

U. Pippardt\*, M. Bernhardt\*, J. Böer\*, L. Kiesel\*, R. Kircheisen\*, R. Kriegel\*, I. Voigt\*, M. Weyd\*

# Herstellung von dünnen mischleitenden $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ - Membranen mit hoher Sauerstoffpermeation auf porösen rohrförmigen Trägern im Cofiring | Teil 2

## KURZFASSUNG

In diesem Artikel wird über die Entwicklungsarbeiten am Fraunhofer IKTS zur Herstellung von dünnen geträgerten BSCF ( $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ )-Membranschichten zur Abtrennung von Sauerstoff aus Luft berichtet. Die auf rohrförmigen Trägern aufgebracht, asymmetrisch aufgebauten Membranen mit einer Dicke von ca. 10  $\mu\text{m}$  besitzen eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeation als vergleichbare monolithische Membranen mit 1 mm Wandstärke.

Der Nachweis der technischen Machbarkeit des Membrantrennverfahrens wurde bereits durch den Aufbau eines Demonstrators im Jahr 2009 erbracht. Dabei wurden monolithische  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ -Membranen verwendet. Mit 19 Membranrohren erzeugte

dieses Gerät im Vakuumbetrieb ca. 170  $\text{NI}$  Sauerstoff pro Stunde. Im Vergleich zu konventionellen PSA-Anlagen ist bereits mit monolithischen Membranen ein wirtschaftlicher Betrieb dezentraler Sauerstoffgeneratoren möglich. Eine deutliche Steigerung der Sauerstoff-Permeation kann bei gegebenen Betriebsbedingungen (z.B.  $O_2$ -Erzeugung im Vakuumbetrieb) und identischem Membranmaterial (BSCF) vor allem durch Minimierung der Membrandicke erreicht werden.

Im Vordergrund der Arbeiten steht die Entwicklung eines neuen Membrantrennverfahrens als Alternative zur Sauerstoffherstellung durch Druckwechseladsorptionsanlagen.

In Bild 8, links sind die REM-Aufnahmen der hergestellten Träger mit 10 Masse-% PMMA und 10 Masse-% Aktivkohle (10PM10A), in Bild 8, rechts mit 10 Masse-% PMMA und 10 Masse-% Kartoffelstärke (10PM10K) dargestellt. Bei der Verwendung von Aktivkohle als Porenbildner wurde festgestellt, dass sich die hier verwendete plättchenförmige Aktivkohle in Extrusionsrichtung (Bild 8, links, vertikal) ausgerichtet hat. Damit haben sich Poren quer zur Wirkrichtung des Permeationsflusses gebildet. Das äußert sich ebenfalls deutlich in der verringerten offenen Porosität und einem geringeren Porendurchmesser, jedoch bei annähernd gleicher Tortuosität wie die mit 20 Masse-% PMMA versetzten (2,7). Die Mikrostruktur der Probe mit dem teilweisen Ersatz des PMMA durch Kartoffelstärke (10PM10K) (Bild 8, rechts) zeigt, dass die großen Poren zu Lasten der Konnektivität der kleinen Poren geht, die nun nicht mehr so gut vernetzt sind, was sich in einem gestiegenen Tortuositätswert (3,7) niederschlägt (Tabelle 1).

Die Proben mit verringertem Anteil des Porenbildners PMMA zeigen, dass die Konnektivität bereits bei der Probe 15PM (s. Bild 9, links) abnimmt, was sich im Tortuositätswert 4,0 widerspiegelt. Die REM-Aufnahme der Probe 10PM (Bild 9, rechts) zeigt die Bruchfläche einer teilweise stark versinterter Mikrostruktur. Das wird auch deutlich in der sehr geringen Porosität und Porengröße.

Im Vergleich ist in Bild 10 eine Gefügeaufnahme einer mit 20 Masse-% PMMA porosierten Probe dargestellt. Wie in der Aufnahme zu erkennen ist, sind die Stellen, an denen die größeren Poren miteinander verbunden sind, sind auch hier teilweise sehr eng.

