
Name der Forschungsstelle(n)

222ZN / 2
IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.07.2006-31.12.2008

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.07.2006-31.12.2008

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Entwicklung eines Gastrennmoduls zur Abscheidung von Wasserstoff aus
Synthesegasen unter Verwendung einer neuartigen
Metall-Polymer-Kompositmembran

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Dieses Forschungsvorhaben 222ZN wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	2
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	3
2.1	Anlass für das Forschungsvorhaben	3
3	Forschungsziele und Ergebnisse	3
3.1	Forschungsziele	3
3.2	Ergebnisse	3
3.2.1	Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1	3
3.2.2	Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2.....	49
3.2.3	Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 3.....	66
4	Zusammenfassung und Ausblick	85
5	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	87
6	Durchführende Forschungsstellen	90

1 Zusammenfassung

Übergeordnetes Ziel dieses Projektes ist laut Antragsstellung die verfahrenstechnische Verbesserung von Synthesegasprozessen, und in Bezug auf den geschilderten Anwendungsfall die Verringerung der Systemkomplexität von Membranbrennstoffzellen-Systemen. Das Hauptaugenmerk wurde daher in diesem Projekt auf die Entwicklung einer Metall-Polymer-Kompositmembran und die Implementierung einer derartigen Membran in ein Gastrennmodul zur Erzeugung von nahezu reinem Wasserstoff für Brennstoffzellensysteme liegen. Das auf der Basis der Metall-Polymer-Kompositmembran aufzubauende Gastrennmodul sollte bei realistischen Betriebsbedingungen ein Wasserstoffgas mit einer für Brennstoffzellen geeigneten Qualität erzeugen (50 ppm CO).

Die im Antrag beschriebenen Arbeitspakete sind alle während der Projektlaufzeit bearbeitet worden. So konnten ein geeignetes Polymermembranmaterial identifiziert werden, welches ausreichend temperaturstabil ist. Dieses Polyimid 6FDA-4MPD zeigte die größte H_2 -Permeabilität, war temperaturbeständig bis 300 °C bei den Permeationsbedingungen ($\Delta p_{H_2} = 4$ bar), bei Temperversuchen sogar über 400 °C ohne größere Massenverluste, und konnte auch als asymmetrische Membran hergestellt werden. Die asymmetrische Membran wurde bei 35 °C vermessen.

In der Phase 2 wurde eine Metall-Polymer-Kompositmembran entwickelt. Zu diesem Zweck wurden Platin (Pt) und Palladium-Silber (PdAg) als metallische Schicht auf dem Polyimid 6FDA-4MPD untersucht. Die beschichtete Metall-Polymer-Kompositmembran konnte allerdings bei Metallschichtdicken von 5 bis 70 nm nicht ausreichend dicht (Selektivität) dargestellt werden. Zudem zeigte sich eine reduzierte Wasserstoffpermeationsrate im Vergleich zu reinen Polymermembran (Reduktion), die im Verlauf der Messungen über 14 Tage weiter abnahmen (Degradation). Erfreulicherweise konnte insbesondere für PdAg-Beschichtungen bei Schichtdicken bis 70 nm eine offenbar schon ausreichende Schichthaftung festgestellt werden. Das Beschichtungsverfahren muss allerdings noch optimiert oder ggfs. auch durch ein anderes Verfahren für die Beschichtung mit PdAg ersetzt werden, um die Veränderungen im Polymer durch die energieintensive Behandlung beim Magnetron-Sputtern zu reduzieren oder gar zu vermeiden. Im vorliegenden Fall war jedoch das Magnetron-Sputtern das einzige verfügbare Verfahren, mit dem PdAg-Schichten aufgebracht werden konnten.

In der Phase 3 wurde ein Hohlfasermembranmodul aus kommerziellen Polyimid-Hohlfasern aufgebaut. Bei den Hohlfasern konnten im unbeschichteten Zustand sehr hohe Wasserstoff-Permeationsraten gemessen werden, allerdings reduzierten sich die Wasserstoffvolumenströme nach der Beschichtung durch Sputtern erheblich, wobei die Selektivität nicht wesentlich verbessert werden konnte. Das eingesetzte Beschichtungsverfahren Magnetron-Sputtern ist offenbar für Hohlfasern nicht geeignet, zumindest ließen sich die Hohlfasern mit der verfügbaren Versuchsanordnung nicht ausreichend gut beschichten.

Die technischen Ziele des Vorhabens wurde damit nur teilweise erreicht.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

2.1 Anlass für das Forschungsvorhaben

Die notwendigen Kohlenmonoxid-Reinigungsstufen in H₂-Erzeugungsverfahren für PEM-Brennstoffzellen tragen maßgeblich zum Regelungsaufwand dieser Systeme bei. Der Einsatz von hochselektiven H₂-Trennmembranen aus Palladiumlegierungen ermöglicht es, diese Reinigungsstufen zu ersetzen und somit die Komplexität eines PEM-Brennstoffzellengesamtsystems deutlich zu reduzieren. Derzeit ist die Reduzierung der Schichtdicke der Membranen zentrales Ziel der Entwicklungen auf diesem Gebiet.

3 Forschungsziele und Ergebnisse

3.1 Forschungsziele

Übergeordnetes Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die verfahrenstechnische Verbesserung von Synthesegasprozessen, im Speziellen Reformersystemen zur Wasserstoffherzeugung für PEM-Brennstoffzellen. Durch Verwendung wasserstoffpermeabler Membranen kann die Systemkomplexität von Brennstoffzellengesamtsystemen und ihre Baugröße deutlich reduziert werden. Die angestrebten Forschungsergebnisse in diesem Forschungsvorhaben sind die Entwicklung einer kostengünstigen Metall-Polymer-Kompositmembran auf Basis einer temperaturstabilen und wasserstoffpermeablen Polymermembran und deren Implementierung in ein Gastrennmodul.

3.2 Ergebnisse

Das Forschungsvorhaben war in drei Phasen unterteilt. In Phase 1 sollte laut Antrag ein für die Anwendung geeignetes Polymer ausgewählt und hinsichtlich seiner Temperaturstabilität sowie seiner Permeationseigenschaften untersucht werden. In Phase 2 stand die Entwicklung und Charakterisierung einer geeigneten Metall-Polymer-Kompositmembran im Mittelpunkt. Dabei lag der Fokus der Arbeiten auf der Auswahl eines geeigneten Metalls. Abschließend sollte in Phase 3 ein Membranmodul mit einer Metall-Polymerkompositmembran konstruiert, gebaut und vermessen werden. Die im Detail erzielten Ergebnisse werden im Folgenden geordnet nach den drei Phasen aufgeführt.

3.2.1 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1

3.2.1.1 Phase 1

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurden Anforderungsprofile sowohl für die reine Polymermembran als auch für die Metall-Polymer-Kompositmembran erstellt. Auf die Entwicklung des Anforderungsprofils wurde ein halber Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft) verwendet.

Nach dem Antrag für dieses Forschungsvorhaben sind die zentralen Entwicklungsaspekte der Polymermembran die Beschichtbarkeit mit den unterschiedlichen Metallen, Temperaturbeständigkeit, eine hohe Permeabilität bei ausreichender Selektivität.

Bei der Metall-Polymer-Kompositmembran stehen laut Antrag die Selektivität, die Temperatur- und Zyklenbeständigkeit sowie die Permeabilität für Wasserstoff im Mittelpunkt.

Dementsprechend wurden die in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 aufgeführten Anforderungsprofile erstellt. Die aufgelisteten Punktzahlen gelten für die Membran, die in der jeweiligen Kategorie den höchsten Wert aufweist. Die in der jeweiligen Kategorie nachfolgenden Membranen erhalten pro Platz, den sie von der besten Membran entfernt sind, eine um 1 reduzierte Punktzahl. Eine Ausnahme bildet die Beschichtbarkeit. Ist es nicht möglich eine Polymermembran zu beschichten oder weißt die Schicht unter Wasserstoff eine zu geringe Haftung auf, wird sie aus der Auswahl genommen.

Tabelle 3.1: Anforderungsprofil der Polymermembran

	Ausschluss	5 Punkte	3 Punkte	2 Punkte
Beschichtbarkeit/Schichthaftung	x			
Temperaturbeständigkeit		x		
Permeabilität			x	
Selektivität				x

Tabelle 3.2: Anforderungsprofil der Metall-Polymer-Kompositmembran

	5 Punkte	3 Punkte
Selektivität	x	
Temperatur-/ Zyklenbeständigkeit	x	
Permeabilität		x

Aufbau der Permeationsteststände

Auf den Umbau eines bei der Forschungsstelle 1 vorhandenen Permeationsteststands wurde ein halber Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft) verwendet. Zusätzlich wurde ein neuer Permeationsteststand aufgebaut. Die dazu notwendigen Arbeiten erforderten einen Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft). Ein zusätzlicher Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft) pro Teststand war für die Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Bauteile (inklusive Kalibrierung), Sicherheitsanalysen und Vorversuche (z. B. Dichtigkeitstests der Anlage, Leckageraten der Dichtungen) erforderlich.

In Abbildung 3.1 ist der prinzipielle Aufbau der in diesem Forschungsvorhaben verwendeten Permeationsteststände zu erkennen. Der erste Teststand (1) wurde lediglich an die Bedürfnisse der Messungen für das Forschungsvorhaben angepasst. Der zweite Teststand (2) wurde aufgebaut, um zusätzliche Messungen zu ermöglichen. Die beiden Teststände unterscheiden sich nicht in ihrem prinzipiellen Aufbau. Teststand 1 konnte allerdings auf Grund einer LabView-Regelung vollautomatisch betrieben werden, wohingegen Teststand 2 nur im Handbetrieb gefahren wurde.

Zur Messung und Regelung des gewünschten Feedvolumenstroms wurden Massendurchflussmesser (MFC) der Fa. Bronckhorst (1) bzw. MKS Instruments (2) eingesetzt, die über eine LabView-Umgebung geregelt wurden (1) bzw. mit einem Bedien- und Steuergerät verbunden waren (1). Die Messbereiche betragen bei den MFCs der Firma Bronckhorst ausnahmslos 0 - 1500 ml_N/min. Die MFCs der Firma MKS besaßen Messbereiche von 0-5000 ml_N/min (später 0-100 ml_N/min) für das Feed-H₂ und jeweils 0 - 1000 ml_N/min für N₂ auf der Feed- und Permeatseite. Die MFCs wurden mit einem Volumenstrommessgerät der Fa. Gilian kalibriert. Sie gibt dessen Messabweichungen mit 1% vom aktuellen Messwert an. Die Messunsicherheiten der MFCs wurde auf Grund des Messfehlers des Kalibriergerätes und dem zusätzlichen Fehler bei der Umrechnung in den Normzustand mit 2% vom Anzeigenwert abgeschätzt.

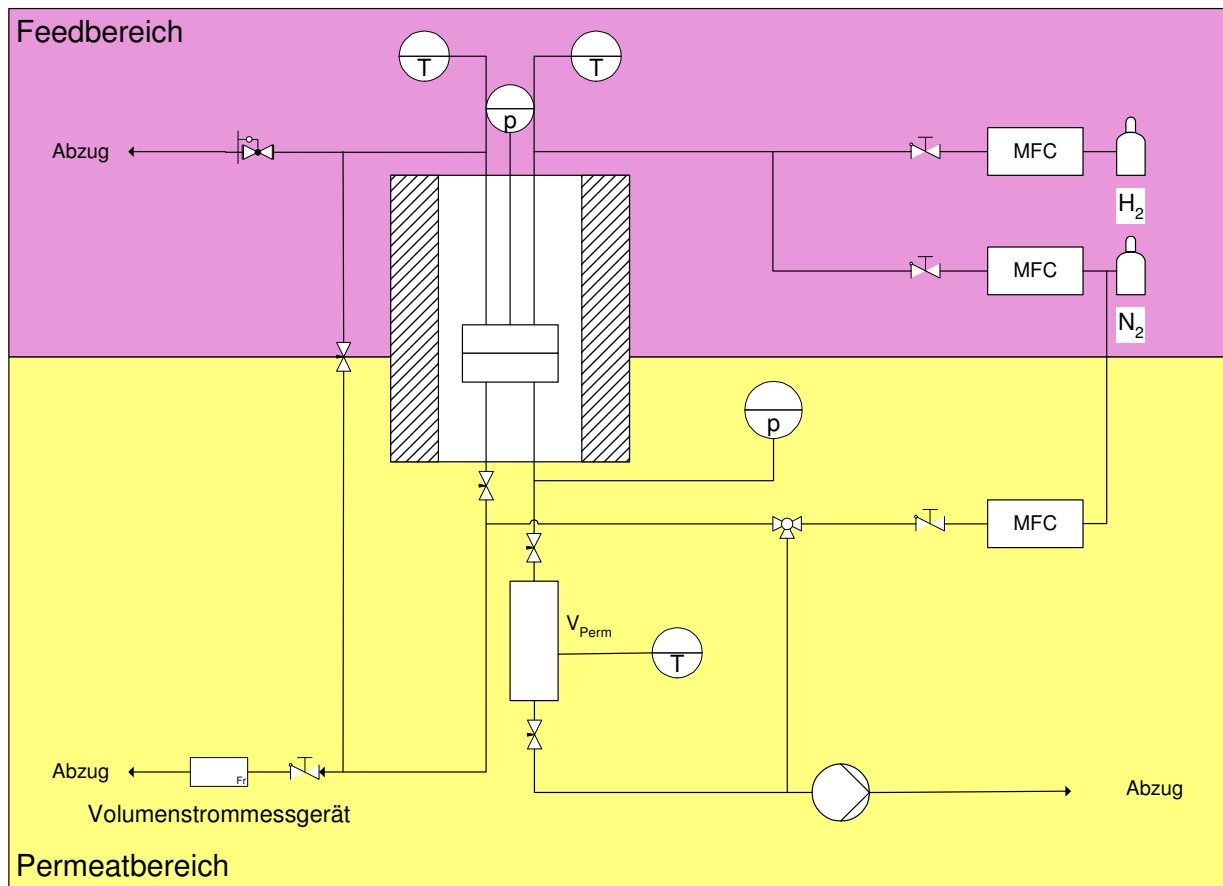


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der verwendeten Permeationsteststände

Die Druckmessungen erfolgten auf der Feedseite durch einen Drucksensor der Firma BD-Sensors Typ DMP331 (1) mit einem Messbereich von 0 – 10 bar_ü und einem Messfehler von 0,1 % vom Messbereich und einem Drucksensor des Typs P40 der Fa. Envec (2) mit einem Messbereich von 0 - 10 bar_{abs} und einer Messunsicherheit von 0,5 % des Messbereichs.

Zur Druckmessung des Permeatdrucks werden Druckaufnehmer des Typs DMP 331 (1) bzw. Typs DMK 331 (2) der Fa. BD-Sensors verwendet. Sie besitzen einen Messbereich von –1 bis +1 bar relativ zum Umgebungsdruck. Die Messunsicherheit beträgt jeweils 0,1 % (DMP 331) bzw. 0,25% (DMK331) des Messbereichs.

Für die Temperaturmessung wurden in beiden Testständen Thermoelemente der Fa. Rössel vom Typ K mit Messbereichen von -270 bis 1372 °C mit einer Messunsicherheit von 2,5 K eingesetzt.

Die Messdaten wurden im Teststand 1 durch Fieldpoints der Fa. National Instruments erfasst und an eine Regelsoftware (LabView) übergeben, welche die Regelung des Teststands übernahm. In Teststand 2 erfolgte lediglich eine Datenerfassung über ein Gerät der Fa. Linseis (Typ LSB III). Mit der Software C.A.R.-LAB (Ausgabe 2004) wurden die Messdaten visualisiert und gespeichert. Anschließend konnten für beide Teststände die Daten mit einem Tabellenkalkulationsprogramm bearbeitet werden.

Die Permeatvolumenströme wurden mit zwei Messverfahren gemessen. Beim Druckanstiegsverfahren wird die Permeatseite gegenüber der Umgebung abgeschlossen. Das durch die Membran permeierende Gas sorgt so auf der Permeatseite für einen Druckanstieg, der proportional zu dessen Volumenstrom ist. Über die Zustandsgleichung des idealen Gases lässt sich dann der Normvolumenstrom berechnen:

$$\dot{V}_n = \frac{\Delta p'' \cdot V_p \cdot v_{mn}}{\Delta t \cdot R_m \cdot \bar{T}_p} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Diese Messungen des H₂-Permeatvolumenstroms mit der Druckanstiegsmethode wurden zusätzlich mit einem zweiten Messverfahren überprüft. Zum Einsatz kam ein Kalibriergerät der Fa. Gilian. Mit diesem Gerät wird der Gasvolumenstrom über die Aufstiegsgeschwindigkeit einer im Gerät erzeugten Seifenblase in einem Steigrohr gemessen. Dabei wird die mit Hilfe von zwei lichtempfindlichen Sensoren die Zeit gemessen, die die Blase braucht, um den Weg zwischen den Sensoren zurückzulegen. Die Umrechnung auf den Normvolumenstrom erfolgt mit Umgebungstemperatur und –druck über die Zustandsgleichung des idealen Gases. Für die Vermessung der Membranmodule wurde zusätzlich die in der Gerätebestandsliste aufgeführte Gasuhr (Fa. Ritter) verwendet.

Die Ungenauigkeiten der Verfahren können konservativ mit 10 % für die Druckanstiegsmethode, 2 % für die Gilibratormessungen bzw. 1 % für die Gasuhrmessungen abgeschätzt werden. Die Messungenauigkeiten gelten für den jeweilig ermittelten Messwert.

Vermessung reiner Polymermembranen

Es standen die folgenden Polyimide als Membranmaterial zur Auswahl:

6FDA-4MPD, 6FDA-4MPD-DABA 9:1 und 4:1,

6FDA-ODA-DABA 9:1 und 4:1,

6FDA-6FpDA-DABA 9:1 und 4:1.

Zu den in den Permeationsversuchen vermessenen Polymeren gehören allerdings nur die Polymere 6FDA-4MPD, 6FDA-4MPD-DABA 9:1 und 4:1 sowie 6FDA-ODA-DABA 9:1. Bei den Versuchen zur Beschichtbarkeit von Forschungsstelle 3 wurden die mit Platin beschichteten Membranen bei Umgebungstemperatur unter Wasserstoff gelagert. Da Platin eine sehr geringe Löslichkeit für Wasserstoff besitzt, ist zu erwarten, dass die wasserstoffinduzierten Dehnungen des Metalls und damit auch die Span-

nungen in der Schicht gering sind. Ein Ablösen der Schicht sollte deshalb nur bei geringer Schichthaftung erfolgen. Es stellte sich dabei heraus, dass sich die Pt-Schicht bei den 6FpDA-haltigen Membranen sehr stark ablöste. Die ODA-haltigen Membranen zeigten nur vereinzelt Delamination (vergl. Abbildung 3.50). Die 4MPD-haltigen Membranen wiesen keine Ablöseerscheinungen auf. Da die Beschichtbarkeit/Schichthaftung auf dem Polymer zentrales Auswahlkriterium war, wurden die übrigen Polymere nach Tabelle 3.1 ausgeschlossen und es wurde von einer Vermessung dieser Polymere abgesehen.

Das Polyimid 6FDA-4MPD wurde zunächst als Referenzmaterial genutzt, um die Einsetzbarkeit des Permeationsteststandes zu überprüfen, da die Permeationseigenschaften hinsichtlich H_2 und N_2 in der Literatur ausreichend beschrieben sind.

Tabelle 3.3: Referenzmessungen mit Polyimiden des Typs 6FDA-4MPD

	P_{H_2} (35 °C) / Barrer	P_{N_2} (35 °C) / Barrer	id. Trennfaktor	$E_{P,H_2}/E_{P,N_2}$ / kJ/mol
[TANA1992]	549	35,6	15,4	4,3/-
[LIN 2000]	589	35,5	16,6	-/-
[CHUN 2001]	-	34,0	-	-/4,5
[LIN 2001]	583	37,0	15,8	-/4,5
[LIU 2003]	-	33,5	-	-/-
[SHAO 2005]	786	55,4	14,2	-/-
[DUTH 2007]	-	47	-	-/3,5
Membran A	1242	87,4	14,2	3,1/4,3
Membran B	846	51,3	16,5	4,2/6,4
Membran C	526	30,3	17,4	4,9/7,2
Membran D	530	34,0	15,6	5,7/7,7
Membran E	445	23,9	18,6	5,6/7,6
Membran F	558	35,0	15,9	5,0/6,5
Membran G	698	48,4	14,4	3,9/5,1

Tabelle 3.3 zeigt, dass die Permeabilitäten der zuerst vermessenen Membranen A und B deutlich von den Literaturwerten abweichen. Da die gemessenen Werte die Literaturwerte um das 1,5- bis 2-fache übersteigen, wurde zunächst ein Defekt der Membranen vermutet. Der Vergleich der idealen Trennfaktoren und der Aktivierungsenergien der

Permeation kann diese Vermutung jedoch nicht bestätigen. Nach einer Optimierung der Messzelle wurden weitere Messungen durchgeführt (Membranen C - G). Die ermittelten Werte zeigen gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten, wobei die stärker abweichenden Werte der Membranen E und G noch innerhalb akzeptabler Grenzen liegen. Die gute Übereinstimmung der Permeabilitäten spiegelt sich in einer guten Vergleichbarkeit der Trennfaktoren wieder. Auffällig ist hingegen, dass die Aktivierungsenergien sowohl der H₂- als auch der N₂-Permeation durch die Membranen C bis G höher sind, als die Vergleichswerte aus der Literatur. Eine Ausnahme bildet lediglich die H₂-Aktivierungsenergie von Membran G, die allerdings auch eine vergleichsweise hohe Permeabilität aufweist. Die Aktivierungsenergien wurden aus den Permeabilitäten bei 35 °C, 100 °C und 200 °C bestimmt. Die Literaturwerte hingegen wurden aus Permeabilitäten ermittelt, die bei Temperaturen von unter 100 °C aufgenommen wurden.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz lieferten Permeationsmessungen mit 6FDA-4MPD-Membranen bis 300 °C. In einem ersten Versuch wurde eine Membran (Membran H) bei 35 °C, 100 °C, 200 °C und 300 °C vermessen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.2 gezeigt. Es wird erwartet, dass die Temperaturabhängigkeit der Permeation von H₂ und N₂ durch Polymermembranen einer Arrhenius-Funktion gleicht, die Versuchswerte in Abbildung 3.2 also entlang einer Geraden verlaufen. Abbildung 3.2 zeigt allerdings, dass die Permeabilitäten bei 300 °C deutlich von der Arrhenius-Geraden abweicht. Abbildung 3.2 zeigt auch, dass sich die Werte für 100 °C leicht unterhalb der Geraden befinden, dies fand sich bei allen Messungen wieder. Es lag somit die Vermutung nahe, dass die H₂- und N₂-Permeabilität durch 6FDA-4MPD nur abschnittsweise durch eine Arrhenius-Funktion darstellbar sind.

