.
- [33] W. Deibert, F. Schulze-Küppers, E. Forster, M. E. Ivanova, M. Müller, and W. A. Meulenber, "Stability and sintering of MgO as a substrate material for Lanthanum Tungstate membranes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 671-677, 2017.
- [34] S. Baumann, P. Niehoff, F. Schulze-Küppers, M. Ramasamy, W. A. Meulenber, and O. Guillon, "The Role of Solid-Gas Electrochemical Interfaces for Mixed Ionic Electronic Conducting Oxygen Transport Membranes," *ECS Transactions*, pp. 21-33, 2015.
- [35] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenber, D. Stöver, and H. P. Buchkremer, "Manufacturing and performance of advanced supported Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) oxygen transport membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 433, pp. 121-125, 2013.
- [36] F. Schulze-Küppers, U. V. Unije, H. Blank, M. Balaguer, S. Baumann, R. Mücke, *et al.*, "Comparison of freeze-dried and tape-cast support microstructure on high-flux oxygen transport membrane performance," *Journal of Membrane Science*, vol. 564, pp. 218-226, Oct 15 2018.

- [37] M. Lipinska-Chwalek, F. Schulze-Küppers, and J. Malzbender, "Mechanical properties of pure and doped cerium oxide," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 1539-1547, May 2015.
- [38] R. O. Silva, J. Malzbender, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, M. Krüger, and O. Guillon, "Creep behaviour of dense and porous $\text{SrTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ for oxygen transport membranes and substrates," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 5067-5073, 2018.
- [39] Y. Zou, F. Schulze-Küppers, M. Balaguer, J. Malzbender, and M. Krüger, "Creep behavior of porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ substrate material for oxygen separation application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 1702-1710, 2018.
- [40] M. Lipinska-Chwalek, G. Pecanac, and J. Malzbender, "Creep behaviour of membrane and substrate materials for oxygen separation units," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 1841-1848, 2013.
- [41] M. C. Steil, J. Fouletier, and P.-M. Geffroy, "Surface exchange polarization vs. gas concentration polarization in permeation through mixed ionic-electronic membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 541, pp. 457-464, 2017.
- [42] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, N. Richet, and T. Chartier, "Impact of microstructure on oxygen semi-permeation performance of perovskite membranes: Understanding of oxygen transport mechanisms," *Journal of Power Sources*, vol. 324, pp. 774-779, 2016.
- [43] B. A. v. Hassel, "Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 253-260, 2004.
- [44] J. F. Vente, W. G. Haije, R. Ijpelaan, and F. T. Rusting, "On the full-scale module design of an air separation unit using mixed ionic electronic conducting membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 278, pp. 66-71, Jul 5 2006.
- [45] R. E. Misler and E. R. Twiname, *Tape Casting Theory and Practice*: The American Ceramic Society, 2000.
- [46] W. Schafbauer, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenbergh, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, *et al.*, "Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues," *Materials Science Forum*, vol. 706-709, pp. 1035-1040, 2012.
- [47] R. Kiebach, K. Engelbrecht, K. Kwok, S. Molin, M. Søgaaard, P. Niehoff, *et al.*, "Joining of ceramic $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ membranes for oxygen production to high temperature alloys," *Journal of Membrane Science*, vol. 506, pp. 11-21, 2016.
- [48] P. I. Dahl, M. L. Fontaine, F. Ahouanto, C. Denonville, O. Paulsen, Y. Larring, *et al.*, "Fabrication, sealing and high pressure testing of tubular $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ membranes for air separation," *6th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage*, vol. 23, pp. 187-196, 2012.
- [49] L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. B. d. Haart, H. Nabielek, *et al.*, "Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich," *Fuel Cells*, pp. 204-210, 2007.
- [50] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L. G. J. d. Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, *et al.*, "SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, pp. F1199-F1205, 2015.
- [51] C. Buysse, A. Kovalevsky, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, S. Mullens, J. Luyten, *et al.*, "Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air," *Journal of Membrane Science*, vol. 372, pp. 239-248, Apr 15 2011.

- [52] M. Schulz, U. Pippardt, L. Kiesel, K. Ritter, and R. Kriegel, "Oxygen permeation of various archetypes of oxygen membranes based on BSCF," *AIChE Journal*, vol. 58, pp. 3195–202, 2012.