Um optimale Bedingungen für den Abtransport des Sauerstoffs in asymmetrischen Membranen durch den porösen Träger zu erreichen, wurden

die Supporte 20PM mit der höchsten offenen Porosität (39,5 %) und der geringsten Tortuosität (2,5) verwendet. Die Tortuosität der Probe 10PM hatte sich aufgrund der geringen Porosität und Porengröße nicht bewerten lassen.

### 3.2 Schwindungscharakteristik mittels Dilatometermessungen

Die Schwindungsmessungen wurden mit einem Dilatometer der Firma SETARAM (TMA 92-16.18) in Normalatmosphäre durchgeführt. In Bild 11 ist zu erkennen, dass die Sinterschwindung des mit dem 20 Masse-% PMMA hergestellten Trägers der Sinterschwindung der Tablette annähernd gleicht, während die Schwindung des mit Kartoffelstärke und mit PMMA versetzten Trägers deutlich höher ist. Die Anomalie im Kurvenverlauf bei ca. 300 °C des mit 20 Masse-% PMMA versetzten Trägers ist auf den schmalen Zersetzungsbereich des PMMA (ca. 265 °C Zersetzungstemperatur) zurückzuführen. Bei einer Mischung von PMMA und Stärke verbreitert sich der Temperaturbereich der Entbinderungsphase.

### 3.3 Mikrostruktur der dichten geträgerten Membran

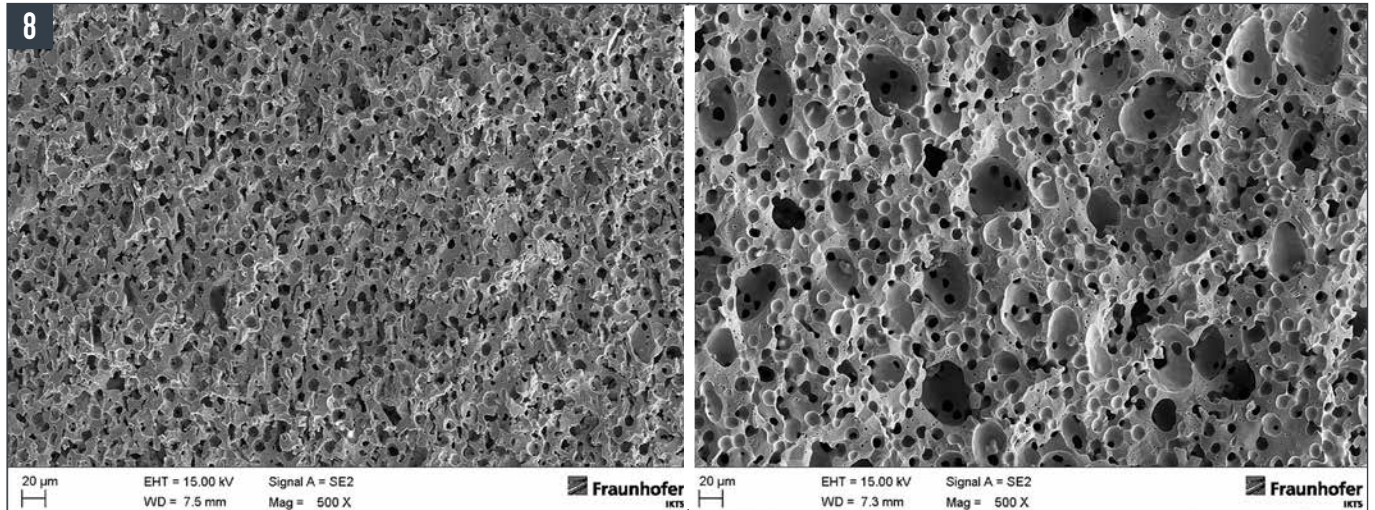
Die Mikrostruktur der im cofiring bei 1130 °C hergestellten dichten Membran wurde durch Rasterlektronenmikroskopie untersucht.

Die Schichtdicke der auf den Träger aufgebracht Membran ist in der Bruchaufnahme (Bild 12, links) zu sehen und beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . In der dichten Membran sind nur wenige, kleine geschlossene Poren zu erkennen. Auch in der Oberflächenaufnahme sind nur sehr wenige, vereinzelt Poren zwischen, aber auch teilweise in den 10–50  $\mu\text{m}$  großen Körnern entstanden (Bild 12, rechts).