Ein weiterer Versuch bis 300 °C, bei der die Temperaturintervalle verringert wurden ($\Delta T = 20$ K), wurde durchgeführt (Membran I). Abbildung 3.3 zeigt, dass sich der Temperaturverlauf der Permeabilitäten zwischen 35 °C und 300 °C durch drei Temperaturintervalle darstellen lässt. Diese verlaufen von 35 °C bis 100 °C, 120 °C bis 200 °C und 220 °C bis 300 °C. Die aus den Steigungen der Geraden ermittelten Aktivierungsenergien der Permeation werden in Abbildung 3.3 angegeben. Es zeigt sich, dass vor allem die Aktivierungsenergie der N₂-Permeation besser mit den Literaturwerten übereinstimmt, wenn diese aus den Werten bis 100 °C ermittelt wurde. Eine mögliche Ursache für das unstetige Permeationsverhalten findet sich in der Literatur. Costello et al. [COST1995] untersuchten das Temperaturverhalten der Permeabilität des Polymers 6FDA-6FpDA. Dabei ergab sich bei Messungen mit He, CO₂, O₂, N₂ und CH₄ bei 118,5 °C ebenso eine Unstetigkeit in der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität. Dieses Verhalten kann einer besonderen Eigenschaft von glasartigen Polymeren zugeschrieben werden: Im Glaszustand sind vereinzelt Rotationen von Ketensegmenten möglich [COWI1997]. Dieser lokale Vorgang wird als sekundäre Relaxation oder auch β -Relaxation bezeichnet [LECH1996, BICE2002]. Der Relaxationsvorgang wird auf Bewegungen innerhalb der Hauptkette oder seitlich an die Hauptkette angebundener Gruppen zurückgeführt. Diese Bewegungen sind jedoch von wesentlich geringerem Ausmaß als die, die bei der Glasübergangstemperatur stattfinden.

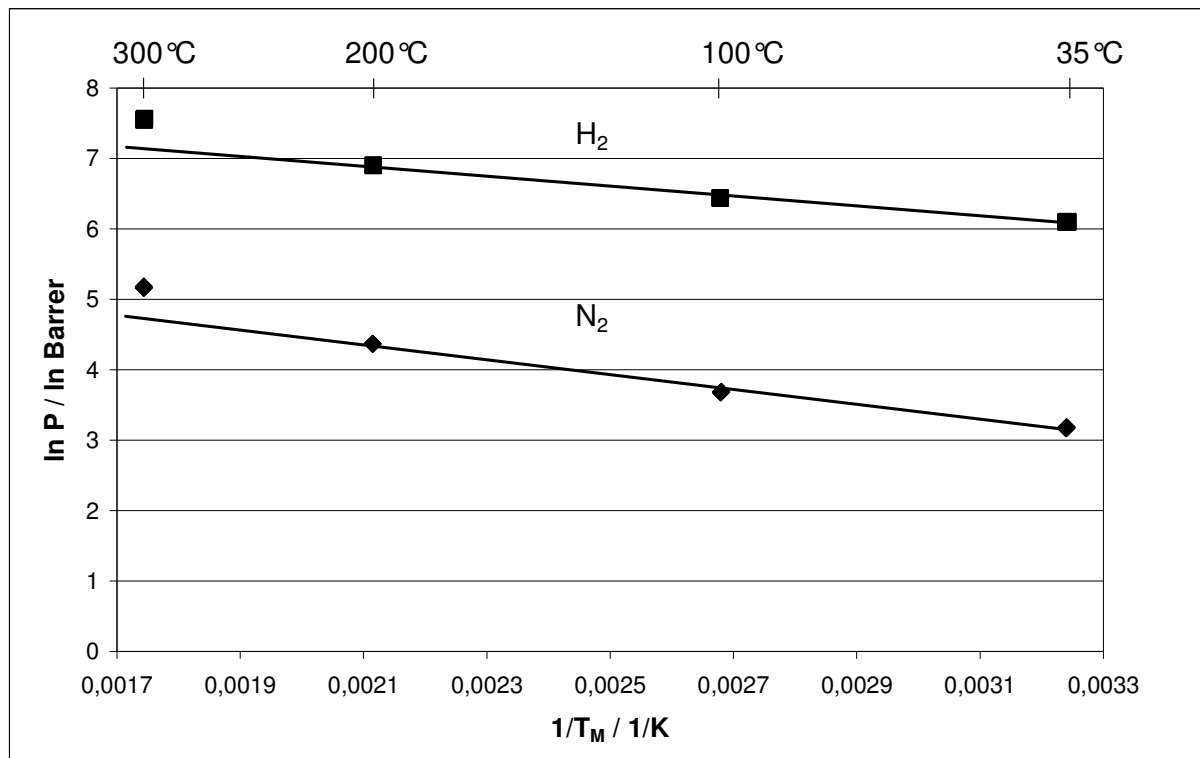


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit der intrinsischen H_2 - und N_2 -Permeabilitäten von 6FDA-4MPD-Membran H

Deswegen wird die Glasübergangstemperatur in der angelsächsischen Literatur auch als T_α bezeichnet. Sekundärübergangstemperaturen werden fortlaufend mit T_β , T_γ , usw. nummeriert und teilweise auch als sub- T_g bezeichnet [BICE2002]. Die in diesem Bereich beginnenden leichten Bewegungen der Molekülketten führen zu einer thermischen Ausdehnung, die einen größeren Gasfluss durch das Polymer ermöglicht [COST1995]. Lin et al. [LIN 2000] bzw. Lin und Chung [LIN 2000b] geben die Sekundärübergangstemperatur für 6FDA-4MPD bei ca. 135 °C bzw. bei ca. 130 °C an. Dies kommt der hier bei etwa 120 °C vermuteten Sekundärübergangstemperatur sehr nahe. Eine weitere Sekundärübergangstemperatur wurde von den Autoren allerdings nicht beobachtet, so dass nicht eindeutig festgestellt werden kann, warum ab 220 °C die Permeabilität eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit zeigt. Ein Defekt der Membran, wurde ausgeschlossen. Es wurden bei 300 °C Permeationsmessungen bei unterschiedlichen Druckdifferenzen durchgeführt. Dabei zeigte der Fluss durch die Membran eine proportionale Abhängigkeit vom Druckverlust, ein Indikator dafür, dass die Membran auch bei 300 °C noch dicht war. Ein möglicher Grund für die verstärkte Zunahme der Permeabilität oberhalb von 200 °C ist eventuell eine zwischen Sekundärübergangstemperatur und Glasübergangstemperatur (420 °C) kontinuierlich zunehmende Kettenbeweglichkeit.

Neben den Referenzmessungen mit 6FDA-4MPD wurden noch Messungen mit drei weiteren Polymeren (6FDA-4MPD-DABA 9:1 und 4:1 sowie 6FDA-ODA-DABA 9:1) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Permeabilitäten für H_2 und N_2 sinken bei steigendem DABA Anteil in den 4MPD-haltigen Membranen, der ideale Trennfaktor steigt jedoch genauso wie die Aktivierungsenergien der Permeation von H_2 und N_2 .

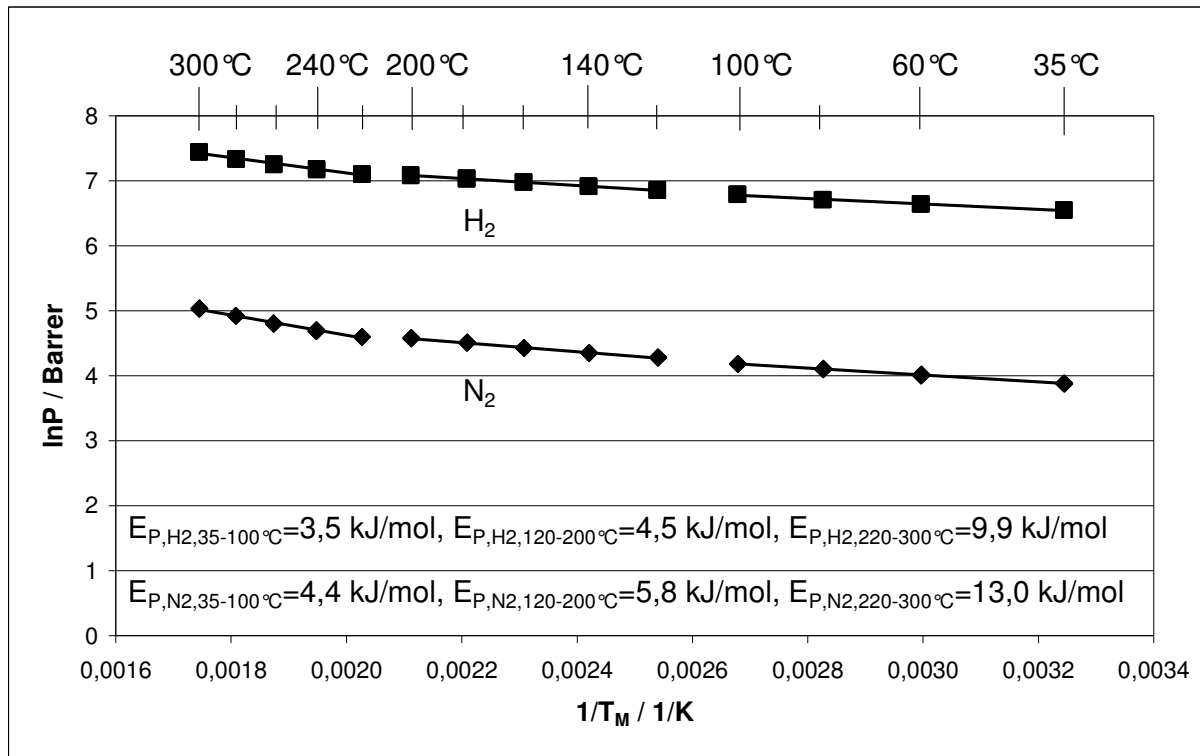


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der intrinsischen H₂- und N₂-Permeabilitäten von 6FDA-4MPD-Membran I

Die Permeabilitäten von 6FDA-4MPD-DABA 9:1 sind um mehr als das Zehnfache höher als die von 6FDA-ODA-DABA 9:1, der ideale Trennfaktor von 6FDA-4MPD-DABA 9:1 ist jedoch 60 % geringer als der von 6FDA-ODA-DABA 9:1.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Messungen mit 6FDA-4MPD-DABA 9:1 und 4:1 sowie 6FDA-ODA-DABA 9:1

	P _{H₂} (35 °C) / Barrer	P _{N₂} (35 °C) / Barrer	id. Trennfaktor	E _{P,H₂} / kJ/mol	E _{P,N₂} / kJ/mol
6FDA-4MPD- DABA 9:1 A	375	19,4	19,3	6,06	8,63
6FDA-4MPD- DABA 9:1 B	466	23,2	20,1	5,57	8,46
6FDA-4MPD- DABA 4:1 A	231	8,82	26,2	8,22	12,2
6FDA-4MPD- DABA 4:1 B	283	12,3	23,0	7,43	10,3
6FDA-ODA- DABA 9:1 A	30,8	0,62	49,7	12,6	18,1
6FDA-ODA- DABA 9:1 B	34,1	0,66	51,2	12,5	18,2

Für die Vermessung der Polymermembranen waren fünf Monate (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft) notwendig.

Versuche zur Schichthaftung auf 4MPD-haltigen Polyimiden

Nachdem Versuche von Forschungsstelle 3 gezeigt hatten, dass die 4MPD-haltigen Polyimide als einzige Polymere für das Forschungsvorhaben geeignet sind, wurden Dauerversuche durchgeführt, in denen Pt-beschichtete Polymermembranen der Zusammensetzungen 6FDA-4MPD-DABA 9:1, 4:1 und 6FDA-4MPD erhöhten Temperaturen (200 °C) und erhöhten H₂-Feedpartialdrücken (9 bar) über einem Zeitraum von ca. 2 Wochen ausgesetzt wurden. Das in den Polyimiden als Haftvermittler eingesetzte DABA erzielte dabei nicht den gewünschten Effekt. Beide DABA-haltigen Membranen zeigten deutliche Ablöseerscheinungen der Pt-Schicht (Abbildung 3.4). Lediglich das reine 6FDA-4MPD war von der Delamination der selektiven Schicht nicht betroffen (Abbildung 3.5).

Das 6FDA-4MPD wurde daher nach dem Auswahl-schema in Tabelle 3.1 als Membranmaterial für die Permeationsversuche mit den Kompositmembranen ausgewählt. Tabelle 3.5 zeigt zusammenfassend das Auswahl-schema für die in Phase 1 untersuchten 6FDA-haltigen Polyimide.

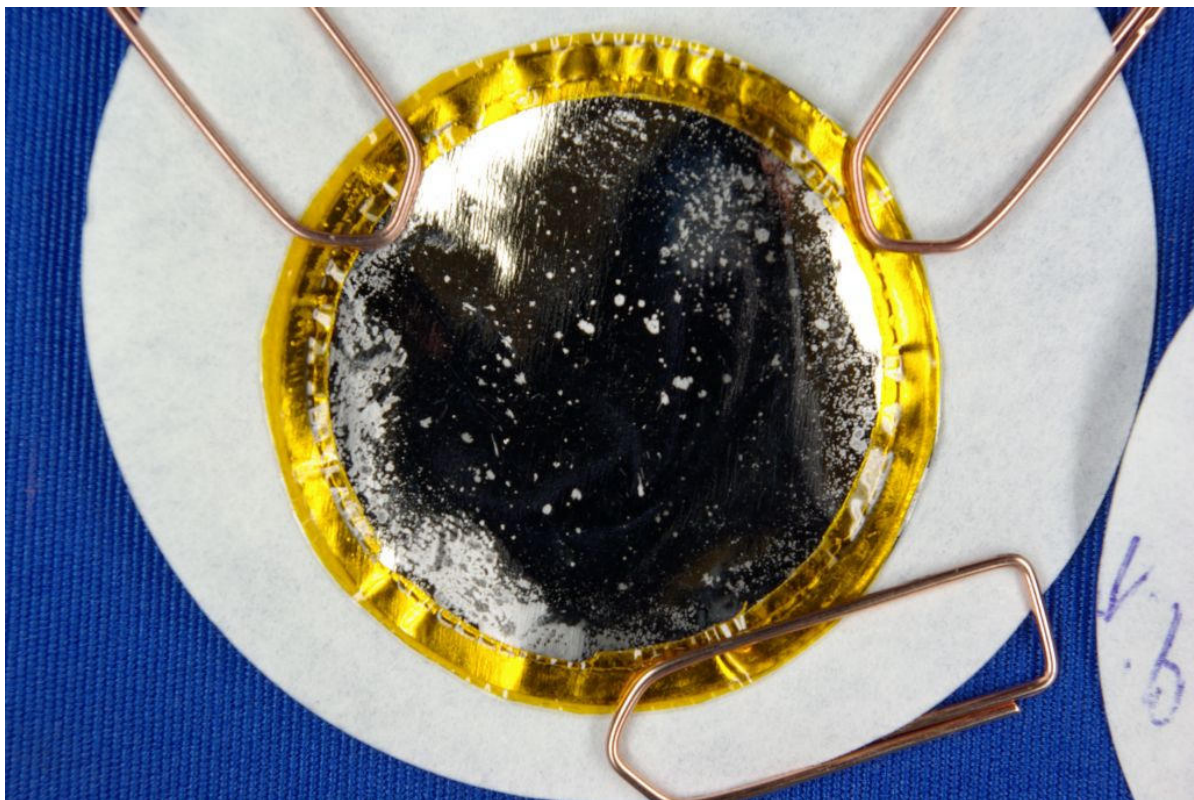


Abbildung 3.4: Teilweise abgelöste Metallschicht einer mit Pt beschichteten 6FDA-4MPD-DABA 9:1-Membran nach zwei Wochen Dauerversuch bei 200 °C und 9 bar H₂-Feeddruck

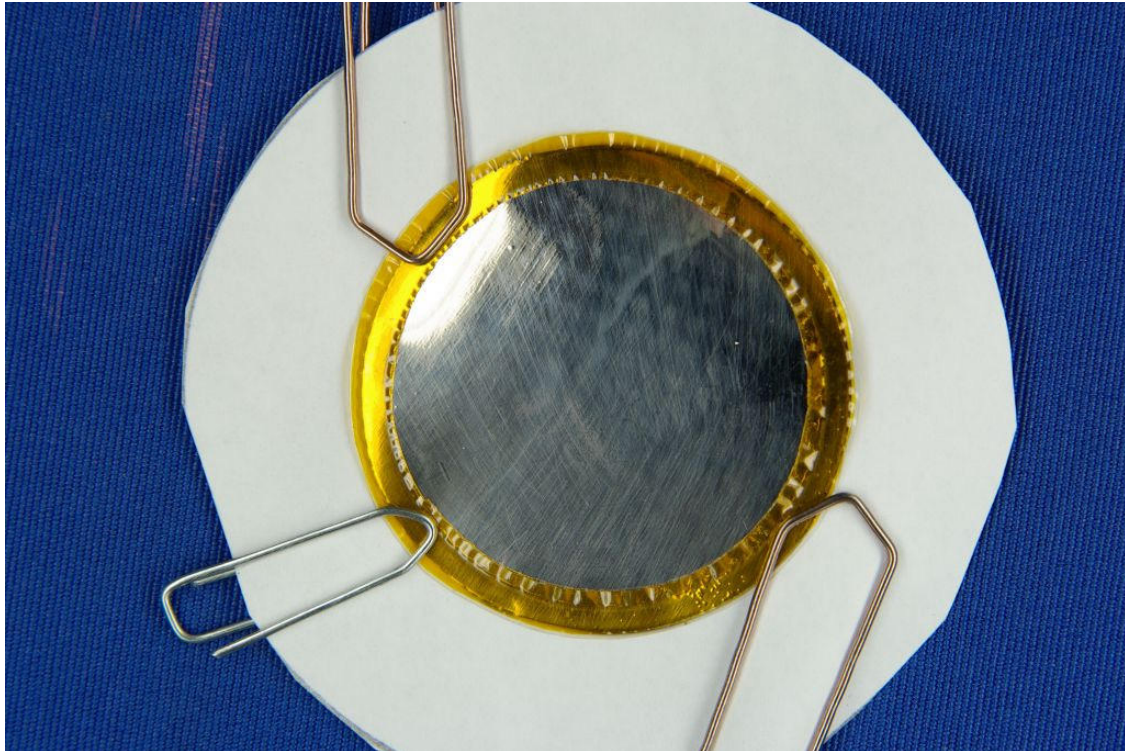


Abbildung 3.5: Mit Pt beschichteten 6FDA-4MPD-Membran nach einem zweiwöchigen Dauerversuch bei 200 °C und einem H₂-Feeddruck von 9 bar

Tabelle 3.5: Auswertung des Anforderungsprofils für die Eignung der untersuchten Polyimide als Basis der Metall-Polymer-Kompositmembran

	Schichthaftung	Temperaturbeständigkeit	Permeabilität	Selektivität
4MPD	x	5 Punkte	3 Punkte	0 Punkte
4MPD-DABA 9:1	Ausschluss	nicht untersucht	2 Punkte	0 Punkte
4MPD-DABA 4:1	Ausschluss	nicht untersucht	1 Punkt	1 Punkt
ODA-DABA 9:1	Ausschluss	nicht untersucht	0 Punkte	2 Punkte
ODA-DABA 4:1	Ausschluss	nicht untersucht	nicht untersucht	nicht untersucht
6FpDA-DABA 9:1	Ausschluss	nicht untersucht	nicht untersucht	nicht untersucht
6FpDA-DABA 4:1	Ausschluss	nicht untersucht	nicht untersucht	nicht untersucht

Die Versuche zur Schichthaftung erforderten zusätzlich einen Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft).

Zusammenfassung

In Phase 1 dieses Forschungsvorhabens sollte laut Antrag auf Basis eines Anforderungsprofils ein für die geplante Anwendung geeignetes Polymer ausgewählt werden. Dabei zeigte sich in Vorversuchen zur Schichthaftung von Forschungsstelle 3, dass mit Platin beschichtete Polyimide mit den Diaminen ODA und 6FpDA zur Schichtablösung neigen. In Permeationsversuchen mit Pt-beschichteten 4MPD-haltigen Polyimiden stellte sich das reine 6FDA-4MPD als geeignetes Polymer heraus, da keine Schichtablösung zu erkennen war und es die größte Permeabilität besaß. 6FDA-4MPD wurde ebenfalls auf seine Temperaturstabilität untersucht. Das Polymer erwies sich bei Permeationsversuchen bis 300 °C als geeignet.

3.2.1.2 Phase 2

Die während der Dauerversuche vorgenommenen Permeationsmessungen an den Pt-beschichteten 4MPD-haltigen Kompositmembranen zeigen, dass im Verlauf die H₂-Permeationsrate bei allen Membranen deutlich abnimmt (Degradation) und die Permeationsrate durch die Kompositmembran zu Beginn der Dauerversuche bereits erheblich niedriger ist, als die zu erwartende Permeationsrate durch eine reine Polymermembran mit gleicher Polymerdicke (anfängliche Reduktion). Abbildung 3.6: veranschaulicht beispielhaft diesen zeitlichen Verlauf der H₂-Permeationsrate durch eine Pt-6FDA-4MPD-Kompositmembran. Tabelle 3.6 zeigt zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse der mit Pt beschichteten 4MPD-haltigen Kompositmembranen.