- [53] O. Ravkina, T. Klande, and A. Feldhoff, "Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 201, pp. 101–106, 2013.
- [54] S. M. Fang, C.-Y. Yoo, and H. J. M. Bouwmeester, "Performance and stability of niobium-substituted $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes," *Solid State Ionics*, vol. 195, pp. 1–6, 2011.
- [55] X. Meng, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z.-F. Ma, and S. Liu, "Zirconium stabilized $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{xZrx})\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2701–2709, 2011.
- [56] J. Zhu, S. Guo, Z. Zhang, X. Jiang, Z. Liu, and W. Jin, "CO₂-tolerant mixed-conducting multi channel hollow fiber membrane for efficient oxygen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 485, pp. 79–86, 2015.
- [57] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, and J. C. D. d. Costa, "High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 94, pp. 16–22, 2012.
- [58] H. Gasparyan, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, "Oxygen permeation and stability of Mo-substituted BSCF membranes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 18265–18272, 2015.
- [59] M.-L. Fontaine, C. Denonville, Z. Li, W. Xing, J. M. Polfus, J. Kvello, *et al.*, "Fabrication and H₂ flux measurement of asymmetric $\text{La}_{0.27}\text{W}_{0.35}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{5.5-\delta}$ – $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_{3-\delta}$ membranes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 1695–1701, 2018.
- [60] S. Escolastico, C. Solis, R. Haugsrud, A. Magraso, and J. M. Serra, "On the ionic character of H₂ separation through mixed conducting $\text{Nd}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ membran," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 11392–11399, Apr 20 2017.
- [61] Y. Cao, N. Duan, L. Jian, A. Evans, R. Haugsrud, and J. Ihlefeld, "Effect of Nb Doping on Hydration and Conductivity of $\text{La}_{0.27}\text{W}_{0.35}\text{O}_{5.5-\delta}$," *Journal of the American Ceramic Society*, 2016.
- [62] Y. Chen, S. Cheng, L. Chen, Y. Wei, P. J. Ashman, and H. Wang, "Niobium and molybdenum co-doped $\text{La}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$ membrane with improved hydrogen permeability," *Journal of Membrane Science*, vol. 510, pp. 155–163, 2016.
- [63] J. M. Polfus, W. Xing, M. Riktor, M. F. Sunding, P. I. Dahl, S. M. Hanetho, *et al.*, "Enhanced O₂ Flux of $\text{CaTi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ Based Membranes by Mn Doping," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, pp. 1071–1078, 2016.
- [64] C. Gaudillere, J. Garcia-Fayos, M. Balaguer, and J. M. Serra, "Enhanced oxygen separation through robust freeze-cast bilayered dual-phase membranes," *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 2554–61, Sep 2014.
- [65] H. Huang, S. Cheng, J. Gao, C. Chen, and J. Yi, "Phase-inversion tape-casting preparation and significant performance enhancement of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ dual-phase asymmetric membrane for oxygen separation," *Materials Letters*, vol. 137, pp. 245–248, 2014.
- [66] X. Shao, D. Dong, G. Parkinson, and C.-Z. Li, "A microchanneled ceramic membrane for highly efficient oxygen separation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 9641–9644, 2013.
- [67] S. Cheng, H. Huang, S. Ovtar, S. B. Simonsen, M. Chen, W. Zhang, *et al.*, "High-Performance Microchanneled Asymmetric $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{(1.95-\delta)}$ -

- La(0.6)Sr(0.4)FeO(3-delta)-Based Membranes for Oxygen Separation," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, pp. 4548-60, Feb 2016.
- [68] Z.-X. Low, Y. T. Chua, B. M. Ray, D. Mattia, I. S. Metcalfe, and D. A. Patterson, "Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques," *Journal of Membrane Science*, vol. 523, pp. 596–613, 2017.