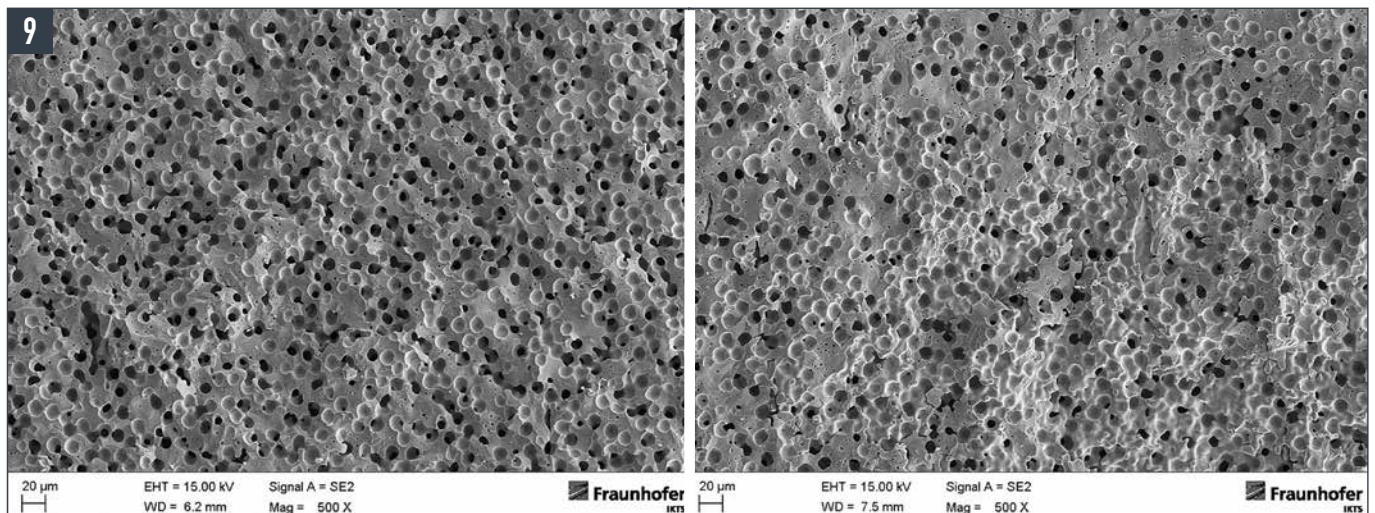
### 3.4 Leckage der Membranen

Die Dichte der Membran auf dem porösen Träger wurde mit einem im Eigenbau hergestellten Dichtheitsmessstand bestimmt (s. Bild 13).

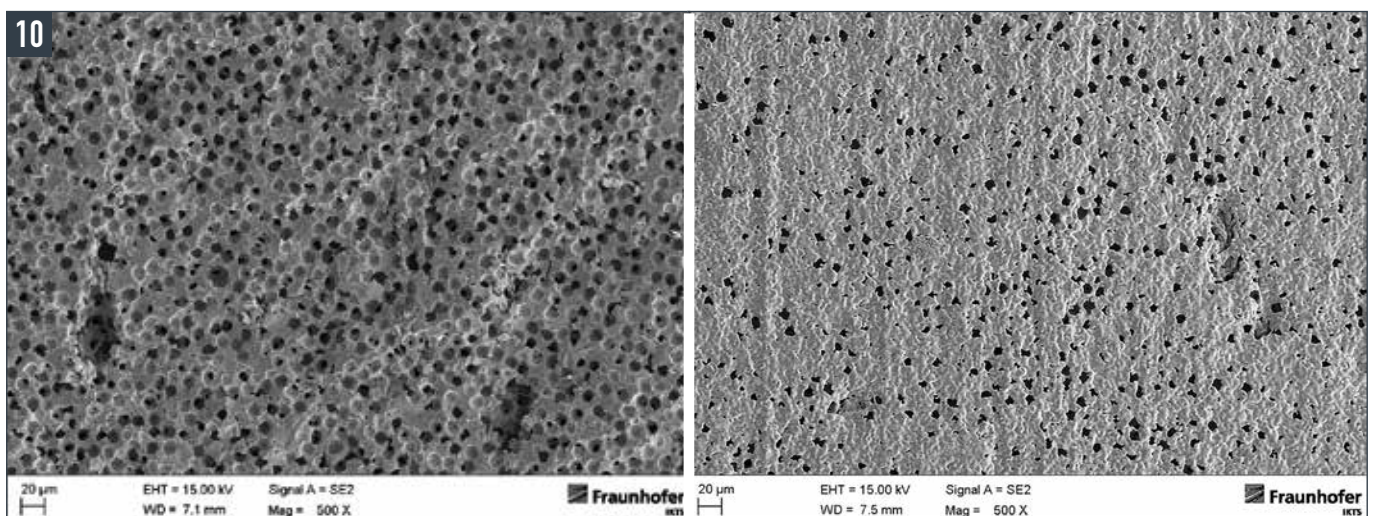
\* Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hochtemperaturmembranen und -speicher, Michael-Faraday-Straße 1, D-07629 Hermsdorf