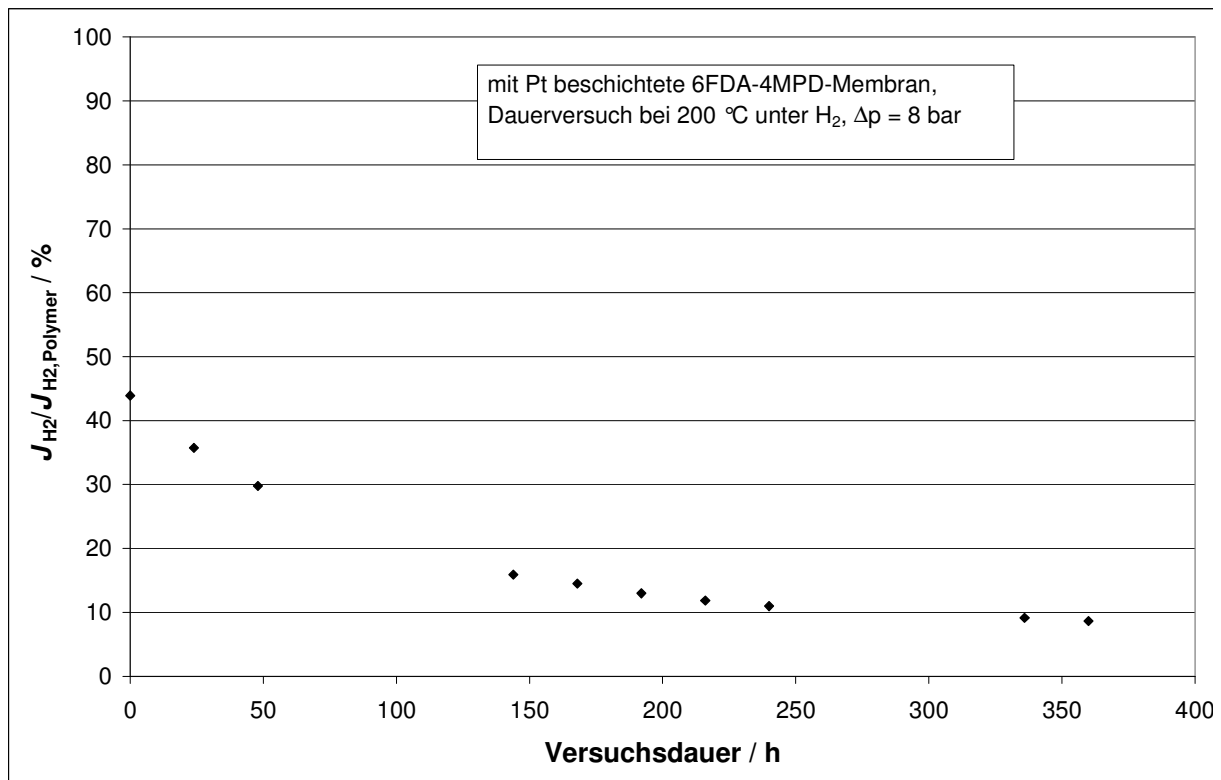


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der H₂-Permeationsrate einer Pt-6FDA-4MPD Membran im Verhältnis zu der zu erwartenden Permeationsrate durch die reine 6FDA-4MPD-Membran.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der Permeationsmessungen während der Dauerversuche zur Schichthaftung auf 4MPD-haltigen, Pt-beschichteten Kompositmembranen

	H ₂ - Permeationsrate zu Beginn des Versuchs / m ³ _N /(m ² h)	id. Trennfaktor zu Beginn des Versuchs	H ₂ - Permeationsrate am Ende des Versuchs / m ³ _N /(m ² h)	id. Trennfaktor am Ende des Versuchs
4MPD	0,157	201	0,0314	53,1
4MPD-DABA 9:1	0,213	216	0,0204	22,8
4MPD-DABA 4:1	0,129	224	0,0180	33,0

Es wurde vermutet, dass die anfängliche Reduktion der Permeationsrate auf den nicht zu vernachlässigenden Permeationswiderstand der Platinschicht zurückgeführt werden kann. Um diesen Verdacht zu bestätigen, wurde die zu erwartende Permeationsrate durch reines Platin mit gleicher Dicke (70 nm) aus Literaturdaten ermittelt [EBIS1968]. Die berechnete Permeationsrate beträgt lediglich 0,0014 m³_N/(m² h) und damit nur etwa ein bis zwei Prozent der Permeationsraten durch die Kompositmembranen. Die zur Berechnung dieses Wertes verwendete Gleichung wurde von Ebisuzaki et al. an Messwerte aus Permeationsmessungen mit Membranen unterschiedlicher Dicke in einem Temperaturbereich zwischen ca. 700 °C und 270 °C angepasst. Für die Berechnung der Permeationsrate war somit eine Extrapolation auf 200 °C notwendig. Allerdings kann diese deutliche Abweichung von den Versuchswerten nicht alleine durch die Extrapolation erklärt werden, da die verwendete Gleichung sehr gut mit den Messwerten von Ebisuzaki et al. bei niedrigen Temperaturen ab 270 °C übereinstimmt, also eine verlässliche Extrapolation über 70 K zu erwarten ist. Zur Kontrolle wurde aus Gleichungen für die Diffusion [LEW12000] und die Löslichkeit [SIEV1912] von Wasserstoff in Platin eine zweite Permeationsrate mit denselben Randbedingungen berechnet. Diese Permeationsrate beträgt 0,0021 m³_N/(m² h), weicht also im Vergleich mit der Permeationsrate durch die Kompositmembran nur geringfügig von dem aus den Daten von Ebisuzaki et al. bestimmten Wert ab. Offensichtlich zeigt eine sehr dünne Platinschicht ein deutlich anderes Permeationsverhalten als Folien, wie sie für Permeationsmessungen normalerweise eingesetzt werden. Inwieweit die beobachtete Degradation der H₂-Permeationsrate durch die Kompositmembranen auf Veränderungen der Platinschicht und damit auf deren außergewöhnliche Permeationseigenschaften zurückgeführt werden kann, konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Es wurde vielmehr davon ausgegangen werden, dass die Abnahme der Permeationsrate auf einen zunehmenden Stoffübergangswiderstand zwischen der Metallschicht und dem Polymer oder einer stärker werdenden Verunreinigung der Metallschicht auf der Feedseite zu suchen ist. Zwei weitere Versuche mit Palladium-Silber beschichteten 6FDA-4MPD-Membranen sollten Aufschluss darüber geben, inwieweit sich die beobachteten Effekte der anfänglichen Reduktion und der Degradation mit einer anderen Metallschicht reproduzieren lassen. Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 zeigen die

zeitlichen Verläufe der H_2 -Permeationsrate durch die Kompositmembranen (a) und (b).

Die Versuche wurde mit einem H_2 -Feeddruck von 9 bar und einer Membrantemperatur von 200 °C durchgeführt. Abbildung 3.7 ebenso wie Abbildung 3.8 zeigen, dass sowohl die anfängliche Reduktion als auch die Degradation bei Permeationsversuchen mit PdAg beschichteten Membranen zu beobachten sind. Allerdings fallen die Effekte weniger deutlich aus als bei Platin. Die anfängliche Reduktion beträgt nur ca. 10 % bei (a) bzw. 16 % bei (b), die Degradation geschieht bis etwa 70 % bzw. 54 % der erwarteten H_2 -Permeationsrate durch die reine Polymermembran. Der Unterschied in der anfänglichen Reduktion bei beiden Membranen kann darauf zurückgeführt werden, dass die H_2 -Permeationsrate durch die reine Polymermembran nur abgeschätzt wurde, die Permeabilitäten der 6FDA-4MPD-Membranen in einem gewissen Rahmen schwankten (vergl. Tabelle 3.3). Nach dem Ausbau wurde festgestellt, dass bei beiden Membranen die PdAg-Schicht während des Versuchs teilweise ablöste (siehe Abbildung 3.9). Dies geschah keineswegs unerwartet, da die PdAg-Schicht sich auf Grund der um ein Vielfaches höheren Löslichkeit des Wasserstoffs im Vergleich zu Pt wesentlich stärker ausdehnt und somit größere Spannungen an der Grenzfläche zwischen Metall und Polymer verursacht. Es besteht daher auf Grund der Ablösung der PdAg-Schicht die Möglichkeit, dass die Degradation vom vermehrten Wasserstoffstrom durch die nunmehr unbeschichteten Bereiche abgeschwächt wurde.

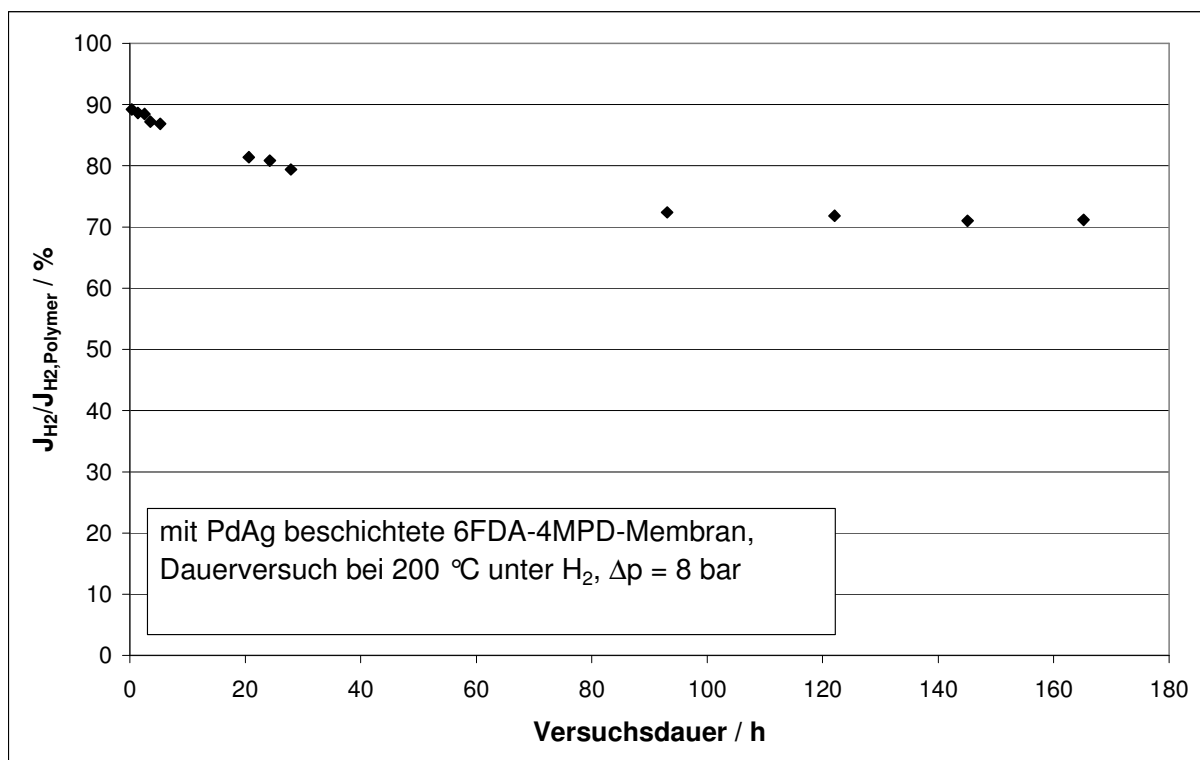


Abbildung 3.7: Verlauf der H_2 -Permeationsrate der PdAg-6FDA-4MPD Membran (a) im Verhältnis zu der zu Permeationsrate durch eine reine 6FDA-4MPD-Membran

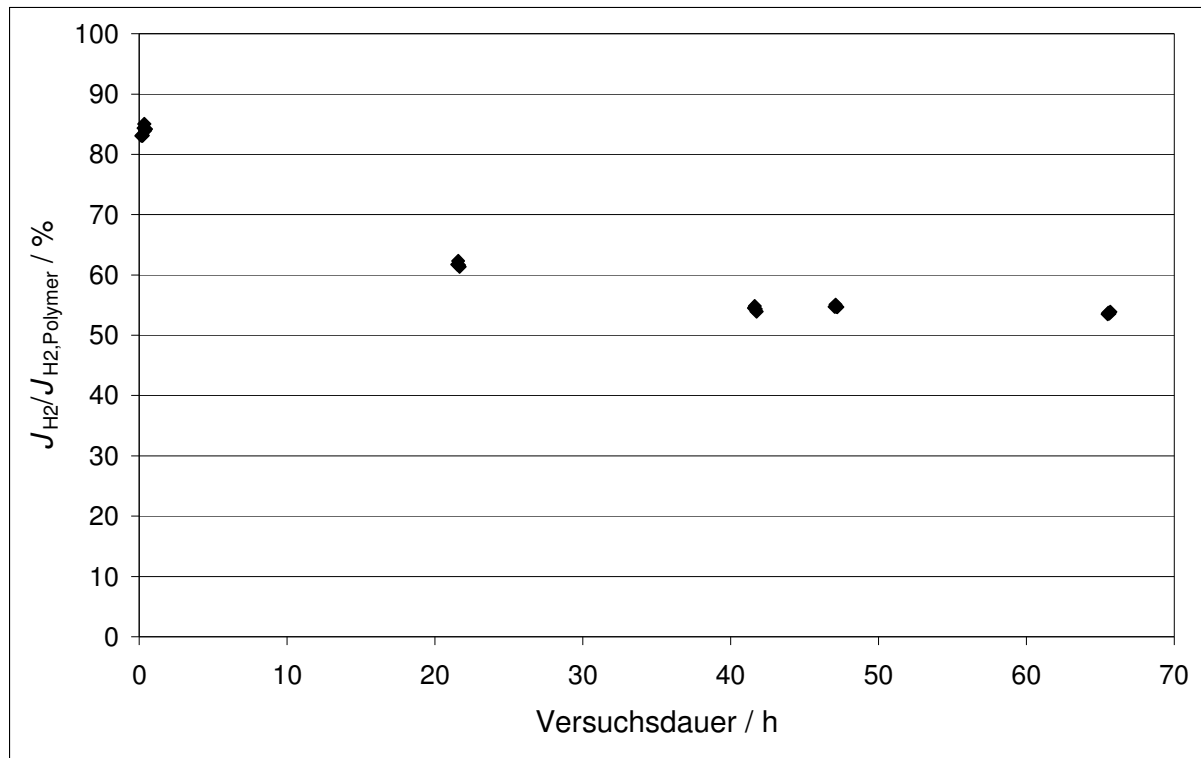


Abbildung 3.8: Verlauf der H_2 -Permeationsrate der PdAg-6FDA-4MPD Membran (b) im Verhältnis zu der zu Permeationsrate durch eine reine 6FDA-4MPD-Membran

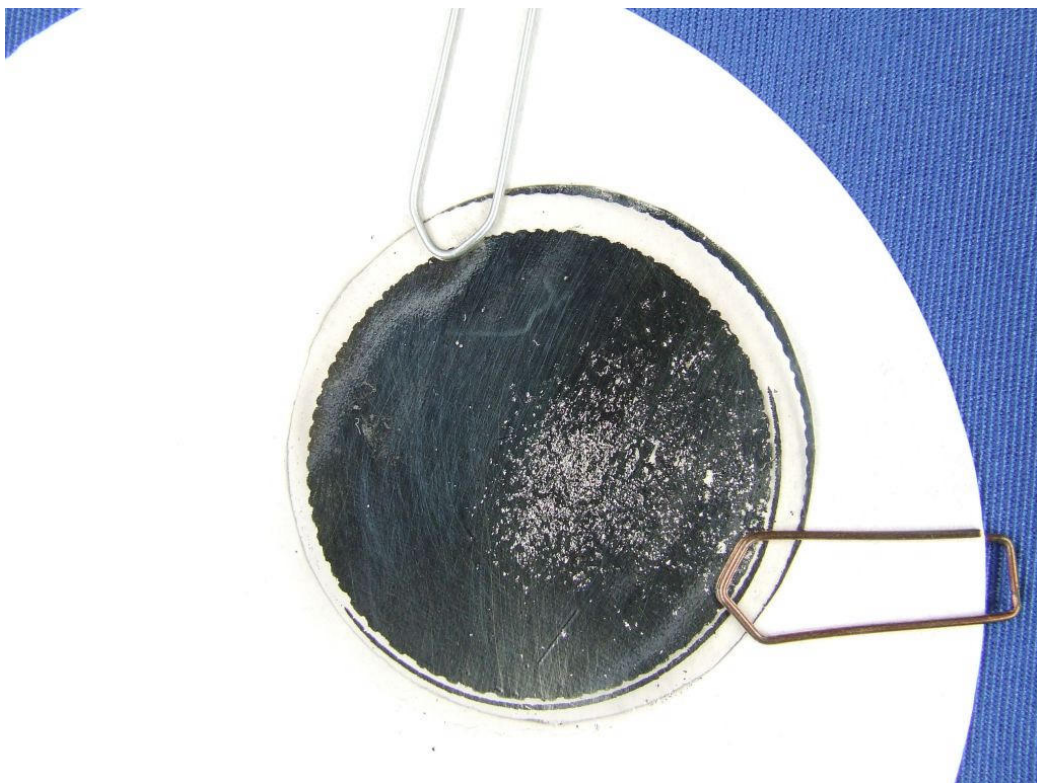


Abbildung 3.9: Ablösung der Metallschicht einer mit PdAg beschichteten 6FDA-4MPD Membran nach einem Dauerversuch bei 200 °C und einem H_2 -Feeddruck von 9 bar

Auf die ersten Permeationsversuche mit beschichteten Polymermembranen wurden zwei Monate (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft) verwendet.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse wurden die folgenden Ursachen für die anfängliche Reduktion und die Degradation der H₂-Permeationsrate in Betracht gezogen:

1. Veränderung der Polymerkettenanordnung innerhalb der Membran
Es kann zu Umlagerungsvorgängen innerhalb der Polymermembran kommen. Dadurch werden die Diffusionslücken, die den Permeanden zur Verfügung stehen, kleiner und die Permeationsrate nimmt ab.
2. Verunreinigung der Metalloberfläche
Die Metalloberfläche kann durch adsorbierte Fremdstoffe vergiftet oder durch Zersetzungsprodukte (z.B. aus den Dichtungen) verunreinigt sein und so zu einer Degradation führen.
3. Interaktion / Reaktion zwischen Metall und Polymer
Es kann zu Reaktionen oder Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall kommen, in Folge derer es zu einer Vernetzung/Verdichtung des Polymers in unmittelbarer Umgebung des Metalls kommt. Die Vernetzung/Verdichtung erhöht dabei den Transportwiderstand vom Metall ins Polymer. Von Kupfer ist bekannt, dass es nach der Abscheidung auf einem Polyimid bei erhöhten Temperaturen dazu neigt, in das Polymer zu diffundieren und dort Cluster zu bilden [TROM1985]. Bei der Clusterbildung kann es ggf. zur Verdrängung des Polymers kommen, was mit einer Verdichtung des Materials gleichzusetzen ist und somit die Permeabilität der Membran senkt.
4. Durch Plasmabehandlung hervorgerufene Veränderung an der Oberfläche des Polymers
Die Vorbehandlung des Polymers mit dem hochenergetischen Argon-Plasma kann zu Abspaltungen von fluorierten CF₃-Gruppen aus den Polymerketten führen. Die dadurch frei gewordenen Bindungsplätze an den Kohlenstoffatomen sind chemisch aktiv. Dies kann zu einer Umstrukturierung des Polymers führen [YANG2005].

Die Skizze in Abbildung 3.10 veranschaulicht die Positionen der für die Reduktion und Degradation in Betracht gezogenen Vorgänge in Metall-Polymer-Kompositmembranen. Zur Untersuchung der möglichen Einflüsse der oben genannten Punkte wurden daraufhin Versuche durchgeführt, die im Folgenden erläutert und deren Ergebnisse dargestellt werden.

Verunreinigung der Metalloberfläche

Zur Untersuchung des Einflusses einer Verunreinigung der Metalloberfläche auf der Feedseite wurden mehrere Versuche durchgeführt. Da sowohl die anfängliche Reduktion als auch die Degradation bei Pt-beschichteten Membranen deutlich stärker

war, wurden diese Versuche mit diesen Membranen durchgeführt.

Im ersten Versuch wurde eine 6FDA-4MPD-Membran mit lediglich 5 nm Platin beschichtet. Die anfängliche H_2 -Permeationsrate betrug bei einem Feeddruck von 9 bar

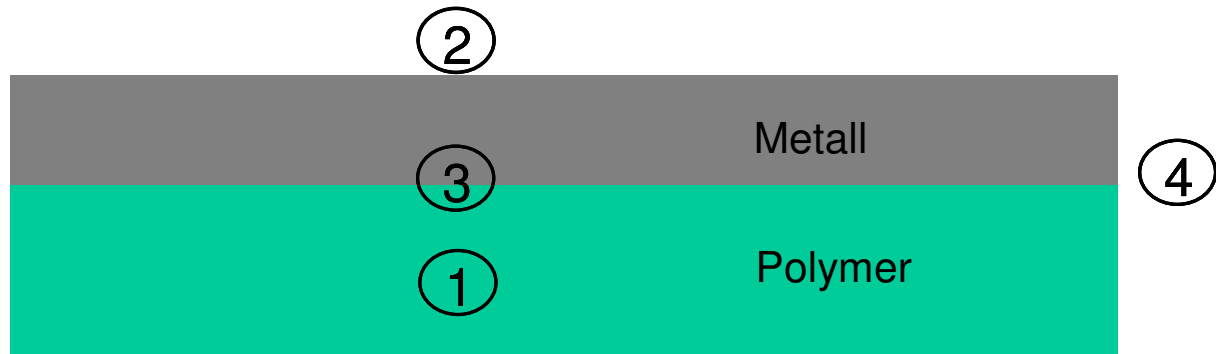


Abbildung 3.10: Positionen der für die Reduktion und Degradation in Betracht gezogenen Vorgänge

und einer Membrantemperatur von 200 °C $0,283\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$ und nahm innerhalb einer Woche auf $0,06\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$ ab. Im Anschluss daran wurde die Membran ausgebaut und die Pt-Schicht vollständig entfernt. Nach einem erneuten Einbau betrug die H_2 -Permeationsrate $0,564\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$ bei gleichem Feeddruck und gleicher Membrantemperatur. Dies entspricht einer H_2 -Permeabilität von 945 Barrer. Ein Wert, der für unbeschichtete 6FDA-4MPD-Membranen erwartet werden kann. Die Membran wurde wiederum ausgebaut und mit einer 5 nm dicken Pt-Schicht versehen. Nach dem Einbau betrug die anfängliche H_2 -Permeationsrate bei gleichen Betriebsparametern $0,279\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$ und ist somit nahezu identisch mit der ursprünglichen H_2 -Permeationsrate zu Beginn des ersten Versuchs.