- [69] HETMOC. (December 12). *Highly Efficient Tubular Membranes for Oxy-Combustion*. Available: https://cordis.europa.eu/project/rcn/100474_de.html
- [70] GREEN-CC. (December 14). *Graded Membranes for Energy Efficient New Generation Carbon Capture Process*. Available: https://cordis.europa.eu/project/rcn/109591_de.html
- [71] GREEN-CC. (December 14). *New membrane technology for efficient carbon capture*. Available: https://cordis.europa.eu/result/rcn/231865_en.html
- [72] ELECTRA. (December 14). *High temperature electrolyser with novel proton ceramic tubular modules of superior efficiency, robustness, and lifetime economy*. Available: https://cordis.europa.eu/project/rcn/185722_en.html
- [73] L. L. Anderson, P. A. Armstrong, R. R. Broekhuis, M. F. Carolan, J. Chen, M. D. Hutcheon, *et al.*, "Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 331-337, May 2016.
- [74] S. Duscher, *Keramische Membranen für die Filtration von Flüssigkeiten: Eine Bestandsaufnahme. Teil 1: Membrantypen und ihre Betriebsweise, F & S Filtrieren und Separieren*, Jahrgang 27 (2013) Nr. 4, 200-205
- [75] S. Duscher, *Keramische Membranen für die Filtration von Flüssigkeiten: Eine Bestandsaufnahme. Teil 2: Stofftransport und Ausblicke, F & S Filtrieren und Separieren*, Jahrgang 27 (2013) Nr. 5, 292-295
- [76] T. Van Gestel, F. Hauler, M. Bram, W.A. Meulenbergh, H.P. Buchkremer, Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol–gel SiO₂ membranes supported on ceramic and stainless steel supports, *Sep. Purif. Technol.* 121 (2014) 9-20
- [77] T. Van Gestel, D. Sebold, Hydrothermally stable mesoporous ZrO₂ membranes prepared by a facile nanoparticle deposition process, *Separation and Purification Technology - Special edition ICIM 2018* (submitted)
- [78] R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer, A.J. Burggraaf, Permeation and separation studies on microporous sol–gel modified ceramic membranes, *Microporous Mater.* 4 (1995) 169-86
- [79] S. Battersby, T. Tasaki, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M.C. Duke, V. Rudolph, J.C. Diniz da Costa, Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 91-98
- [80] G. Xomeritakis, C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker, Tubular ceramic-supported sol–gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration, *J. Membr. Sci.* (2009) 30-36
- [81] H.L. Casticum, A. Sah, R. Kreiter, D.H.A. Blank, J.F. Vente, J.E. ten Elshof, Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links, *Chem. Commun.*, 2008, 1103-1105
- [82] R. Vacassy, C. Guizard, V. Thoraval, L. Cot, Synthesis and characterisation of microporous zirconia powders. Application in nanofiltration characteristics, *J. Membr. Sci.* 132 (1997) 109-118
- [83] P. Puhlfürß, I. Voigt, R. Weber, M. Morbé, Microporous TiO₂ membranes with a cut-off <500 Da, *J. Membr. Sci.* 174 (2000) 123-133
- [84] M.B. Rao, S. Sircar, Nanoporous carbon membrane for gas separation, *Gas Separation & Purification*, 7 (1993) 279-284

- [85] B. Elyassi, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Silicon carbide membranes for gas separation applications, *J. Membr. Sci.* 288, 290-297 (2007)
- [86] T. Bein, Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1636-1653
- [87] M. Kanezashi, J. O'Brien, Y.S. Lin, Template-free synthesis of MFI-type zeolite membranes: Permeation characteristics and thermal stability improvement of membrane structure, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 213-222
- [88] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim, Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science* 335 (2012) 442-444
- [89] T. Van Gestel, J. Barthel, New types of graphene-based membranes with molecular sieve properties for He, H₂ and H₂O, *J. Membr. Sci.* 554 (2018) 378-384
- [90] (a) A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores, Part 1. Microstructural investigations on non-supported membranes, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1077-1088. b) A.F.M. Leenaars A.J. Burggraaf, The preparation and characterisation of alumina membranes with ultrafine pores. Part 2. The formation of supported membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 105 (1985) 27-40
- [91] S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacıoğlu, R.F. Saraf, Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 45-53
- [92] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990
- [93] H. Richter, Zeolithmembranen – Stand der Entwicklung und Anwendung, *Chemie Ingenieur Technik* 2012, 84, No. 8, 1427–1428