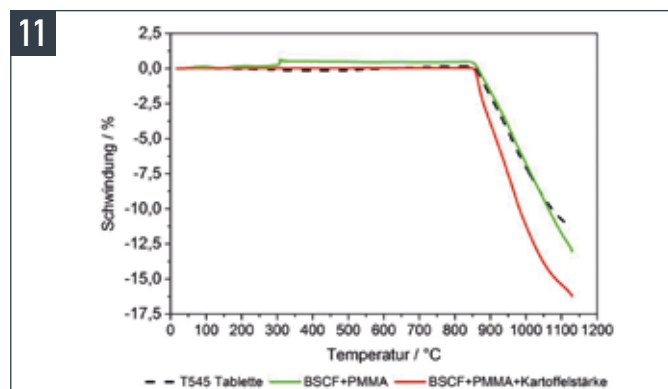
**Bild 8** • FE-REM-Bruchaufnahmen von bei 1130 °C gesinterten BSCF-Trägern mit je 10 Masse-% PMMA und Aktivkohle (links) sowie mit je 10 Masse-% PMMA und Kartoffelstärke (rechts)



**Bild 9** • FE-REM-Bruchaufnahmen von bei 1130 °C gesinterten BSCF-Trägern mit 15 Masse-% PMMA (links) sowie mit 10 Masse-% PMMA (rechts)



**Bild 10** • FE-REM-Bruch und Oberflächenaufnahme eines bei 1130 °C gesinterten BSCF-Trägers mit 20 Masse-% PMMA als Porenbildner



**Bild 11** • Schwindungskurve einer gepressten Tablette und unterschiedlich porisierten Trägern

Dazu wurden die bei 1130 °C gesinterten asymmetrischen rohrförmigen Membranen an den Enden durch einen Dichtring gasdicht eingespannt. Im Inneren des Rohres wurde mit einer Pumpe ein Vakuum erzeugt. Nach Abschalten des Vakuums wurde der Anstieg des Druckes pro Zeiteinheit und Fläche ( $Nml/cm^2 \cdot min$ ) gemessen.

Die hergestellten Membranen mit einer Länge von 250–700 mm weisen eine sehr geringe Leckage maximal  $0,003 Nml/cm^2 \cdot min$  auf.