Eine weitere 6FDA-4MPD-Membran wurde mit 25 nm Platin beschichtet und bei 9 bar H_2 -Feeddruck und 200 °C vermessen. Die Permeationsrate betrug, nachdem die H_2 -Permeationsrate auf Grund der Membrandegradation gesunken ist, am Ende des Versuchs $0,118\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$. Die Membran wurde dann ausgebaut und die obersten Atomlagen der Metallschicht – inklusive eventueller Verunreinigungen an der Feedoberfläche – entfernt. Die H_2 -Permeationsrate zu Beginn des zweiten Versuchs betrug $0,120\text{ m}_N^3/(\text{m}^2\text{ h})$ entspricht also im Rahmen der Messgenauigkeit der H_2 -Permeationsrate am Ende des vorhergehenden Versuchs.

Die Versuche zum Einfluss eventueller Verunreinigungen der Metalloberfläche auf der Feedseite erbrachten folgende Ergebnisse:

1. Eine Verunreinigung der Metalloberfläche auf der Feedseite kann als Ursache für die anfängliche Reduktion und Degradation der H_2 -Permeationsrate ausgeschlossen werden. Durch Entfernung der obersten Atomlagen und der potentiellen Verunreinigungen hätte eine Regenerierung der Membran stattfinden müssen. Die oben geschilderten Versuche zeigen jedoch, dass sich die H_2 -Permeationsrate praktisch nicht ändert.
2. Die beobachtete Degradation bei den Kompositmembranen muss jedoch mit der Metallschicht in Zusammenhang stehen, da eine vollständige Entfernung der

Metallschicht zu einer Aufhebung der Verringerung der H₂-Permeationsrate durch die Degradation führt.

- Die anfängliche Reduktion ist zumindest bei einer Schicht aus Platin nahezu unabhängig von der Dicke der Metallschicht, sofern die Schichtdicke einen Wert von ca. 70 nm nicht deutlich übersteigt. Der zweite Versuch mit einer mit 5 nm Pt beschichteten 6FDA-4MPD Membran zeigte, dass die H₂-Permeationsrate im Vergleich zu einer vorher unbeschichteten Membran um etwa 50 % sinkt ($0,279 \text{ m}_N^3/(\text{m}_2 \text{ h}) \leftrightarrow 0,564 \text{ m}_N^3/(\text{m}_2 \text{ h})$). Bei einer mit ca. 70 nm Pt beschichteten Membran sind es etwa 55 % (siehe Abbildung 3.6).

Veränderung der Polymerkettenanordnung innerhalb der Membran

Ein über einen Zeitraum von zwei Wochen bei einer Membrantemperatur von 200 °C durchgeführter Permeationsversuch mit Wasserstoff bei einer unbeschichteten 6FDA-4MPD Membran zeigte nur eine leichte Verringerung des H₂-Flusses, wie Abbildung 3.11 zeigt. Die ermittelte Wasserstoffpermeabilität veränderte sich in den ersten 69 Stunden nur geringfügig um 1,6% und blieb dann näherungsweise konstant. Nach einer Versuchsdauer von 165 Stunden war die Permeabilität um 1,3% niedriger als zu Versuchsbeginn. Somit kann in diesen Zeiträumen die Umlagerung der Ketten im unbeschichteten Polymer bei Temperaturen von 200 °C als Ursache für die Degradation ausgeschlossen werden.

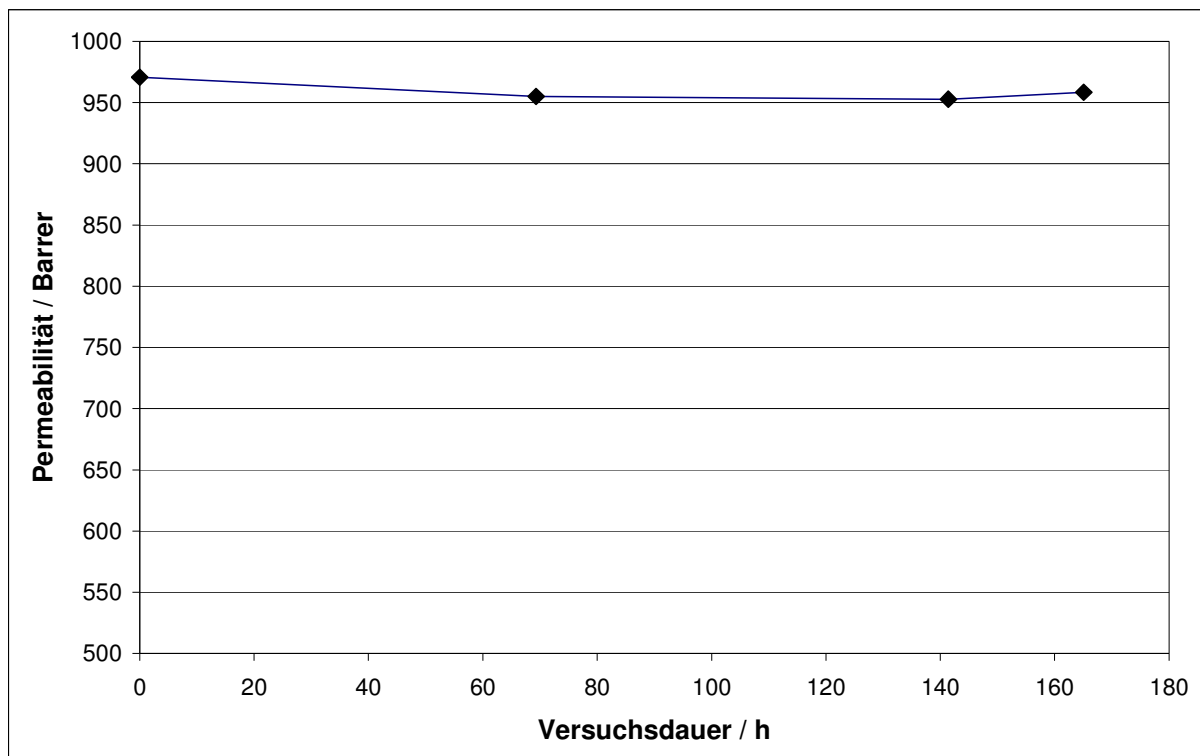


Abbildung 3.11: Verlauf der H₂-Permeabilität einer unbeschichteten 6FDA-4MPD-Membran

Interaktion / Reaktion zwischen Metall und Polymer

Um Hinweise auf Vernetzungsreaktionen zwischen Metall- und Polymerschicht zu bekommen, wurde während eines Versuchs mit einer PdAg-beschichteten 6FDA-4MPD-Membran permeatseitig ein Massenspektrometer angeschlossen. Die zu Versuchsbeginn und nach ca. 190 h erstellten Massenspektren des Permeats werden in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 gezeigt. Es wurden nur Wasserstoff und Wasserdampf detektiert, weshalb eine Reaktion zwischen Metall und Polymer sehr wahrscheinlich nicht für die Degradation verantwortlich ist. Die Peaks bei einer Massenzahl von 17 bzw. 18 können dabei dem Wasserdampf zugeordnet werden, dass durch Desorption von den Metalloberflächen im Versuchsstand freigesetzt wird. Die unterschiedliche Höhe der Wasserdampfpeaks in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 ist auf unterschiedliche lange Evakuierungsvorgänge der Permeatseite zurückzuführen. Dass der Wasserdampf das Reaktionsprodukt aus Wasserstoff und Luftsauerstoff ist, kann ausgeschlossen werden, weil weder Sauerstoff noch Stickstoff detektiert wurden. Die Versuche wurden mit Hilfe der Forschungsstelle 3 durchgeführt.

Das Ergebnis dieses Versuchs wird von der Arbeit von Strunskus et al. bestätigt [STRU1996]. Diese untersuchten die Wechselwirkungsmechanismen von Metallen – darunter auch Pd – mit Polyimidoberflächen (PMDA-ODA). Die Autoren konnten zeigen, dass Palladium ebenso wie Gold, Silber und Kupfer keine chemischen Bindungen mit der Polyimidoberfläche eingehen, im Gegensatz zu Chrom und Kalium.

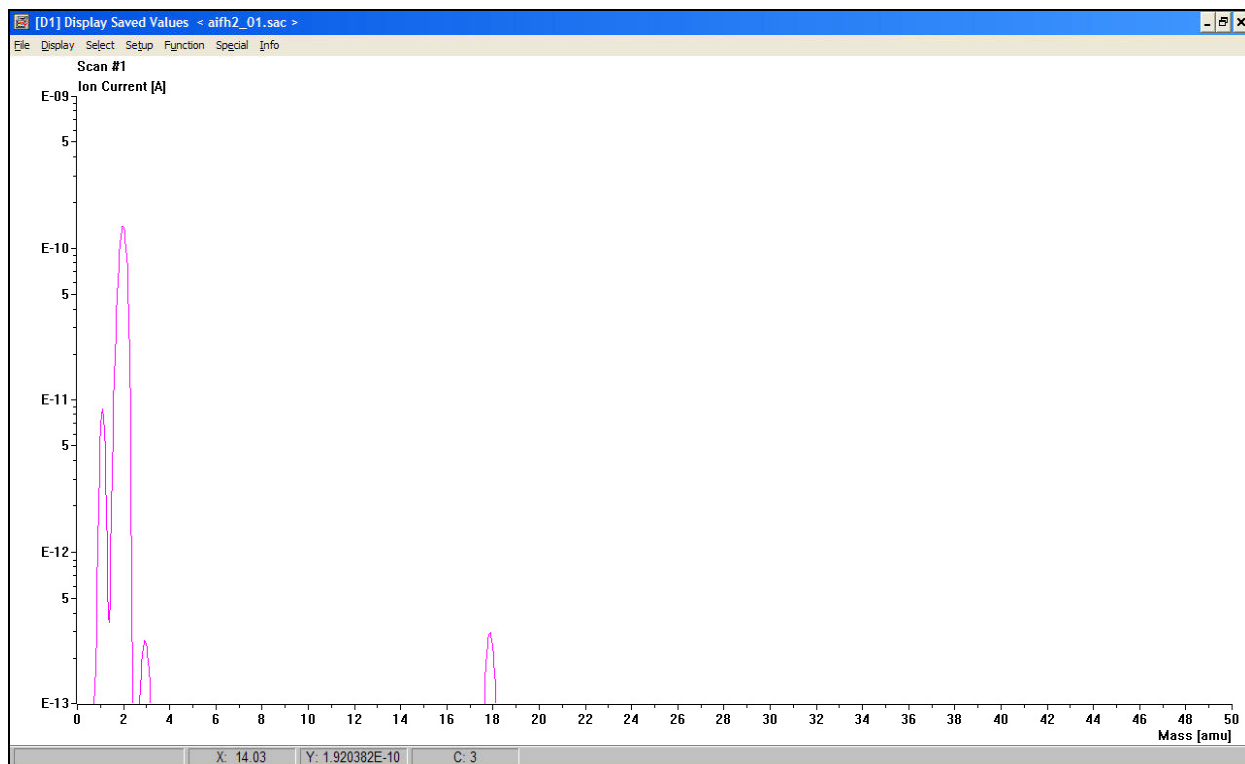


Abbildung 3.12: Permeatseitig erstellte Massenspektren einer mit PdAg beschichteten 6FDA-4MPD-Membran bei Versuchsbeginn.

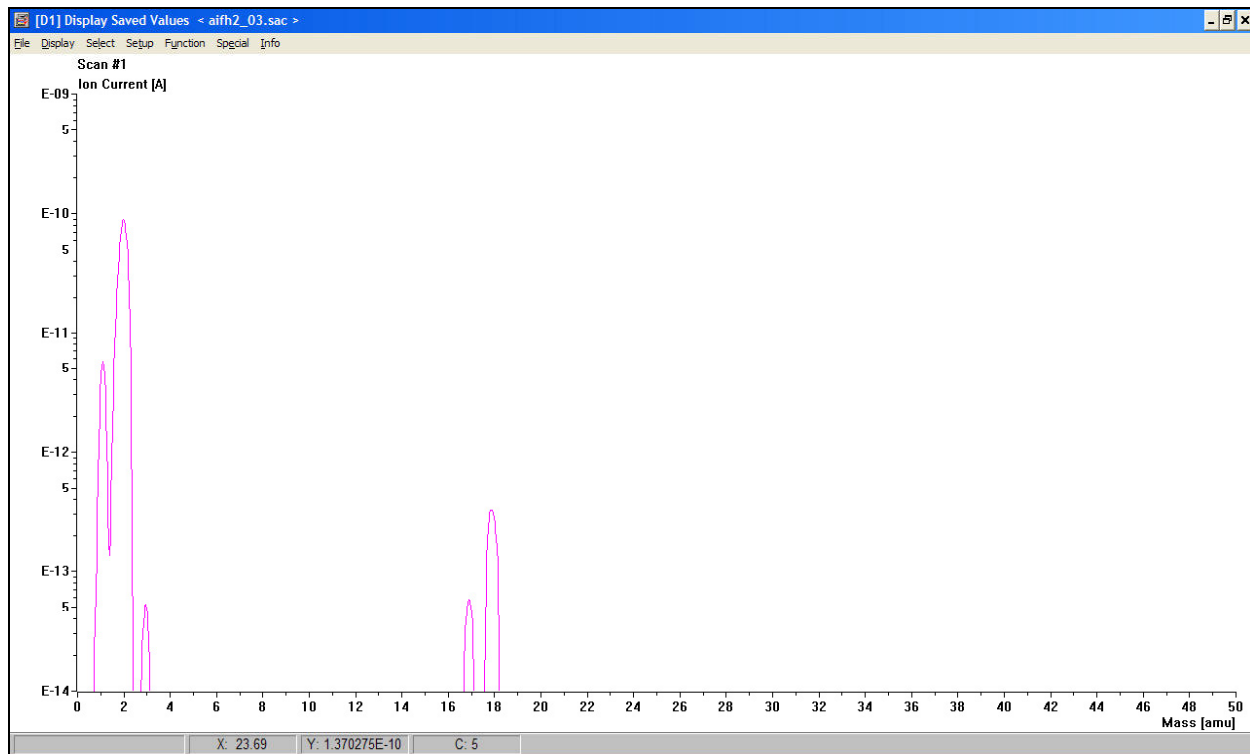


Abbildung 3.13: Permeatseitig erstellte Massenspektren einer mit PdAg beschichteten 6FDA-4MPD-Membran nach ca. 190 h Versuchsdauer.

Um eine eventuelle Diffusion des Metalls in das Polymer als Grund für den Abfall der Permeationsrate zu untersuchen, wurde eine Kompositmembran hergestellt, die zwischen der Polymermembran (6FDA-4MPD) und der Metallschicht (Pt) eine Diffusionssperre aus 3 nm Titan aufwies. Titan wurde ausgewählt, da nach einem Modell von Chou und Tang [CHOU1984] zu erwarten ist, dass Titan mit dem Sauerstoff im Polyimid eine chemische Bindung eingeht und so auf der Oberfläche des Polymers verbleibt und die Pt-Schicht an einer Diffusion ins Polymer hindert.

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der H_2 -Permeationsmessungen zu sehen. Deutlich ist zu erkennen, dass die Ti-Schicht einen nachteiligen Effekt auf den H_2 -Fluss hat. Im Vergleich mit der H_2 -Permeationsrate durch eine 6FDA-4MPD-Membran liegt die H_2 -Permeationsrate durch die Kompositmembran zu Beginn des Versuchs bei lediglich knapp 19 %. Ebenso wie bei der zuvor vermessenen Pt-6FDA-4MPD-Membran ist ein drastischer Abfall des H_2 -Flusses zu sehen. Zu Beginn des Versuchs lag die H_2 -Permeationsrate bei $0,080 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ und fiel anschließend auf einen Wert von $0,016 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h})$, was einer Verringerung von 80 % entspricht. Bei der reinen Pt-6FDA-4MPD-Membran lagen die Permeationsraten zwischen $0,157 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ zu Beginn und $0,0314 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ am Ende des Versuchs. Der Abfall der H_2 -Permeationsrate lag auch hier bei 80 % bei einer vergleichbaren Versuchsdauer.

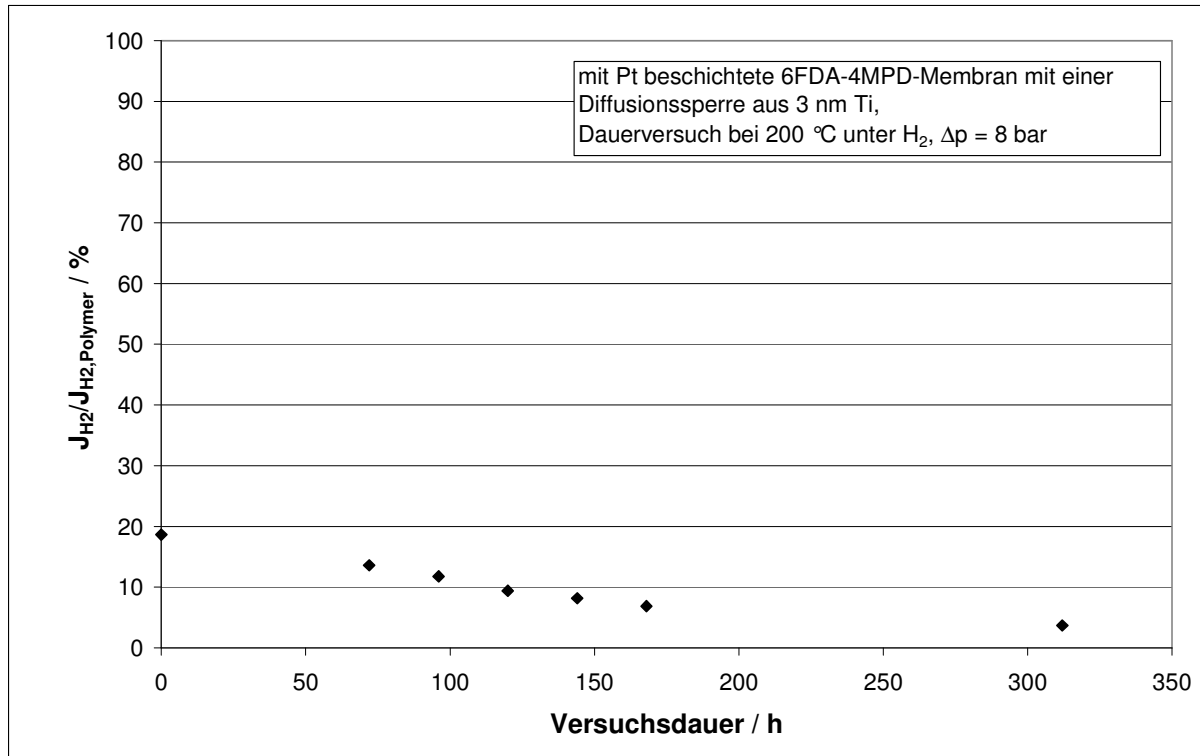


Abbildung 3.14: Zeitlicher Verlauf der H_2 -Permeationsrate einer Pt-6FDA-4MPD Membran mit einer Ti-Diffusionssperre im Verhältnis zu der zu erwartenden Permeationsrate durch die reine 6FDA-4MPD-Membran.

Aus den Versuchen zur Metall-Polymer-Interaktion kann gefolgert werden:

1. Die Abnahme der H_2 -Permeationsrate im Versuchsverlauf kann nicht auf Reaktionen zwischen Metall und Polymer zurückgeführt werden, da keine Reaktionsprodukte im Permeat zu finden waren.
2. Diffusion des Metalls ins Polymer ist ebenfalls als Ursache auszuschließen, da durch Aufbringen einer Ti-Diffusionssperre keine Änderung des Abfalls der H_2 -Permeationsrate im Vergleich mit der H_2 -Permeationsrate zu Beginn des Versuchs erreicht werden konnte.

Durch Plasmabehandlung hervorgerufene Veränderung an der Oberfläche des Polymers

Um die unmittelbaren Auswirkungen der Vorbehandlung der Polymermembranen mit Argonplasma auf ihre Permeabilität zu untersuchen, wurden je eine Polymermembran (6FDA-4MPD) bei einer Membrantemperatur von 35 °C bzw. 200 °C und Feeddrücken von 9 bar bzw. 5 bar vermessen und die Permeabilität bestimmt. Anschließend wurden diese Membranen einer Plasmabehandlung unterzogen und erneut vermessen. Die Ergebnisse der Messungen bei einer Temperatur von 35 °C sind in Tabelle 3.7 zu sehen. Tabelle 3.8 zeigt die Ergebnisse bei 200 °C.

Tabelle 3.7: Vergleich der H₂- und N₂-Permeabilitäten einer 6FDA-4MPD-Membran bei einer Membrantemperatur von 35 °C vor und nach der Behandlung mit Argonplasma

	P_{N_2} / Barrer	P_{H_2} / Barrer	id. Trennfaktor
6FDA-4MPD	38,4	596,9	15,5
plasmabehandeltes 6FDA-4MPD	3,83	77,9	20,3

rel. Änderung / %	- 90,0	- 86,9	+ 23,6
-------------------	--------	--------	--------

Die Permeabilitäten der reinen Membran zeigen gute Übereinstimmungen mit den zuvor gemessenen Permeabilitäten und den Literaturwerten. Nach erfolgter Plasmabehandlung ist eine starke Verringerung der Permeabilität bei beiden Messgasen zu erkennen. Die Plasmabehandlung bewirkt eine Veränderung der Polymerstruktur im Bereich der Membranoberfläche. Die für die Gaspermeation wichtigen Zwischenräume der Polymerketten wurden offenbar durch die Plasmabehandlung verringert. Das Angebot an ausreichend großen Lücken für die Permeanden wird kleiner und die Permeabilität nimmt dadurch ab. Die Zunahme des idealen Trennfaktors zeigt, dass von der Veränderung der Polymeroberfläche die größeren Stickstoffmoleküle mehr betroffen sind als die Wasserstoffmoleküle.

Tabelle 3.8: Vergleich der H₂- und N₂-Permeabilitäten einer 6FDA-4MPD-Membran bei einer Membrantemperatur von 200 °C vor und nach der Behandlung mit Argonplasma

	P_{N_2} / Barrer	P_{H_2} / Barrer	id. Trennfaktor
Reine Polymermembran	126	1459	11,6
Plasmabehandelte Polymermembran	64	1308	20,6

rel. Änderung / %	- 49,2	- 10,3	+ 43,7
-------------------	--------	--------	--------

Die bei 200 °C vermessene 6FDA-4MPD-Membran weist ungewöhnlich hohe Permeabilitäten auf. Diese werden durch die Plasmabehandlung reduziert. Das Ausmaß der Reduktion ist deutlich geringer als bei 35 °C (vgl. Tabelle 3.7). Die H₂-Permeabilität nimmt durch die Plasmabehandlung um 10,3% ab. Diese Tendenz stimmt mit der Reduktion der PdAg beschichteten 6FDA-4MPD-Membranen überein (vgl. Tabelle 3.7 und Tabelle 3.8). Die Reduktion ist bei 35 °C größer als bei 200 °C, weil vermutlich die Kettenbeweglichkeit des behandelten Polymers auf Grund der hohen Temperaturen immer noch sehr hoch ist, und deshalb hohe Gasflüsse möglich sind. Bemerkenswerter Weise ist der ideale Trennfaktor der bei 200 °C vermessenen Membran größer als bei der bei 35 °C untersuchten Membran. Es ist zudem bemerkenswert, dass die Trenncharakteristik (Verhältnis von H₂-Permeabilität zum H₂/N₂-Trennfaktor) dieser Membran im Bereich des derzeitigen Optimums für Polymermembranen liegt (vergl. [ROBE2008]).

Zusätzlich wurde ein Versuch mit einer Pt-6FDA-4MPD-Membran durchgeführt, die mit dem anodischen Vakuumlichtbogenverfahren hergestellt wurde. Das Verfahren besitzt für Polymere günstigere Teilchenenergien. Die Veränderungen im Polymer durch das Auftreffen der energiereichen Teilchen ist weniger tiefgreifend, gleichzeitig können

allerdings vergleichbare Hafteigenschaften der Metallschicht erreicht werden. Die Dicke der Pt-Schicht war in etwa genauso groß wie die Dicke der durch das Magnetron-Sputtern hergestellten Schichten. Vor der Beschichtung wurden die H₂- und N₂-Permeabilitäten der Polymermembran bei 9 bar Feeddruck und 200 °C bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen mit der Kompositmembran sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

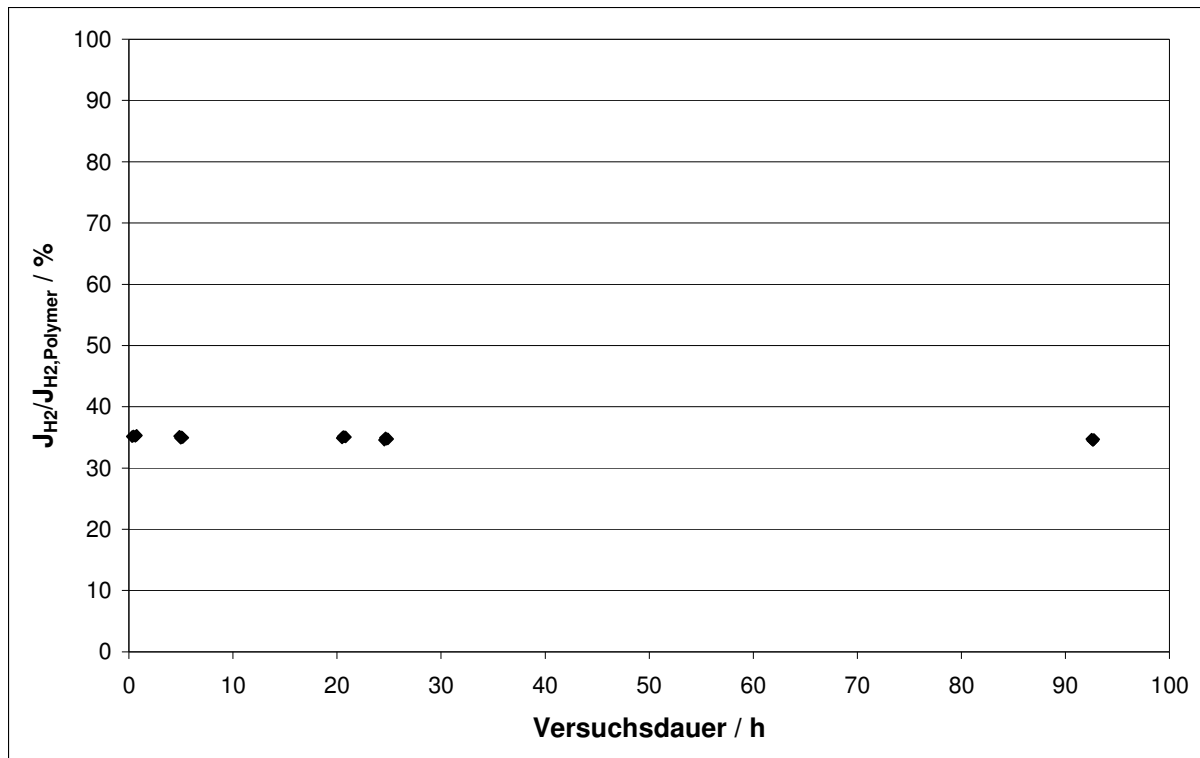


Abbildung 3.15: Zeitlicher Verlauf der H₂-Permeationsrate einer mit dem anodischen Vakuumlichtbogenverfahren hergestellten Pt-6FDA-4MPD Membran im Verhältnis zu der zu erwartenden Permeationsrate durch die reine 6FDA-4MPD-Membran.

Es ist zu erkennen, dass die H₂-Permeationsrate über der gesamten Versuchsdauer konstant bleibt, allerdings nur 35 % der H₂-Permeationsrate durch die unbeschichtete Polymermembran beträgt. Der Vergleich mit der ebenfalls bestimmten N₂-Permeationsrate ergibt einen Trennfaktor von 12,9. Dieser Wert entspricht dem Trennfaktor der unbeschichteten Polymermembran. Die in Abbildung 3.15 gezeigte H₂-Permeationsrate ist somit die Permeationsrate durch die unbeschichteten Bereiche der Membran. Der Anteil des unbeschichteten Polymers an der Oberfläche der Membran war sehr hoch, da eine auf der Membran befindliche Schutzfolie für die Abschattung dieser Bereiche während der Beschichtung sorgte, diese Folie allerdings wegen Ablösung und daraus resultierender Leckage für die Vermessung der Kompositmembran entfernt werden musste. Es kann davon ausgegangen werden, dass Wasserstoffpermeation durch die Metallschicht nicht stattfand. Die Untersuchung der Zusammensetzung der Metallschicht ergab, dass neben einem Anteil von 70 % Platin noch Kupfer und Zink in der Schicht vorlagen. Offensichtlich wurde während des Beschichtungsvorgangs neben dem Platin auch ein Teil der Quelle verdampft und kondensierte auf dem Polymer. Eine verlässliche Aussage über die Veränderung des Polymers und dessen Permeationseigenschaften durch die Einwirkungen des Beschichtungsverfahrens ist nicht möglich.

Die Gaspermeation fand offensichtlich durch Bereiche statt, die während der Beschichtung von der Schutzfolie abgedeckt wurden, und damit nicht dem Plasma ausgesetzt waren.

In welchem Ausmaß die Einwirkungen des Plasmas beim Magnetron-Sputtern Einfluss auf die beobachtete Degradation haben wurde dadurch untersucht, dass drei 6FDA-4MPD-Membranen bei Temperaturen von 200 °C und H₂-Feeddrücken von je 3 bar (Membran i), 5 bar (Membran ii) und 9 bar (Membran iii) vermessen wurden. Anschließend wurden diese Membranen ohne Plasmabehandlung mit PdAg beschichtet und in Dauerversuchen erneut vermessen. Das Degradationsverhalten dieser Kompositmembranen, zeigen Abbildung 3.17 bis Abbildung 3.19. Es ist bei jeder Kompositmembran eine Degradation zu erkennen. Sie ist jedoch nicht einheitlich. Bei den Membranen i und iii ist eine anfängliche Reduktion zwischen 40 % und 50 % zu erkennen. Dies liegt im Bereich der Reduktionen, die bei den Pt-beschichteten Membranen festgestellt wurde. Die Permeationsrate steigt allerdings bei den Membranen i und iii im Gegensatz zu den Pt-beschichteten Membranen zunächst an. Der Anstieg ist allerdings bei Membran i nur kurzfristig – nach ca. 24 h wird die ursprüngliche Permeationsrate wieder annähernd erreicht – wohingegen bei Membran iii die Permeationsrate nach ca. 140 h noch nicht dem Wert zu Beginn des Versuchs gleicht. Der Verlauf der Permeationsrate von Membran ii ist vergleichbar mit dem Verlauf der vorbehandelten PdAg-6FDA-4MPD-Membranen (siehe Abbildung 3.7 und Tabelle 3.8). Die Degradation nach ca. 20 h beträgt bei der vorbehandelten Membran in etwa 9 %, wohingegen bei Membran ii die Permeationsrate um ungefähr 6 % sinkt, allerdings lässt dieser Unterschied nicht zwingend den Schluss zu, dass die Degradation ohne die Plasmabehandlung geringer ausfällt. Die Ursache für die unterschiedlichen Degradationscharakteristiken konnte nicht ermittelt werden.

Die Haftung der PdAg-Schichten auf den Membranen i bis iii war ausnahmslos gut. Keine der Membranen zeigte im Gegensatz zu der vorbehandelten Membran Ablösungserscheinungen. Eine Plasmavorbehandlung scheint also nicht zwangsweise notwendig zu sein. In Abbildung 3.16 wird Membran iii nach dem Dauerversuch gezeigt. Die auf der Metalloberfläche zu erkennenden Strukturen sind größtenteils Reflektionen. Die eher senkrecht verlaufenden Streifen im rechten unteren Viertel waren bereits nach der Beschichtung erkennbar, sind also nicht das Resultat der Einwirkungen von Temperatur oder Wasserstoff. Die im linken oberen Viertel erkennbare Falte rührt sehr wahrscheinlich vom Einbau der Kompositmembran her. Dabei besteht die Möglichkeit, dass die Membran nicht vollständig eben auf der Unterlage in der Messzelle aufliegt und es beim Aufsetzen der Dichtungen des oberen Messflansches zur Faltenbildung kommt. Trotz der starken Krümmung der Membran und des hohen H₂-Feeddrucks von 9 bar blieben die Schicht und die Membran intakt.

Tabelle 3.9 fasst noch einmal die Ergebnisse der Messungen mit PdAg-beschichteten Membranen zusammen. Die vorbehandelten Membranen weist dabei sowohl die höchsten Permeationsraten als auch die höchsten idealen Trennfaktoren aller vermessenen Membranen auf. Auffällig sind die im Vergleich zur vorbehandelten Membran sehr niedrigen anfänglichen idealen Trennfaktoren der Membranen i bis iii. Diese werden dadurch verursacht, dass auf Grund der vorhergehenden Vermessung der reinen Polymembranen bei i und ii die beschichtete Membran anschließend direkt in die Mess-

zelle eingebaut wurde und nicht mit einem Schutzring versehen wurde. Dadurch hatte die Dichtung der Messzelle direkten Kontakt mit der Schicht, so dass diese von der Dichtung beschädigt wurde. Im Fall der Membran iii wurde die Polymermembran bereits mit einem Schutzring aus einer Polyimidklebefolie versehen, der jedoch nach dem Versuch nicht entfernt werden konnte. Dies führte bei der Beschichtung zur Abschattung der Randbereiche der Membran und damit zu einer nicht vollständigen Beschichtung, wodurch sich der sehr niedrige anfängliche, ideale Trennfaktor erklären lässt.



Abbildung 3.16: Intakte Metallschicht einer PdAg-6FDA-4MPD Membran (iii) ohne Plasmabehandlung nach einem einwöchigen Dauerversuch bei 200 °C und einem H₂-Feeddruck von 9 bar

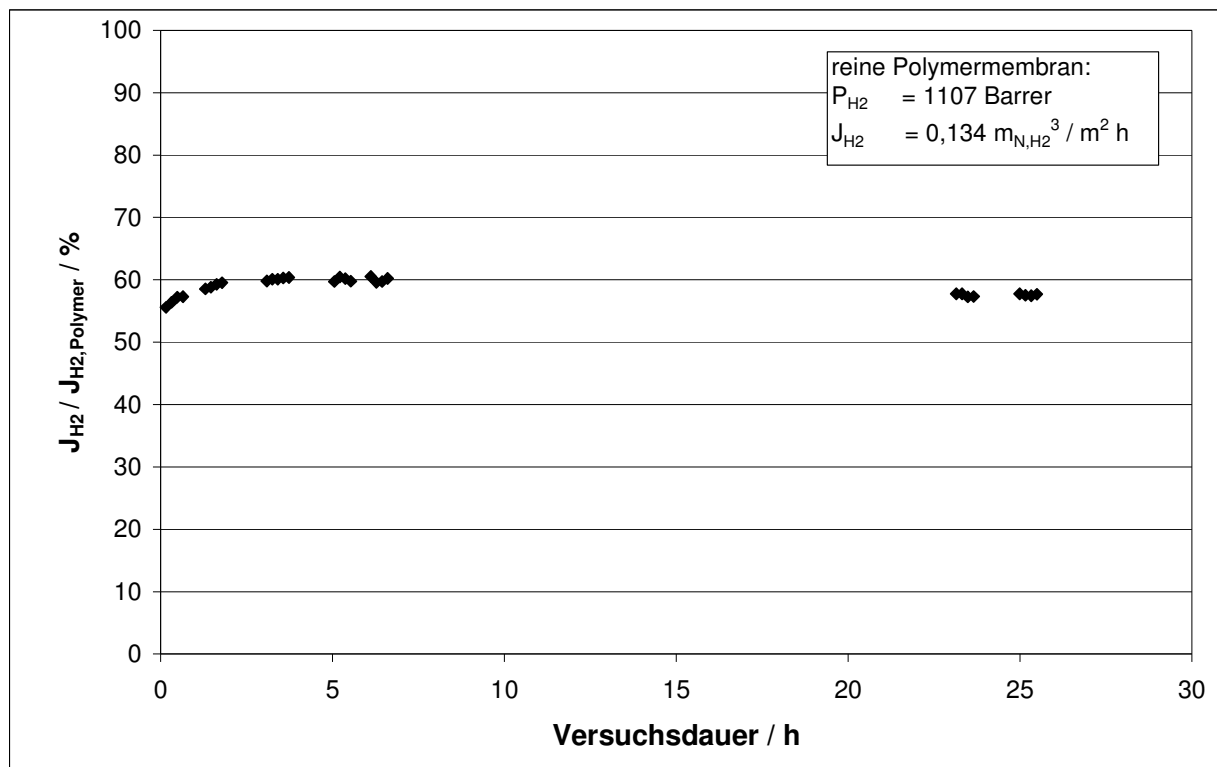


Abbildung 3.17: Verlauf der H₂-Permeationsrate einer unbehandelten PdAg-6FDA-4MPD-Membran (i) bei 200 °C und 3 bar Feeddruck

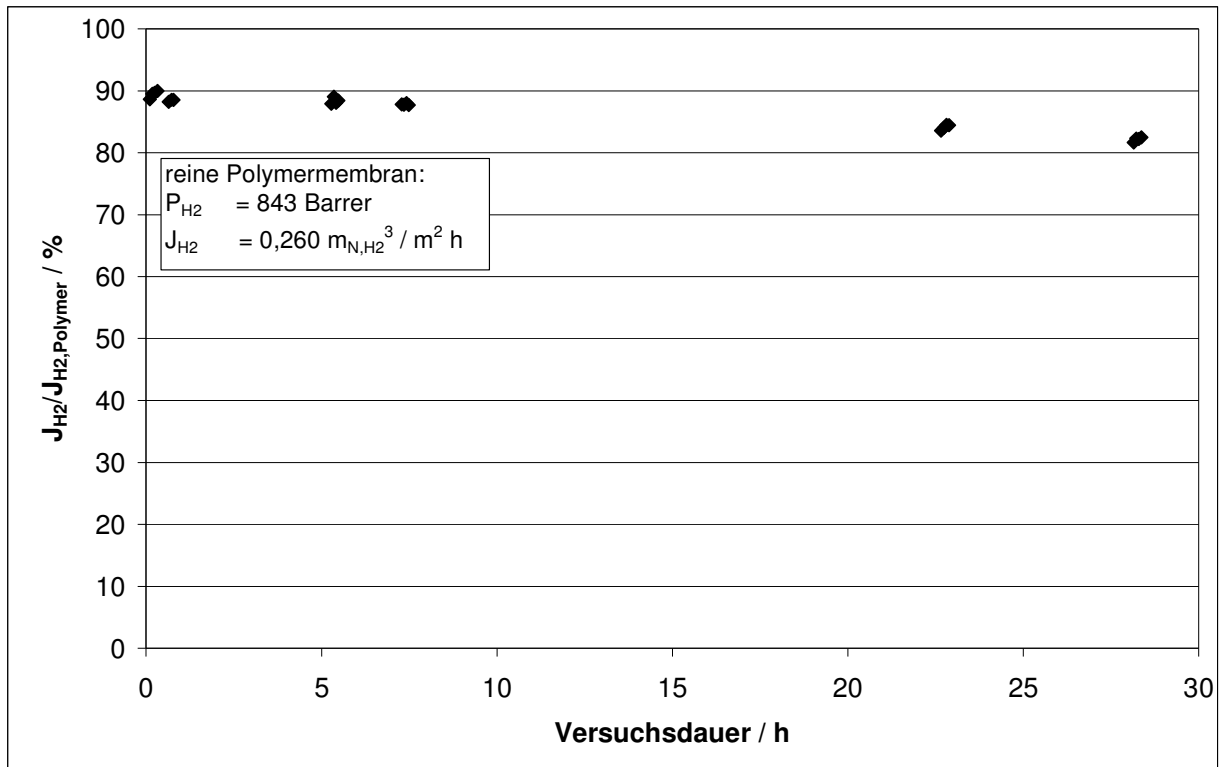


Abbildung 3.18: Verlauf der H₂-Permeationsrate einer unbehandelten PdAg-6FDA-4MPD-Membran (ii) bei 200 °C und 5 bar Feeddruck

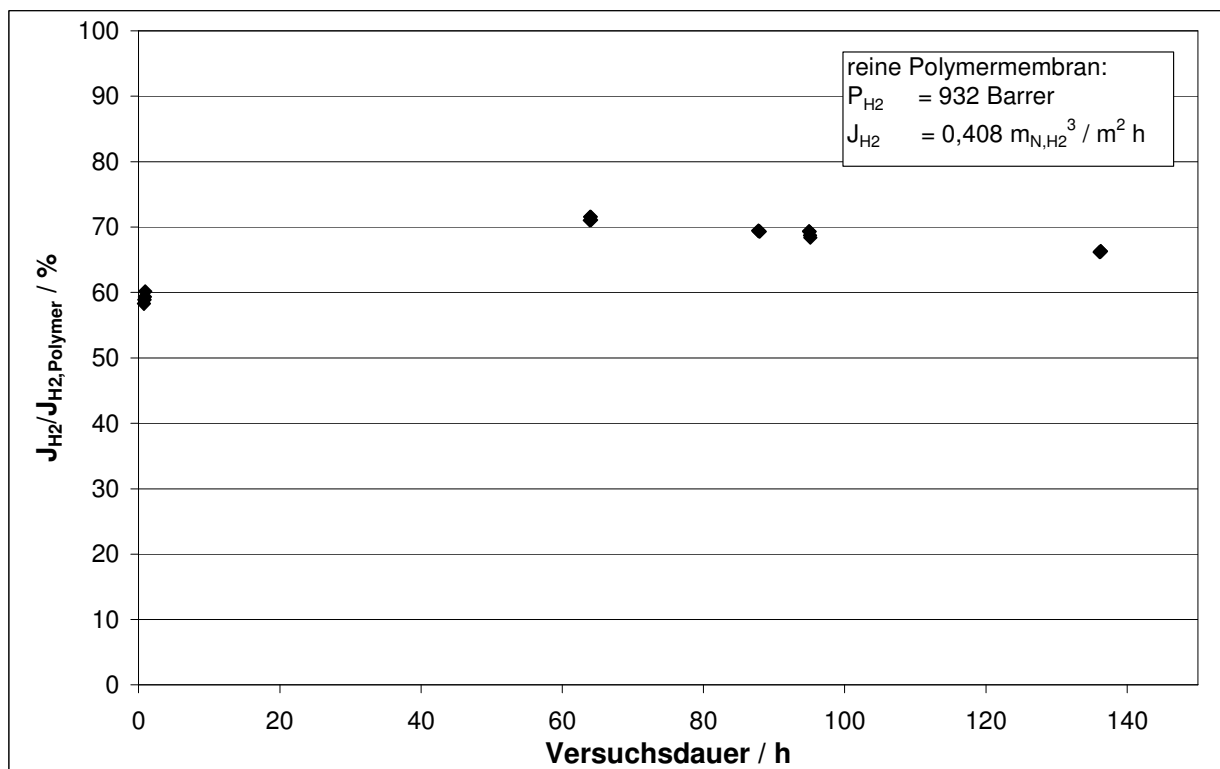


Abbildung 3.19: Verlauf der H₂-Permeationsrate einer unbehandelten PdAg-6FDA-4MPD-Membran (iii) bei 200 °C und 9 bar Feeddruck

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Permeationsmessungen während der Dauerversuche mit PdAg-beschichteten 6FDA-4MPD-Membranen

	H ₂ - Permeationsrate zu Beginn des Versuchs / m ³ _N /(m ² h)	id. Trennfaktor zu Beginn des Versuchs	H ₂ - Permeationsrate am Ende des Versuchs / m ³ _N /(m ² h)	id. Trennfaktor am Ende des Versuchs
(a)	0,5270 (Δp=8bar)	293	0,4142 (Δp=8bar)	29,9
(b)	0,4729 (Δp=8bar)	360	0,3026 (Δp=8bar)	12,1
i	0,0752 (Δp=2bar)	52,7	0,0765 (Δp=2bar)	32,0
ii	0,2321 (Δp=4bar)	135	0,2132 (Δp=4bar)	42,5
iii	0,2412 (Δp=8bar)	28,5	0,2701 (Δp=8bar)	nicht bestimmt

Um eine abschließende Bewertung der Messergebnisse in Bezug auf das Anforderungsprofil vornehmen zu können, wurden die gemessenen Permeationsraten durch die Kompositmembranen unter Berücksichtigung der in den Messungen anliegenden Druckdifferenzen und Polymermembrandicken umgerechnet. Die resultierende Vergleichsgröße P* ist ihrer Einheit nach eine Permeabilität, wie sie für die unbeschichteten Polymermembranen bestimmt wurde, darf aber formal nicht mit dieser gleichgesetzt werden.