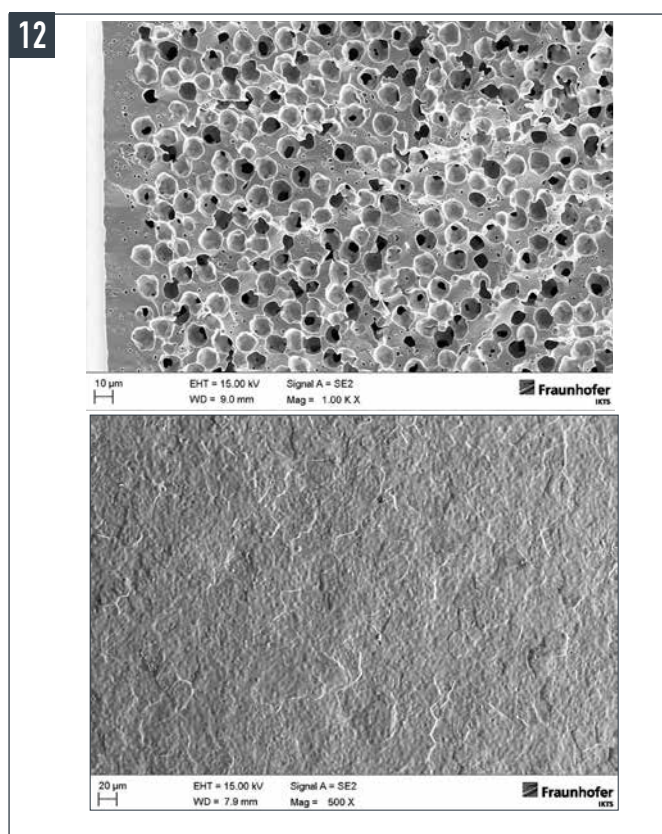
### 3.5 Ergebnisse der Sauerstoffpermeationsmessungen

#### 3.5.1 Messbedingungen bei der Permeationsmessung im Vakuumbetrieb

Vor der Permeationsmessung erfolgte eine zusätzliche Leckageprüfung der Membranen in der Messapparatur. Bei den monolithischen Membranen mit einer Wandstärke von 1 mm wurde in der Regel keine messbare Leckage festgestellt, während dem bei den asymmetrischen Membranen aufgrund der geringen Schichtdicke Leckagewerte von bis zu  $0,003 Nml/cm^2 \cdot min$  festgestellt wurden. Während dieser Messung wurde auch die Sauerstoffkonzentration kontinuierlich gemessen. Es wurde ein Wert von 99,5 % bestimmt, der besagt, dass keine größeren Defekte bzw. Beschädigungen in der Membran vorliegen.

Während der Messung wurde die Außenseite der Membran mittels Massenflussregler (Fa. Aalborg) mit 10  $Nl/min$  Luft quer beströmt (Feedseite), die Innenseite des Rohrs (Permeatseite) wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe (ACP 15, Fa. Adixen) evakuiert. Der Membraninnendruck entspricht bei dichten Membranen dem Sauerstoffpartialdruck der Permeatseite. Unterscheiden sich äußerer und innerer Sauerstoffpartialdruck, bewegen sich die Sauerstoffionen von der Membranseite des hohen zur Seite des niedrigen  $O_2$ -Partialdruckes. Durch ein konstantes Vakuum wird der permeierende Anteil im Rohrinneeren direkt abgezogen, wodurch die Triebkraft für den Vorgang aufrechterhalten wird. Der jeweilige Vakuumdruck wurde mit einem elektronischen Regelventil (Fa. VAT) eingestellt, wobei die Variation in Stufen zwischen 1–180 mbar (abs.) erfolgte. Dies entspricht einer Triebkraft zwischen 0,14–5,3. Jede Druckstufe wurde für 10 min gehalten und die Menge des abgepumpten Sauerstoffs mit zwei Massflussmessern (Fa. Bronkhorst High-Tech) bestimmt. Die Messung der Sauerstoffkonzentration im Permeat erfolgte im Anschluss (Fa. Zirox und Siemens), um eventuelle Leckagen der Membran bzw. des Messaufbaus festzustellen.

In Bild 14 werden die gemessenen Sauerstoffflüsse beider Membrantypen in identisch skalierten Diagrammen dargestellt. Wie nach Wagner zu erwarten, nimmt die Sauerstoffpermeation stark mit der Temperatur und der Triebkraft zu (s. auch Gleichung 1). Dieses Verhalten kann unabhängig vom inneren Aufbau der Membran beobachtet

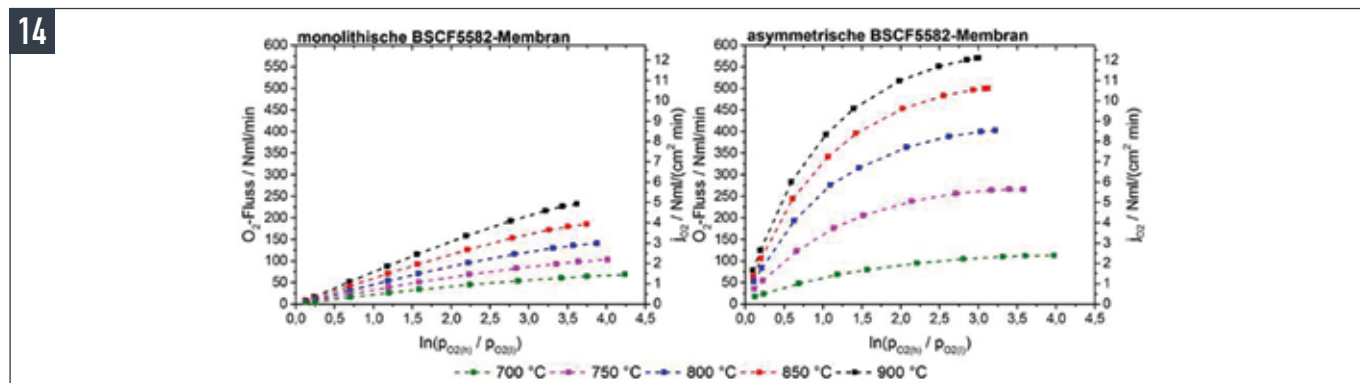


**Bild 12** • FE-REM Bruch- (links) und Oberfläche (rechts) einer bei 1130 °C gesinterten asymmetrischen BSCF-Membran



**Bild 13** • Testapparatur zur Bestimmung der Leckagerate von Membranen

werden. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich durch die Verringerung der Dicke der aktiven Membranschicht, welche durch die umgekehrt proportionale Abhängigkeit direkt zu einer deutlichen Steigerung der Sauerstoffpermeation führt. So ergibt sich für eine monolithische BSCF-Membran bei 850 °C ein Sauerstofffluss von 4–185  $Nml/min$ . Bei einer asymmetrischen Membran stellt sich mit 60–500  $Nml/min$  trotz identischer Messbedingungen ein wesentlich höherer Sauerstofffluss ein. Ausgehend von einer aktiv beheizten Membranlänge von 16,5 cm im verwendeten Messstand können diese Werte auf die Membranfläche normiert werden. Daraus ergibt sich eine spezifische Sauerstoffpermeation von 0,1–3,9  $Nml/cm^2 \cdot min$  für monolithische bzw. 1,7–10,7  $Nml/cm^2 \cdot min$  für asymmetrische Membranen.



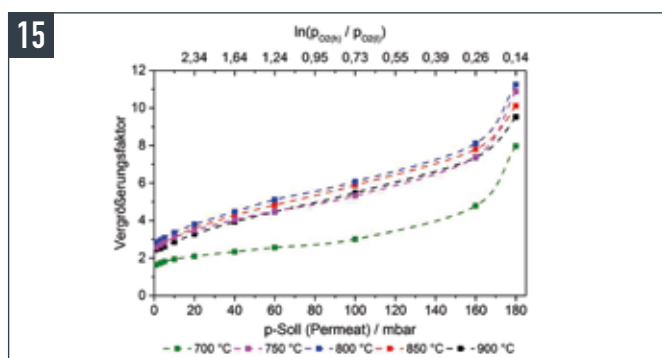
**Bild 14** • Sauerstoffpermeation an monolithischen und asymmetrischen Membranen bei unterschiedlichen Triebkräften und Temperaturen; links: monolithische BSCF-Membran; rechts: asymmetrische BSCF-Membran