Im Vergleich mit den Pt-beschichteten Membranen weisen die PdAg-6FDA-4MPD-Membranen höhere Werte von P* auf. Den höchsten idealen Trennfaktor besitzt die vorbehandelte PdAg-6FDA-4MPD-Membran zu Beginn des Versuchs. Ein starker Indikator dafür, dass die Metallschicht am Anfang noch weitestgehend intakt war. Die idealen Trennfaktoren aller in Tabelle 3.10 gezeigten Kompositmembranen sind allerdings für die geplante Anwendung zu niedrig.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit der von Robeson [ROBE2008] veröffentlichten, in Bezug auf die H₂/N₂-Trenncharakteristik derzeit gültigen Obergrenze von Polymermembranen, zeigt sich, dass mit Ausnahme von Membran iii alle Kompositmembranen zu Beginn der Versuche deutlich oberhalb dieser Grenze liegen. Am Ende der Versuche gilt dies immerhin noch für die Membranen PdAg-6FDA-4MPD (a) und PdAg-6FDA-4MPD ii.

Auf die geplanten Zyklenversuche wurde vor dem Hintergrund verzichtet, dass die PdAg-Schichten im Bereich von 50 nm Dicke teilweise dazu neigten, unter konstanten Bedingungen (200 C, 9 bar H₂) abzulösen. Die Wasserstoffbeladung war also offenbar so groß, dass die Schicht in diesen Fällen bereits bis an die Haftgrenze belastet wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass zyklische Beanspruchungen in diesem Bereich zu einem Ablösen der Schicht geführt hätten. Eine Verbesserung kann dadurch erzielt werden, dass Schichten geringerer Dicke aufgebracht werden, die jedoch unter Umständen weniger selektiv sind.

Versuche mit Palladium-Kupfer-Schichten wurden ebenfalls nicht durchgeführt, da in Phase 2 erzielten Ergebnisse zeigten, dass das Magnetron-Sputtern wahrscheinlich

kein geeignetes Beschichtungsverfahren für die Herstellung der Kompositmembranen ist und mit dem anodischen Vakuumlichtbogen keine Schichten aus Legierungen erzeugt werden konnten.

Tabelle 3.10: Vergleich der Gastrenneigenschaften beschichteter 6FDA-4MPD-Membranen

	P* zu Beginn des Versuchs / Barrer	id. Trennfaktor zu Beginn des Versuchs	P* am Ende des Versuchs / Barrer	id. Trennfaktor am Ende des Versuchs
Pt-6FDA-4MPD	424	144	84,9	35,3
PdAg-6FDA-4MPD (a) (vorbehandelt)	1032	293	833	29,9
PdAg-6FDA-4MPD (b) (vorbehandelt)	810	360	516	12,1
PdAg-6FDA-4MPD Membran i	634	52,7	641	32,0
PdAg-6FDA-4MPD Membran ii	759	135	709	42,5
PdAg-6FDA-4MPD Membran iii	549	28,5	619	nicht bestimmt

Für die Untersuchungen zum Degradationsverhaltens der Metall-Polymer-Kompositmembranen waren sechs Monate erforderlich (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde das Anforderungsprofil wie folgt angewendet.

Tabelle 3.11: Anforderungsprofil für Metall-Polymer-Kompositmembranen

	Selektivität	Permeabilität	Temperatur-/Zyklenbeständigkeit
Pt-6FDA-4MPD	4 Punkte	1 Punkt	-
PdAg-6FDA-4MPD	5 Punkte	2 Punkte	-
PdCu-6FDA-4MPD	nicht vermessen	nicht vermessen	nicht vermessen

PdAg-beschichtete 6FDA-4MPD-Membranen besitzen die größte Aussicht auf einen erfolgreichen Einsatz in einem Gastrennmodul zur Wasserstoffseparation in Brennstoffzellensystemen. Allerdings reichen sowohl die Schichthftung als auch die Selektivität derzeit nicht für eine technische Anwendung aus. Eine Verbesserung der Schichthftung kann durch Realisierung dünnerer Schichten erreicht werden, die jedoch im Hinblick auf die Selektivität der Membran wesentlich dichter sein müssen.

Zusammenfassung

Die in Phase 2 erzielten Ergebnisse werden noch einmal zusammengefasst:

1. Die vermessenen Pt-beschichteten, 4MPD-haltigen Polymermembranen weisen eine starke anfängliche Reduktion und eine zeitliche Degradation der H₂-Permeationsrate auf.
2. Die gemessenen Permeationsraten durch die Pt-beschichteten Membranen waren wesentlich größer als die aus Literaturdaten berechneten Permeationsraten durch reine Pt-Membranen mit gleicher Dicke. Offenbar besitzen sehr dünne Pt-Schichten andere Permeationseigenschaften als Pt-Membranen, deren Dicke im Mikrometerbereich liegt.
3. Die vermessenen PdAg-beschichteten 6FDA-4MPD-Membranen weisen im Wesentlichen die gleichen Charakteristiken auf. Allerdings fallen Reduktion und Degradation geringer aus.
4. Eine nennenswerte zeitliche Veränderung der Permeabilität des reinen 6FDA-4MPD bei hohen Temperaturen unter H₂ trat nicht auf.
5. Eine Oberflächenvergiftung durch Fremdstoffe kann als Ursache für die Reduktion und Degradation ausgeschlossen werden.
6. Eine Reaktion zwischen Metall und Polymer und die Diffusion des Metalls ins Polymer können ebenfalls keine Erklärung für Reduktion und Degradation sein.
7. Die zwecks Haftverbesserung durchgeführte Vorbehandlung der Polymermembranen mit Argonplasma reduziert deren Gaspermeabilität stark, erhöht allerdings auch die Selektivität.
8. Der Einfluss der Plasmabehandlung auf die Permeabilität ist bei hohen Temperaturen geringer als bei niedrigen.
9. Die bei den Kompositmembranen festgestellte anfängliche Reduktion der H₂-Permeationsrate ist sehr wahrscheinlich auf den Einfluss der Plasmabehandlung zurückzuführen.
10. Bei den Dauerversuchen mit PdAg-6FDA-4MPD-Membranen traten zwei unterschiedliche Verläufe der H₂-Permeationsrate auf. Dabei fiel zum einen die Permeationsrate ausgehend von einer anfänglichen Reduktion von etwa 10 % leicht ab und strebte asymptotisch auf einen konstanten Wert zu, zum anderen stieg die H₂-Permeationsrate ausgehend von einer anfänglichen Reduktion von 40 – 50 % zunächst an, um anschließend zu fallen. Der erste Verlauf ist vergleichbar mit dem Verlauf der H₂-Permeationsrate der Pt-beschichteten Kompositmembranen, obgleich die anfängliche Reduktion und die Degradation bei diesen Membranen stärker ausfiel.
11. Die Plasmabehandlung der Polymermembran ist nicht zwingend notwendig, um eine ausreichende Haftung der Metallschicht zu gewährleisten.
12. Es konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Plasmabehandlung und Degradation der H₂-Permeationsrate gefunden werden.

13. Eine eindeutige Erklärung des Degradationsverhaltens der Kompositmembranen konnte nicht gefunden werden.
14. Eine **PdAg-beschichtete 6FDA-4MPD-Membran wurde als Kompositmembran ausgewählt**, die das größte Potential für eine technische Umsetzung für die Wasserstofftrennung in Brennstoffzellensystemen besitzt.

Diskussion des Permeationsverhaltens der Kompositmembranen

Die in Phase 2 durchgeführten Versuche zeigten, dass die Diskrepanz zwischen der Permeabilität der reinen Polymermembran und der Permeabilität einer Kompositmembran zumindest zum Teil durch die Veränderungen der Oberfläche der Polymermembran während des Beschichtungsvorgangs hervorgerufen wird.

Zwei Phänomene konnten jedoch nicht eindeutig geklärt werden:

1. Die zeitliche Abnahme der Permeationsrate bei Platin und Palladium-Silber ist nicht alleine durch die Einwirkungen des Beschichtungsvorgangs zu erklären.
2. Die ungewöhnlich hohe Permeationsrate der Platin beschichteten Kompositmembranen im Vergleich mit der aus Literaturwerten berechneten Permeationsrate einer reinen Platinmembran gleicher Metalldicke.

Dieser Abschnitt soll Erklärungsansätze für diese Phänomene liefern. Die Erklärungsansätze beruhen dabei mehrheitlich auf aus der Literatur bekannten wasserstoffinduzierten Effekten in Metallen und im Speziellen in metallischen Schichten im Nanometerbereich. Die im Folgenden beschriebenen Einflüsse des Wasserstoff auf das Metall konnten allerdings nur zum Teil von den Forschungsstellen messtechnisch erfasst werden.

Zur besseren Übersicht wird an dieser Stelle zunächst allgemein auf das Lösungs- und Diffusionsverhalten von Wasserstoff in Metallen eingegangen. Zudem werden die Auswirkungen des Wasserstoffs auf die Bildung von Gitterdefekten und deren Wechselwirkungen mit dem Wasserstoff in Metallen im Allgemeinen besprochen.

Wasserstoff in Metallen

Wasserstoff löst sich in atomarer Form in Metallen und belegt dessen Zwischengitterplätze (interstitielle Lösung). Die bevorzugten Zwischengitterplätze können dabei oktaederförmig (kfz-Metalle) oder tetraederförmig (krz-Metalle) sein und die Löslichkeit des Wasserstoffs hängt dabei vom Energieniveau dieser Zwischengitterplätze ab. Metalle mit hohen Wasserstofflöslichkeit (z.B. Pd und V) besitzen Zwischengitterplätze mit sehr niedrigen Energieniveaus, die von den Wasserstoffatomen unter Abgabe von Löslichkeitswärme besetzt werden. Dabei gibt es in einem reinen Metall lediglich einen Typ von Zwischengitterplatz. In Legierungen (z.B. Palladium-Silber) liegt ein Spektrum verschiedener Zwischengitterplätze und somit verschiedener Energieniveaus vor [SALO1990]. Die Löslichkeit wird durch sterische Effekte, also dem Abstand zwischen den Metallatomen bzw. der Größe der Zwischengitterplätze, und elektronische Effekte, inwieweit die Wasserstoffelektronen sich beim Lösen in die Elektronenstruktur des Metalls einfügen können, beeinflusst.

Die Diffusion findet auf Grund einer Differenz des chemischen Potentials der Wasser-

stoffatome im Metall statt. Der Stofftransport geschieht dabei durch Sprungvorgänge der Wasserstoffatome von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz. In Legierungen können zudem deutliche Abhängigkeiten von der Legierungszusammensetzung auftreten [BROU1988, BARL2002].

Die oben aufgeführten Beschreibungen des Lösungs- und Diffusionsverhaltens des Wasserstoffs gehen von einem perfekten Kristallgitter aus, wie es nur in Einkristallen vorkommen kann. Tatsächlich beinhalten polykristalline Metalle eine Reihe von Gitterdefekten, die die Löslichkeit von Wasserstoff und dessen Diffusionskoeffizienten deutlich beeinflussen können. Zu diesen Gitterdefekten gehören Korngrenzen, Versetzungen und Gitterlücken, welche in Abbildung 3.20 veranschaulicht werden. Es ist zu erkennen, dass der sonst interstitiell gelöste Wasserstoff (1) sich unterhalb von Versetzungen (2) in einem zylindrischen Bereich anreichert. Solche Arten von Versetzungen treten auch an Grenzflächen zwischen metallischen Schichten und Substraten auf Grund des atomaren Versatzes der beiden Materialien auf. Korngrenzen (3) besitzen ebenfalls vom übrigen Metallgitter abweichende Lösungseigenschaften. Wegen der hohen Affinität von Wasserstoff zu bestimmten Metalloberflächen (z.B. Palladium) kommt es in Gitterlücken (4) zu einer Anreicherung des Wasserstoffs, da Gitterlücken energetisch wie eine innere Oberfläche wirken. Die folgenden detaillierteren Erläuterungen stützen sich im Wesentlichen auf die Arbeiten von Pundt [PUND2005] und Pundt und Kirchheim [PUND2006].

Versetzungen

Versetzungen sind eindimensionale Gitterfehler, die durch im Metall auftretende Spannungen erzeugt werden. Diese Spannungen können durch Verformungsarbeit in das Metallgitter eingebracht werden, bei der Kristallisation des Metalls aus der Schmelze hervorgebracht werden oder auf Grund von thermischen Dehnungen entstehen. Durch Einbringen von Wasserstoff und die damit einhergehenden Dehnungen ist die Bildung von Versetzungen ebenfalls möglich. Das bei der Absorption und Desorption von Wasserstoff in Metallen auftretende Hystereseverhalten kann auf die Entstehung von Versetzungen zurückgeführt werden [FLAN1980]. Wasserstoff interagiert allerdings nur mit Stufenversetzungen. Schraubenversetzungen zeigen keine Wechselwirkungen mit dem Wasserstoff [PUND2005].

Kirchheim untersuchte das Löslichkeits- und Diffusionsverhalten von Wasserstoff in unterschiedlich verformten Pd-Proben [KIRC1981a,b]. Da Verformungen von Metallen direkte Auswirkungen auf den Anteil an Versetzungen haben, können die Zusammenhänge zwischen Verformung und Löslichkeit bzw. Diffusionskoeffizient direkt auf die Versetzungen übertragen werden. Kirchheim fand heraus, dass bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen in Pd (bis ungefähr 0,001 H/Pd) die Löslichkeit mit dem Grad der Verformung stark ansteigt. Bei Konzentrationen oberhalb von 0,001 H/Pd sind die Unterschiede der Löslichkeiten in unverformten und verformten Proben nur noch sehr gering, bleiben jedoch bestehen. Ursache für diese Erhöhung der Wasserstofflöslichkeit ist die stark anziehende Wirkung des Spannungsfeldes unterhalb der Linie einer Stufenversetzung. Dort bildet sich ein zylindrischer, mit Wasserstoff angereicherter Bereich mit einem Durchmesser zwischen 0,8 und 2,8 nm (siehe Abbildung 3.20) [ROSS1994]. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Stufenver-

setzung und einem Wasserstoffatom in Pd beträgt 0,4 eV [MYER1992], was 38,6 kJ/mol_H entspricht. Zum Vergleich beträgt die Lösungsenthalpie von Wasserstoff in reinem Palladium 16,7 kJ/mol_{H₂} (8,35 kJ/mol_H) [HOLL1970].

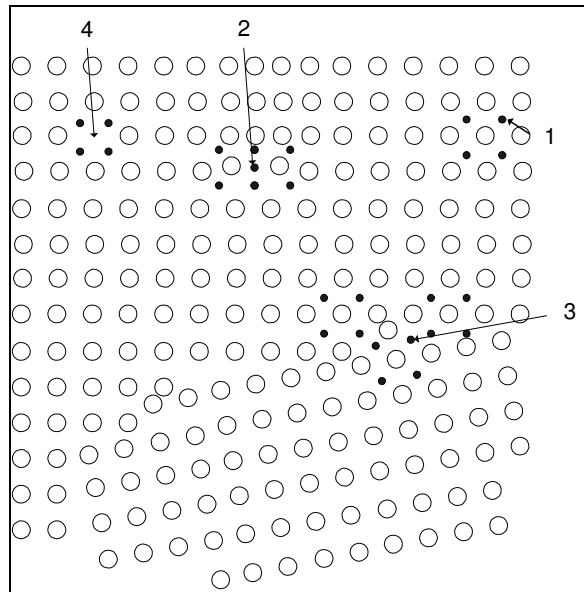


Abbildung 3.20: Skizzenhafte Darstellung des Einflusses von Gitterdefekten auf die Löslichkeit von Wasserstoff in einem polykristallinen Metallgitter (nach [PUND2006]).

Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff sinkt deutlich mit steigendem Verformungsgrad bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen [KIRC1981a]. Auch hier wurde bei stark verformten Proben eine bleibende Differenz zu den unverformten Proben bei höheren Konzentrationen (bis $c_H = 0,01$ H/Pd) festgestellt. Kirchheim stellte allerdings auch fest, dass der Verformungsgrad keinen Einfluss auf die Permeabilität – also das Produkt von Diffusionskoeffizient und Löslichkeit – des Palladiums hat.

Gitterlücken

Gitterlücken gehören zu den punktförmigen (nulldimensionalen) Gitterfehlern und sind ebenfalls wie Versetzungen immer in Metallen vorhanden. Die Anzahl der Gitterlücken ist dabei abhängig von der Temperatur. Während Metalle bei Raumtemperatur nur eine äußerst geringe Konzentration an Gitterlücken aufweisen, nimmt diese bis zur Schmelztemperatur erheblich zu (10^{-34} - 10^{-4}) [PUND2006]. Gitterlücken sind, wie oben beschrieben, Wasserstofffallen, da die auftretenden (internen) Oberflächen den Wasserstoff stärker binden, als das defektfreie Metallgitter. Dabei bildet eine Gitterlücke einen Komplex mit mehreren Wasserstoffatomen. Es sind dabei Komplexe mit sechs, vier und zwei Wasserstoffatomen bekannt [PUND2006].

Der Einfluss von Wasserstoff kann die Konzentration von Gitterlücken stark erhöhen. Nachdem sie Palladium einem H₂-Partialdruck von 5 GPa und einer Temperatur von 1000 K ausgesetzt hatten, stellten Fukai und Okuma eine ungewöhnlich hohe Gitterlückenkonzentration von 0,18 fest, die selbst nach der Rückkehr zu Umgebungsbedingungen nicht mehr abnahm [FUKA1993]. Es gibt allerdings auch Hinweise, dass die Bildung von Gitterlücken bei Raumtemperatur und niedrigen Wasserstoffkonzentrationen geschieht [RUDZ2001].

Korngrenzen

Der Einfluss von Korngrenzen auf die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten in Metallen wird an nanokristallinen Proben untersucht, die z.B. durch Gasphasen- oder galvanische Abscheidung von dünnen Schichten oder starke mechanische Beanspruchung mit daraus resultierenden erheblichen plastischen Verformungen hergestellt werden können. Korngrenzen weisen Absorptionsplätze mit niedrigerem Energieniveau auf als das Material in den Körnern. Es wurde daher festgestellt, dass die Löslichkeit von nanokristallinem Palladium in der α -Phase höher ist, als in polykristallinem Palladium [MÜTS1987]. Die Löslichkeit in der Hydridphase nimmt hingegen ab. Die vermehrte Anreicherung von Wasserstoff in den Korngrenzen bei niedrigen Konzentrationen führt zu einem Sinken des Diffusionskoeffizienten. Li und Cheng stellten fest, dass der Diffusionskoeffizient in Pd-Schichten mit Dicken im zweistelligen Nanometerbereich zwischen 280 K und 330 K um bis zu drei Größenordnungen niedriger war als in einer herkömmlichen Pd-Folie [LI1996]. Die Messungen des Diffusionskoeffizienten wurden in der α -Phase von Palladium (niedrige Wasserstoffkonzentration) durchgeführt. Die Autoren führten die niedrigen Diffusionskoeffizienten auf die Einlagerungen von Wasserstoff in den Korngrenzen zurück. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration werden die Absorptionsplätze mit niedrigem Energieniveau gefüllt. Der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in den Korngrenzen ist dann deutlich erhöht. Stühr et al. stellten fest, dass bei 300 K und einer Wasserstoffkonzentration von 0,029 H/Pd die Sprungfrequenzen des Wasserstoffs im Metall um den Faktor 100 erhöht waren [STUH1997]. Mütschele und Kirchheim konnten zeigen, dass in Palladium bei 293 K und ab einer Wasserstoffkonzentration von 0,005 H/Pd der Diffusionskoeffizient durch nanokristallines Material den Diffusionskoeffizienten durch einkristallines Material überstieg. Ab einer Konzentration von etwa 0,03 H/Pd fiel der Diffusionskoeffizient durch das nanokristalline Material allerdings wieder. Der Abfall hängt dabei wahrscheinlich mit der zunehmenden Phasenumwandlung im Pd in diesem Konzentrationsbereich bei 293 K zusammen.