In Bild 15 ist für einen besseren Vergleich die Steigerung der Permeation als Faktor über der Triebkraft bzw. dem Vakuumdruck dargestellt. Es ist erkennbar, dass unter gleichen Messbedingungen asymmetrische Membranen mit einer Dicke zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$  einen drei- bis 10-fach höheren Sauerstofffluss gegenüber monolithischen, 1-mm dicken Membranen aufweisen. Gleichzeitig zeigt sich, dass sich diese Steigerung bei größeren Triebkräften (bzw. sinkendem Vakuumdruck) verringert. Eine Ursache hierfür ist der Druckgradient, welcher sich insbesondere im asymmetrischen Membranrohr aufgrund der deutlich höheren Gasdurchsätze aufbaut. So beträgt beispielsweise der Druckabfall bei 850  $^{\circ}\text{C}$  und 5 mbar Vakuum-Regeldruck entlang der Membran ca. 4,8 mbar. Damit sinkt die Permeationsleistung bei den asymmetrischen Membranen unter den theoretisch möglichen Wert. Eine weitere Ursache für ein Absinken bei hohen Triebkräften kann an einem limitierten Stofftransport zur Membranoberfläche und einem dadurch niedrigeren wirksamen Sauerstoffpartialdruck im Feed liegen. Eine derartige Diffusionslimitierung wird üblicherweise als Polarisationswiderstand bezeichnet.

Für alle Temperaturen ist der eigentliche Messwertverlauf sehr ähnlich, nur bei 700  $^{\circ}\text{C}$  zeigt sich eine stärkere Abweichung. Als eine mögliche Ursache hierfür kann der limitierende Oberflächenaustausch beim Sauerstoffeinbau genannt werden [5–7]. Eine Möglichkeit, den Oberflächenaustausch zu verbessern, ist das Auftragen von feinteiligen arteigenen Pulvern in Form einer porösen Schicht auf der Membranoberfläche, den sogenannten Aktivierungsschichten. Dadurch wird einerseits die Oberfläche für den Gasaustausch erhöht oder die Austauschkinetik beschleunigt [6, 8].

#### 4. Schlussfolgerungen

Im Fraunhofer IKTS wurde eine Technologie zur Herstellung von rohrförmigen, geträgerten sauerstoffpermeablen Membranen mit geringer Schichtdicke von 10–30  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 250–700 mm entwickelt. Durch ein relativ einfaches und kostengünstiges Herstellungsverfahren, dem Extrudieren des Trägers, der Beschichtung und der anschließenden Sinterung von Support und Schicht in einem Schritt, wird die Verwendung dieser Membranen im Vergleich zu alternativen kleineren Sauerstoffherstellungsanlagen immer wirtschaftlicher. Die asymmetrischen Membranen erreichen bei identischen Einsatzbedingungen eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeation als monolithische Membranen. Dadurch kann unter gleichen Bedingungen (Triebkraft, Temperatur) wesentlich mehr Sauerstoff erzeugt werden. Das bedeutet, dass bei vergleichbarem Aufwand für den Reaktor der Sauerstoffdurchsatz der Membrananlage steigt,



**Bild 15** • Erhöhung der Permeation beim Wechsel von monolithischen zu asymmetrischen Membranen

ohne dass weitere bauliche Änderungen erforderlich sind.

Eine im Fraunhofer IKTS entwickelte Demonstrationsanlage zur Sauerstoffherzeugung ist derzeit mit 31 monolithischen BSCF-Membranrohren ausgestattet. Die Anlage ermöglicht bei 850  $^{\circ}\text{C}$ , einem Feed-Volumenstrom von 110 l Luft/min und bei einer Triebkraft von 2,5 die Erzeugung von ca. 5,4 NI reinem Sauerstoff pro min. Durch die Verwendung von asymmetrischen Membranen könnte bereits eine Steigerung auf rund 15 l/min und damit auf das Dreifache erfolgen. Durch eine gezielte Anpassung der Betriebsparameter der Versuchsanlage (Luftdurchsatz, Saugvermögen der Pumpe usw.) ist es möglich, diesen Wert weiter zu erhöhen.

Nachfolgende Schritte zur Verbesserung der Anwendung von sauerstoffpermeablen Membranen sind die Optimierung der Membrangeometrie sowie eine Erhöhung der Effizienz der aktiven Trennschicht.

#### Literatur

- [6] Hayamizu, Y., Kato, M., Takamura, H.: Effects of surface modification on the oxygen permeation of  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  membrane. *J. of Membrane Sci.* **462** (2014) 147–152
- [7] Bouwmeester, H., Kruidhof, H., Burggraaf, A.: Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. *Solid State Ionics* **72** (1994) 185–194
- [8] Baumann, S., Meulenberg, W., Buchkremer, H.P.: Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* **33** (2013) [7] 1251–1261