Wasserstoffinduzierte Spannungen in dünnen Metallschichten

Die oben aufgeführten Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit Fehlstellen existieren in metallischen Körpern aller Größenordnungen, sind also nicht nur in Metallschichten im Nanometerbereich vorhanden. In diesem Abschnitt soll nun auf die Besonderheiten von Metallschichten im Nanometerbereich im Vergleich zu Metallen im Allgemeinen in Bezug auf das Lösungs- und Diffusionsverhalten von Wasserstoff eingegangen werden.

Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich mit Metallschichten größerer Dicke liegt darin, dass Metallschichten im Nanometerbereich nicht freitragend sind, sondern auf Substraten abgeschieden werden müssen. Beeinflusst durch den Beschichtungsvorgang und die unterschiedlichen Eigenschaften von Metall und Substrat (z.B. die Gitterkonstante bei Metallen oder der thermische Ausdehnungskoeffizient) bildet sich die Mikrostruktur mit den oben beschriebenen Fehlstellen und damit einhergehend Spannungen in der Schicht aus. Diese Spannungen können sowohl Zug- als auch Druckspannungen sein. Die Größe der Spannungen liegt dabei im MPa-Bereich, kann aber auch bis zu einigen GPa betragen [PUND2006].

Der Eintrag von Wasserstoff in solche dünnen Schichten führt nicht nur zur Ausbildung

von Defekten, wie oben beschrieben, und damit zu einer Veränderung der Spannung im Metall, sondern auch zu einer Aufweitung des Metallgitters. Diese Aufweitung führt bei frei expandierenden Schichten zu keiner zusätzlichen Belastung durch Spannungen. Da Schichten im Nanometerbereich jedoch geträgert sind, verhindert das Substrat die Dehnung in der Ebene der Schicht. Dadurch werden abhängig von der Wasserstoffbeladung Druckspannungen erzeugt, die zu einer zusätzlichen Ausdehnung der Schicht senkrecht zur Schichtebene führen. Gl. 3.2 beschreibt den Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration im Metall und Dehnung:

$$\varepsilon_H = \Gamma_H c_H = \frac{V_H}{3V_{\text{Metall}}} c_H, \quad \text{Gl. 3.2}$$

wobei V_H das partielle molare Volumen des Wasserstoffs im Metall ist ($1,81 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_H$ für $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ [LIND1997]), V_{Metall} das molare Volumen des Metalls darstellt ($9,14 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_H$ für $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$) und c_H der Wasserstoffkonzentration in $\text{mol}_H/\text{mol}_{\text{Metall}}$ entspricht. Der Dehnungskoeffizient Γ_H beträgt dann 0,066 für $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$.

Auf Basis des Hookeschen Gesetzes – bei elastischen Dehnungen – lassen sich die Druckspannungen in der Schicht wie folgt berechnen:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\frac{V_H}{3V_{\text{Metall}}(1-\nu)} c_H E; \quad \sigma_{zz} = 0, \quad \text{Gl. 3.3}$$

wobei E der E-Modul (120 GPa) und ν die Querkontraktionszahl (0,39) ist. Die Schicht kann sich senkrecht zu ihrer Oberfläche (z-Richtung) frei ausdehnen, weshalb die Spannung in diese Richtung null ist. Die durch den Wasserstoffeintrag und durch die Hemmung der Dehnung in der Ebene hervorgerufene Expansion der Schicht in z-Richtung ist dann:

$$\varepsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2\nu}{1-\nu}\right) \frac{V_H}{3V_{\text{Metall}}} c_H. \quad \text{Gl. 3.4}$$

Für $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ ergibt sich dann ein Spannungskoeffizient σ_{xx}/c_H von $-13,0 \text{ GPa}$ und ein Dehnungskoeffizient ε_{zz}/c_H von 0,150.

Tatsächlich zeigte die Spannung in Wasserstoff-beladenen dünnen Pd-Schichten im niedrigen Konzentrationsbereich bei 300 K eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration, die betragsmäßig allerdings geringer ist, als durch Gl. 3.3 dargestellt ($-6 \text{ GPa}/c_H$ gegenüber $-12,6/c_H \text{ GPa}$) [PUND2005]. Ab einem Wasserstoffanteil von 0,02 H/Pd wich der Spannungsverlauf dann vom linearen Verhalten ab. Die in der Schicht herrschenden Druckspannungen nahmen bis 0,3 H/Pd nur noch wenig zu. Der dann erreichte Wert lag bei etwa -300 MPa . Nach vollständiger Entladung der Schicht entsteht eine starke Zugspannung von 500 MPa, was auf plastische Verformungen in der Schicht schließen lässt [PUND2005]. Diese Verformungen können das Resultat des α - β -Phasenübergangs im Palladium sein. Ein Änderung der in dünnen Metallschichten herrschenden Spannungen durch Lösung von Wasserstoff konnte auch bei diesem Forschungsvorhaben beobachtet werden. Nach Lagerung von mit Platin beschichteten Polymermembranen in Wasserstoff bei Umgebungstemperatur durch Forschungs-

stelle 3 konnte eine Änderung der Wölbung der Membran beobachtet werden. Vor der Lagerung in Wasserstoff war die Membran mit der Metallschicht nach außen gewölbt, was auf Druckspannungen in der Schicht schließen lässt. Nach der Lagerung kehrte sich die Wölbung um, so dass auf die Entwicklung von Zugspannungen geschlossen werden kann. Dies ist besonders bemerkenswert, da Platin eine geringe Löslichkeit für Wasserstoff aufweist. Offensichtlich reichen bereits sehr kleine Wasserstoffkonzentrationen für die Spannungsänderung in dünnen Schichten aus.

Bei den Versuchen mit Kompositmembranen wurden häufig ein H₂-Feeddruck von 9 bar und eine Temperatur von 200 °C verwendet. Für eine Abschätzung der zu erwartenden Spannungen in der Metallschicht wurde nach Salomons et al. die zu erwartende Wasserstoffkonzentration in der Pd₇₇Ag₂₃-Legierung bei den oben genannten Versuchsparametern berechnet [SALO1990]. Der Wasserstoffanteil liegt bei 0,31 H/Metall ist also ungefähr so groß wie der Wasserstoffgehalt in der von Pundt untersuchten Pd-Schicht [PUND2005]. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten beider Metalle unter Wasserstoff ist nahezu gleich, allerdings kann von den Versuchsergebnissen von Pundt nicht direkt auf das Verhalten der in diesem Forschungsvorhaben erzeugten Pd₇₇Ag₂₃-Schichten geschlossen werden, da die Beschichtungsverfahren (Elektronenstrahlverdampfen bei Pundt und Magnetron-Sputtern in diesem Projekt) und die Schichtdicken (200 nm bei Pundt und ungefähr 70 nm in diesem Forschungsvorhaben) nicht identisch sind. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es auf Grund der sehr großen Wasserstoffkonzentration im Metall zu massiven plastischen Verformungen gekommen ist, die zu einer Änderung des Gefüges der Metallschicht geführt haben. Ein starker Indikator sind die aus Gl. 3.3 berechnete Spannung von $\sigma_{xx} = -4,03$ GPa und die Gesamtspannung ($\sigma = 1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$) in der Schicht von $-2,69$ GPa.

Die in der Metallschicht herrschenden Spannungen wirken sich unmittelbar auf die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten aus. Die Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall hängt unmittelbar mit dem chemischen Potential des Wasserstoffs zusammen. Befindet sich das Metall unter Spannung – es ist dabei unerheblich, ob die Spannung von außen aufgebracht wird, oder durch den Wasserstoff induziert wird – ändert sich das chemische Potential wie folgt ([PUND2005, KIRC1986, LI1966]):

$$\mu(c_H, \sigma) = \mu(c_H, 0) - \frac{1}{3} V_H (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad \text{Gl. 3.5}$$

Weil das chemische Potential des Wasserstoffs bei den Permeationsversuchen allerdings durch den Wasserstoffpartialdruck und die Temperatur in der Messzelle festgelegt ist, reagiert das Metall mit einer Reduzierung der Löslichkeit bei Druckspannung. Geht man von linear elastischem Verhalten aus – die Metallschicht ist keinen plastischen Verformungen unterworfen – ergibt Gl. 3.5 auf Basis eines im spannungslosen Zustand vorliegenden Wertes von 0,31 H/Pd eine Konzentration von 0,21 H/Pd – dieser Wert wurde mit dem um Gl. 3.5 erweiterten Löslichkeitsmodell von Salomons et al. bestimmt [SALO1990]. Durch die Verringerung der Wasserstoffkonzentration reduziert sich auch die Spannung auf $-1,85$ GPa. Wird hingegen angenommen, dass die Metallschicht die steigenden Spannungen durch plastische Verformung abbaut und die Spannung dann wie von [PUND2005] gemessen bei etwa -300 MPa liegt, reduziert sich die Konzentration lediglich auf 0,30 H/Pd.

Der Diffusionskoeffizient wird durch die Spannung wie folgt beeinflusst [SOFR1995]:

$$D(c_H, \sigma) = D(c_H, 0) + \frac{2 D_0 V_H^2 E c_H}{9 RT (1 - \nu) V_{\text{Metall}}}, \quad \text{Gl. 3.6}$$

mit dem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D_0 . Geht man von einer Konzentration von 0,31 H/Pd ist der spannungsbeeinflusste Diffusionskoeffizient nahezu doppelt so groß wie der Diffusionskoeffizient im spannungsfreien Zustand. Das Verhältnis $D(c_H, \sigma)/D(c_H, 0)$ beträgt 1,82. Bei einer durch Spannungen veränderten Konzentration von 0,21 H/Pd, beträgt das Verhältnis noch 1,56.

Erklärungsansätze für das Permeationsverhalten der Kompositmembranen

Der zeitliche Abfall der Wasserstoffpermeationsrate in den vermessenen Kompositmembranen kann mit Veränderungen in den Metallschichten unter Wasserstoffeinfluss erklärt werden. Die Pt-beschichteten Kompositmembranen zeigten wesentlich höhere H_2 -Permeationsraten als erwartet. Der starke Abfall korrelierte nach Messungen von Forschungsstelle 3 mit einer Texturänderung der Schicht. Der Ausgangszustand der Schichttextur könnte also eine hohe Wasserstoffpermeationsrate begünstigt haben. Gleichzeitig wiesen die Schichten eine nanokristalline Struktur auf (Fst. 3), die ebenfalls vorteilhaft für die Wasserstoffpermeation ist. Durch Anlassvorgänge in der Schicht können dann diese vorteilhaften Permeationseigenschaften beseitigt worden sein. In den PdAg-Schichten wird auf Grund seiner sehr hohen Löslichkeit sehr viel Wasserstoff eingelagert. Diese Wasserstoffaufnahme führt zu sehr großen Dehnungen und Spannungen in der Schicht, welche durch plastische Verformungen kompensiert werden. Die plastischen Verformungen äußern sich dabei durch Änderungen der Metallstruktur, die – wie oben erläutert – zur Beeinflussung der Wasserstoffpermeation führen kann. Es ist hingegen unwahrscheinlich, dass die bei PdAg-Kompositmembranen beobachteten Veränderungen Resultat der durch Spannungen verursachten Änderungen von Löslichkeit und Diffusionskoeffizient sind. Es besteht die Möglichkeit, dass die Ursachen des Abfalls der Wasserstoffpermeationsraten für die beiden untersuchten Metalle unterschiedlicher Natur sind.

3.2.1.3 Phase 3

Im Bereich der Gastrennung mit Polymermembranen werden bevorzugt Hohlfasern eingesetzt. Deren Durchmesser beträgt im Allgemeinen weniger als ein Millimeter. Die aktive Trennschicht besitzt dabei eine Dicke von weniger als 1 μm und wird daher mechanisch von einem porösen Grundkörper gestützt, der aus dem gleichen Material wie die Trennschicht bestehen kann und vornehmlich auch in einem Produktionsschritt mit der Trennschicht hergestellt wird. Man bezeichnet solche Hohlfasern als asymmetrische Hohlfasern. Der Vorteil dieser Membranen liegt darin, dass mit ihnen sehr hohe Gasflüsse – auf Grund der geringen Trennschichtdicke – und sehr große Packungsdichten – auf Grund des großen Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen der Fasern – erreicht werden können.

Da es den beteiligten Forschungsstellen nicht möglich war Hohlfasern selbst herzustellen, wurden kommerzielle Hohlfasern erworben. Das Polymer, aus dem die Hohlfasern bestehen, ist ebenfalls ein Polyimid, entspricht allerdings nicht dem in

Phase 1 ausgewählten 6FDA-4MPD. In Bezug auf das geplante Gastrennmodul wurde an dieser Stelle vom Antrag dieses Forschungsvorhabens abgewichen, der die Verwendung des in Phase 1 ausgewählten Polyimids vorsah. Hohlfasern bieten jedoch das größte Potential für den Bau eines effektiven Wasserstofftrennmoduls mit Metall-Polymer-Membranen in Brennstoffzellensystemen. Daher wurde auf Basis der kommerziellen Hohlfasern das geplante Gastrennmodul aufgebaut. Die verwendeten Hohlfasern waren außen dichte asymmetrische Membranen, wie Abbildung 3.22 zeigt, so dass keine Schwierigkeiten in Bezug auf den Beschichtungsvorgang zu erwarten waren.

Für die Vermessung der Hohlfasern musste Teststand 1 umgebaut werden. Die hierzu notwendigen Arbeiten, inklusive der Sicherheitsanalyse und der Vorversuche, dauerten einen Monat (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft).

Um die Trennleistung der beschichteten Hohlfasern besser beurteilen zu können, wurden zunächst die unbeschichteten Hohlfasern vermessen. Zuvor wurde der mittlere Faserdurchmesser mit Hilfe von Lichtmikroskopaufnahmen bestimmt. Dieser beträgt 400 μm . Der Wert wird von Abbildung 3.22 im Wesentlichen bestätigt. Allerdings konnte die aktive Schichtdicke auch mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen nicht zuverlässig bestimmt werden, da es sehr schwierig ist, die Hohlfasern so zu brechen, dass senkrecht zur Faserachse eine glatte Kante entsteht. Daher wurden die gemessenen Permeatvolumenströme durch die unbeschichteten und beschichteten Hohlfasern auf deren Oberfläche und die eingestellte Druckdifferenz bezogen.

Die zur Vermessung der Hohlfasern gebauten Membranmodule werden in Abbildung 3.21 gezeigt. Bei beiden Modulformen wurde das gleiche Dichtungskonzept verwendet. Die Fasern durften aus Stabilitätsgründen radial durch die Dichtung nicht zu sehr belastet werden, gleichzeitig musste die Dichtung allerdings Druckdifferenzen bis zu 8 bar widerstehen können und bis mindestens 200 C temperaturstabil sein. Es wurde daher ein temperaturstabiles Silikon ($T_{\text{max}} = 260 \text{ C}$) der Marke Loctite ausgewählt. Die gezeigten Module wurden aus 6x1 mm Edelstahlrohren (1.4571), und T-Verbindern (Fa. Parker) zusammengesetzt. An jeweils einem Ende des Moduls wurde ein Drucksensoradapter (Innengewinde G 1/4", Fa. Parker) angebracht. Beim Zusammenbau wurden die Hohlfasern durch die Rohre, Verbinder und Drucksensoradapter gelegt. Die Drucksensoradapter wurden anschließend mit dem Silikon gefüllt. Durch Einbringen der passenden Einschraubstücke in die Drucksensoradapter wurde das Silikon in das Rohr und in den Innenkanal des jeweiligen Einschraubstücks gedrückt und dichtete so die Hohlfasern gegen diese ab. Anschließend wurden die Module bei 80 °C in einem Ofen für 24 h gelagert, um das Silikon festwerden zu lassen. Es wurden zwei verschiedene Bauformen verwendet, welche sich lediglich durch die Anzahl der verwendeten T-Verbinder unterschieden. Bei Bauform 1 (linkes Modul, Abbildung 3.21) mit einem T-Verbinder wird die Hohlfaser von innen mit Druck beaufschlagt und von einer Seite zur anderen mit dem Feed/Retentat durchströmt. Das durch die Faserwand permeierende Gas wird im Rohr gesammelt und durch das T-Stück abgeführt. Bauform 2 (rechtes Modul, Abbildung 3.21) besitzt zwei T-Stücke, von denen eines für die Zufuhr des Feeds und das andere für die Abfuhr des Retentats verwendet wird. Das Gas permeiert ins Innere der Hohlfaser und wird an einem Ende abgeführt, wobei das andere Ende verschlossen ist.

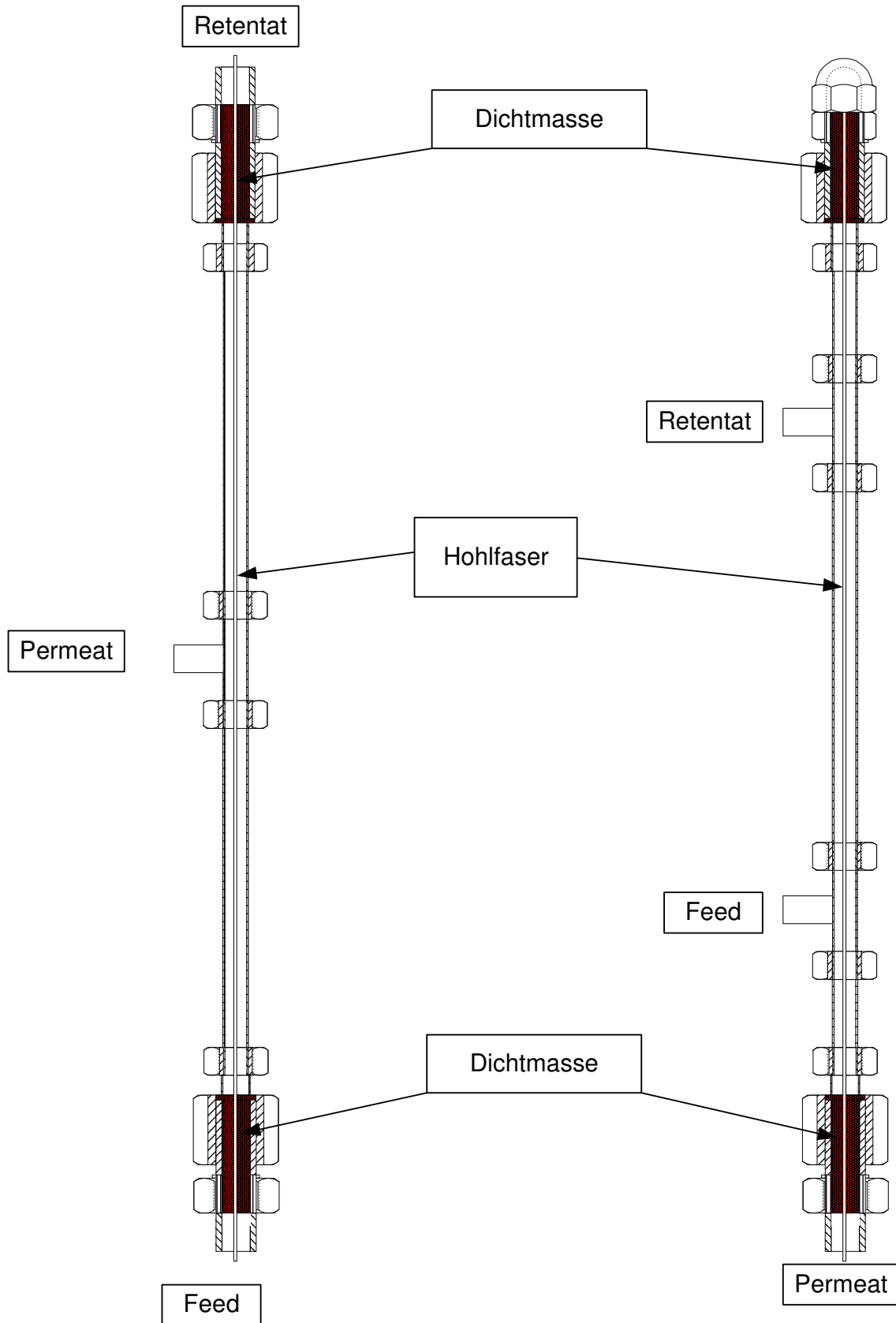


Abbildung 3.21: Prinzipskizze der verwendeten Hohlfasermodule zur Vermessung der unbeschichteten und beschichteten kommerziellen Polyimidhohlfasern.

Bei den Versuchen mit äußerem Überdruck stellte sich heraus, dass die Hohlfasern nach einer gewissen Zeit Defekte entwickelten. Zwar sollten sie auf Grund des geringen Durchmessers den eingestellten Druckdifferenzen widerstehen können, doch wiesen die Hohlfasern keineswegs einen perfekten Kreisquerschnitt auf, sondern waren an einigen Stellen oval geformt. Dadurch war es möglich, dass der äußere Überdruck die Membranen zum Kollabieren bringen konnte. Die Messungen wurden daher nur noch mit innerem Überdruck durchgeführt, der sich stabilisierend auf die Hohlfasern auswirkte.

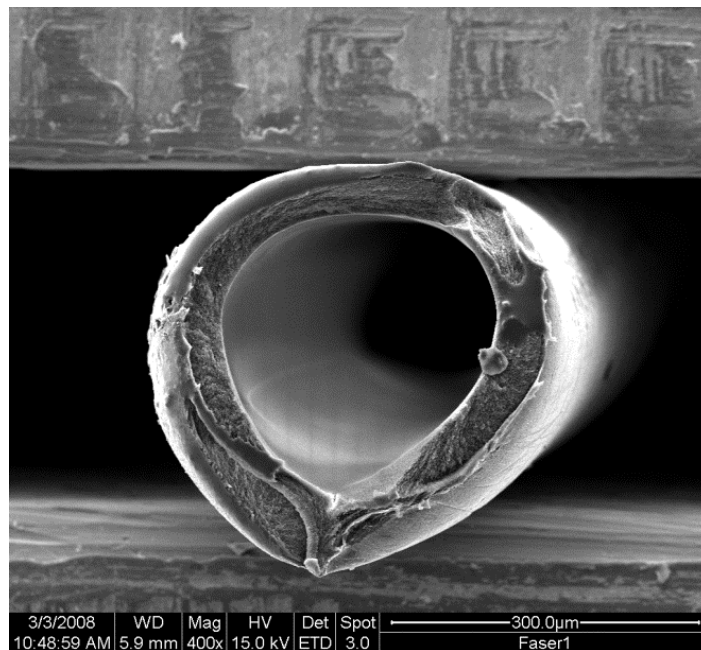


Abbildung 3.22: REM-Aufnahme einer kommerziellen Polyimidhohlfaser (Fst. 3)

Tabelle 3.12: Membranpermeabilitäten Q der kommerziellen Hohlfasern

Modul A

$Q / m_N^3 / (m^2 \text{ h bar})$	35 °C	100 °C	200 °C
H ₂	2,66	5,71	10,3
N ₂	0,0430	0,155	0,539
id. Trennfaktor	61,2	36,9	19,1

Modul B

$Q / m_N^3 / (m^2 \text{ h bar})$	35 °C	100 °C	200 °C
H ₂	3,54	6,25	12,1
N ₂	0,0667	0,171	0,649
id. Trennfaktor	53,1	36,5	18,6

In Tabelle 3.12 werden die Ergebnisse der Permeationsversuche mit den unbeschichteten Polyimidhohlfasern dargestellt. In Modul A wurden zwei Hohlfasern mit einer jeweiligen Länge von 170 mm verbaut, Modul B besaß drei Hohlfasern mit je 300 mm Länge. Die Permeationsversuche waren ebenso wie im Fall der zuvor untersuchten Flachmembranen Reingasversuche. Die Druckdifferenz betrug in allen Fällen 4 bar.

Die ermittelten Membranpermeabilitäten Q der in den beiden Modulen befindlichen Hohlfasern zeigen recht gute Übereinstimmungen. Die Fasern in Modul B sind dabei etwas permeabler als die Fasern aus Modul A. Dies lässt sich damit erklären, dass die Fasern aus Modul B gegebenenfalls eine etwas geringere mittlere Schichtdicke aufwiesen, zu der die Membranpermeabilität umgekehrt proportional ist. Es ist ebenfalls möglich, dass das Material der Fasern aus Modul B, obwohl es identisch mit dem Material aus Modul A war, insgesamt etwas permeabler war. Leichte Schwankungen in der Permeabilität eines Polymers (6FDA-4MPD) wurde in den vorhergehenden Versuchen ebenfalls festgestellt. Solche Schwankungen liegen in unterschiedlichen Herstellungsbedingungen begründet. Die H_2 -Membranpermeabilitäten steigen zwischen 35 °C und 200 °C um das Drei- bis Vierfache an. Dabei erreichen die Werte $10,3 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ (Modul A) bzw. $12,1 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ (Modul B). Der ideale Trennfaktor sinkt von 61,2 auf 19,1 bei Modul A, also auf etwa ein Drittel und im selben Maß von 53,1 auf 18,6 bei Modul B. Diese Werte zeigen, dass es sich bei dem Polymer der Hohlfasern nicht um 6FDA-4MPD handelt, welches ideale Trennfaktoren zwischen ca. 15 (35 °C) und etwa 12 (200 °C) aufweist. Aus dem Vergleich der idealen Trennfaktoren von 6FDA-4MPD und des Hohlfasermaterials kann geschlossen werden, dass bei Verwendung von 6FDA-4MPD als Material für die Hohlfasern deutlich höhere H_2 -Membranpermeabilitäten zu erwarten sind, da eine Reduktion der Selektivität eines Polymers im Allgemeinen mit einem Anstieg der Permeabilität einhergeht [ROBE1991]. Eine verlässliche Abschätzung der H_2 -Membranpermeabilität ist jedoch auf Grund der komplexen Abhängigkeit zwischen Polymerstruktur, Selektivität und Permeabilität nicht möglich.

Tabelle 3.13: : Membranpermeabilitäten Q der mit $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ beschichteten kommerziellen Polyimidhohlfasern bei 200 C

Modul C

Q / $\text{m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$	zu Beginn	nach 24 h
H ₂	1,48	1,60
N ₂	0,100	0,113
id. Trennfaktor	14,8	14,2

Modul D

Q / $\text{m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$	zu Beginn	nach 72 h
H ₂	1,55	5,89
N ₂	0,050	0,950
id. Trennfaktor	31,1	6,2

Einige Hohlfasern wurden anschließend mit Pd₇₇Ag₂₃ beschichtet und zu Modulen verbaut. Modul C enthielt zwei beschichtete Hohlfasern mit einer Länge von je 105 mm. Bei Modul D waren es zwei Fasern mit je 300 mm. Tabelle 3.13 ist zu entnehmen, dass die H₂-Membranpermeabilität durch die Beschichtung deutlich gesenkt wurde. Die Werte liegen bei ca. 1,5 m_N³/(m² h bar) im Vergleich zu 10,3 bzw. 12,1 m_N³/(m² h bar) der unbeschichteten Fasern. Der ideale Trennfaktor von Membran C war bereits zu Beginn des Versuchs niedriger als bei den unbeschichteten Hohlfasern und verringerte sich leicht im Laufe von 24 Stunden. Sowohl die H₂- als auch die N₂-Membranpermeabilität stiegen leicht an. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Fasern bereits zu Beginn des Versuchs Defekte aufwiesen, die sich im Versuchsverlauf vergrößerten. Modul D verfügt mit 31,1 über einen etwas höheren idealen Trennfaktor als die reinen Polymerhohlfasern, was vor allem auf den starken Rückgang der N₂-Membranpermeabilität (90 % Reduktion) zurückzuführen ist. Die Hohlfasern bildeten im Versuchsverlauf deutliche Defekte aus, wie der starke Anstieg der H₂-Membranpermeabilität und der gleichzeitige drastische Rückgang des idealen Trennfaktors belegen. Abbildung 3.23 zeigt ein Bild von Modul D (Bauform 1).

Die Versuche mit den Hohlfasermodulen beanspruchten vier Monate (1 wissenschaftlicher Mitarbeiter [Dipl.-Ing. U.], 1 studentische Hilfskraft).

Zur besseren Bewertung der Trennleistung der beschichteten Hohlfasern in Modul D zu Beginn des Versuchs wurden Vergleichsrechnungen durchgeführt. Mit Hilfe der Gl. 3.7 [MELI2004] zur Berechnung der lokalen Trenncharakteristik einer Membran in Bezug auf ein binäres Gemisch wurden H₂-Permeatkonzentrationen y_{H_2} in Abhängigkeit des idealen Trennfaktors α , der H₂-Feedkonzentration x_{H_2} und des Verhältnisses zwischen Feed- und Permeatdruck bestimmt.

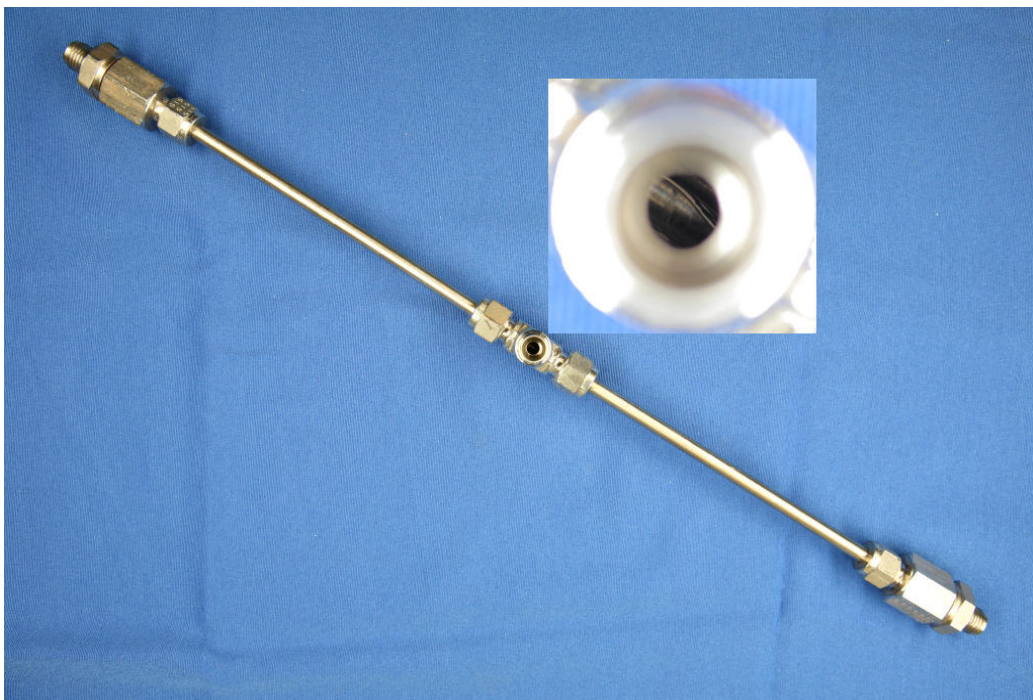


Abbildung 3.23: Hohlfasermodul D nach dem Permeationsversuch. Der Detailausschnitt zeigt die zwei im Modul verbauten, beschichteten Hohlfasern.

$$y_{H_2} = 0,5 \left[1 + \frac{p_{Feed}}{p_{Perm}} \left(x_{H_2} + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] - \sqrt{\left[0,5 \left[1 + \frac{p_{Feed}}{p_{Perm}} \left(x_{H_2} + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] \right]^2 - \frac{\alpha p_{Feed} x_{H_2}}{(\alpha - 1) p_{Perm}}}. \quad \text{Gl. 3.7}$$

Die im Antrag des Forschungsvorhabens genannte Zielkonzentration des für Niedertemperatur-Brennstoffzellen schädlichen Kohlenmonoxids liegt bei maximal 50 ppm. Zur Berechnung der CO-Permeatkonzentration mussten folgende Annahmen getroffen werden, da Gl. 3.1 von einem binären Gemisch ausgeht, ein für Brennstoffzellen erzeugtes Reformat jedoch aus mehreren Komponenten besteht:

Das Gasmisch besteht aus zwei Komponenten, einer schnell permeierenden Komponente (H₂) und einer langsam permeierenden Komponente (Restgas)

Das zu trennende Gasmisch besitzt die Zusammensetzung

$$x_{H_2} = 0,619, x_{H_2O} = 0,209, x_{CO_2} = 0,152, x_{CO} = 0,004, x_{CH_4} = 0,016.$$

Alle Reformatkomponenten außer H₂ sind Restgas. Die Membran besitzt für alle Restgaskomponenten die gleiche Permeabilität, so dass die Restgaszusammensetzungen auf der Feed- und Permeatseite gleich sind.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Permeationsrate der Restgaskomponenten alleine vom Polymer bestimmt wird und dieses durchaus unterschiedliche Permeabilitäten für die o.g. Komponenten besitzen kann. So ist bekannt, dass CO₂ auf Grund seines geringeren kinetischen Durchmessers durch glasartige Polymere schneller permeiert als beispielsweise CH₄. Die bei dieser Berechnung getätigte Annahme einer einheitlichen Permeabilität für alle Restgaskomponenten kann also im Vergleich zu einer detaillierteren Betrachtung zu deutlich abweichenden Ergebnissen führen. Da die Permeabilitäten der Hohlfasern für die einzelnen Restgaskomponenten unbekannt sind, wurde für die Bewertung der Trennleistung von Modul D zusätzlich angenommen, dass die Restgaspermeabilität der N₂-Permeabilität entspricht, der gemessene ideale H₂/N₂-Trennfaktor also die CO-Konzentration im Permeat bestimmt. Auch hier sind Abweichungen zum tatsächlichen Anwendungsfall zu erwarten. Die CO-Permeatkonzentration wurde nach folgender Gleichung ermittelt:

$$y_{CO} = \frac{x_{CO}}{x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CH_4}} (1 - y_{H_2}). \quad \text{Gl. 3.8}$$

Abbildung 3.24 zeigt die Ergebnisse aus Gl. 3.8. Es ist zu erkennen, dass ein idealer Trennfaktor von 31,1, wie ihn Modul D aufweist, nicht ausreicht, um selbst im optimalen Fall eine maximale CO-Permeatkonzentration von 50 ppm zu gewährleisten. Selbst ein idealer Trennfaktor von 100 ist noch unzureichend. Allerdings zeigt Abbildung 3.24 auch, dass es mit einem idealen Trennfaktor von 360, einem Wert, wie ihn die vorbehandelte Pd₇₇Ag₂₃-6FDA-4MPD-Membran (b) aufwies, möglich ist, die maximal zulässige CO-Permeatkonzentration zu unterschreiten.

Gl. 3.7 stellt allerdings nur eine lokale Trenncharakteristik dar. Das bedeutet, dass die ermittelten Permeatkonzentrationen nur für einen bestimmten Punkt der Membran, an dem die oben aufgeführten Konzentrationen im Feedgas herrschen, gelten. Die

Konzentration der schneller permeierenden Komponente nimmt allerdings entlang der Membran ab, so dass das Trennergebnis einem Mittelwert der lokal erreichten Permeatkonzentrationen entlang der Membran entspricht. Die mit Gl. 3.7 und Gl. 3.8 berechneten Konzentrationen liegen nur dann als tatsächliches Trennergebnis vor, wenn entweder die Membranfläche verschwindend gering ist, oder der Feedvolumenstrom erheblich größer ist als der Permeatvolumenstrom. Da beide Fälle in der realen Membrantrennung nicht auftreten, ist von einer abnehmenden Feedkonzentration der schneller permeierenden Komponente (H_2) auszugehen und damit von einer Erhöhung des Restgasanteils im Permeat. Abbildung 3.25 zeigt diesen Effekt für eine reduzierte H_2 -Feedkonzentration von $x_{H_2} = 0,2$. Es ist zu erkennen, dass die Trennwirkungen der Membran bei niedrigen Druckverhältnissen nur wenig vom idealen Trennfaktor abhängen. Erst bei Druckverhältnissen ab etwa 4 ist eine deutliche Verringerung der CO -Permeatkonzentration zu erkennen. Abbildung 3.25 zeigt auch, dass bei einer H_2 -Feedkonzentration von $x_{H_2} = 0,2$ weder mit Modul D noch mit einer vorbehandelten $Pd_{77}Ag_{23}$ -6FDA-4MPD-Membran eine CO -Permeatkonzentration von weniger als 50 ppm erreichbar wäre. In letzterem Fall beträgt die CO -Konzentration bei einem Druckverhältnis $p_{Feed}/p_{Perm} = 10$ 223 ppm. Es kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund der sehr hohen berechneten CO -Konzentrationen in Abbildung 3.25 selbst die Trennleistung der vorbehandelten $Pd_{77}Ag_{23}$ -6FDA-4MPD-Membran nicht ausreicht, um das formulierte Ziel einer tatsächlichen CO -Permeatkonzentration y_{CO} von 50 ppm zu erreichen.

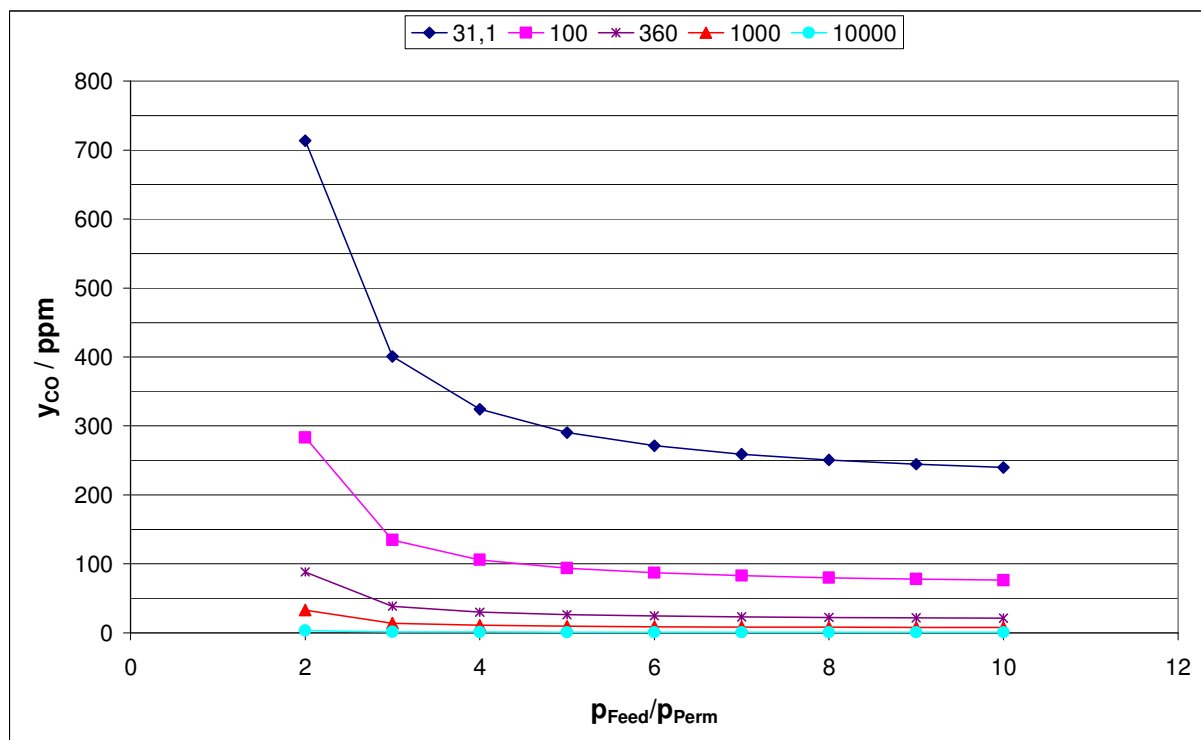


Abbildung 3.24: CO -Permeatkonzentration in Abhängigkeit des idealen Trennfaktors und des Druckverhältnisses zwischen Feed- und Permeatseite für $x_{H_2,Feed} = 0,619$.

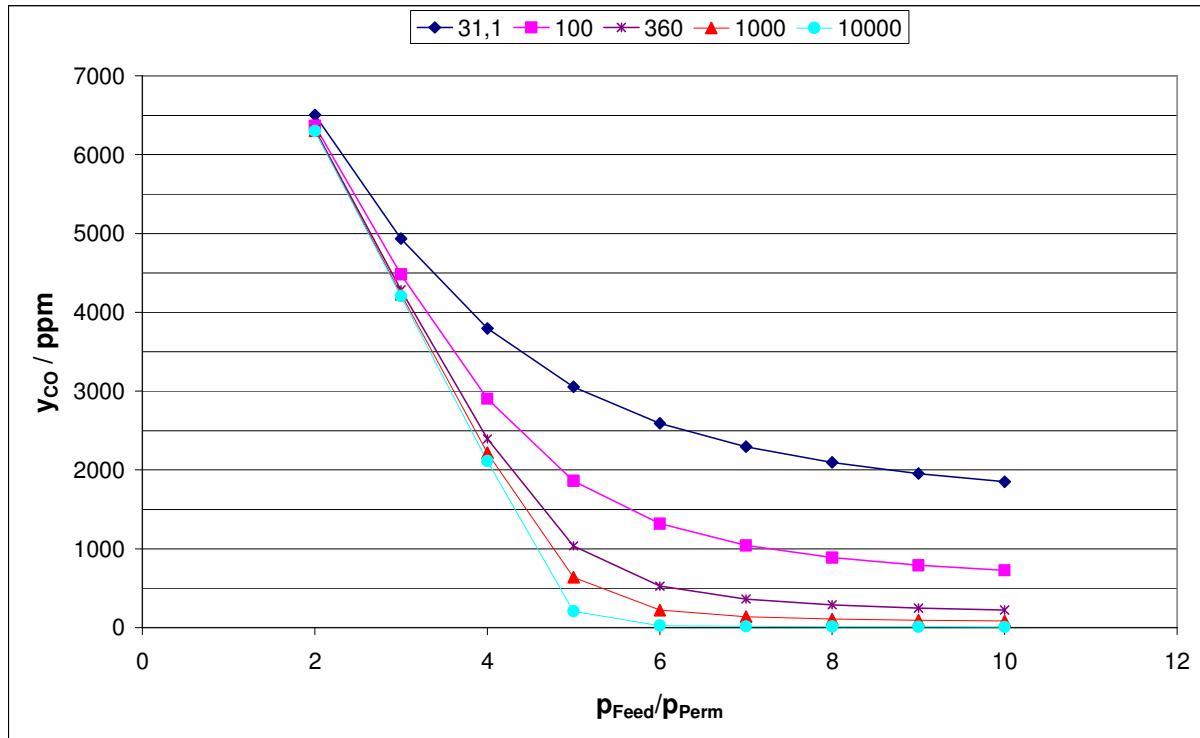


Abbildung 3.25: CO-Permeatkonzentration in Abhängigkeit des idealen Trennfaktors und des Druckverhältnisses zwischen Feed- und Permeatseite für $x_{H_2, Feed} = 0,2$.

Kostenabschätzung

Anhand der für die Herstellung der Hohlfaser-Kompositmembranen angefallenen Kosten und der ermittelten Trennleistung dieser Membranen wurden die möglichen Kosten eines Membranmoduls mit Metall-Polymer-Kompositmembranen abgeschätzt.

Die Kosten für die reinen Polymerhohlfasern beliefen sich auf 550 Euro für 2 m² Membranfläche (Kosten für ein gekauftes Membranmodul). Die Membranpermeabilität von Modul A beträgt 10,3 mN³/(m² h bar) (30,9 kW_{H2}/(m₂ bar)), woraus sich ein Preis von 9,14 Euro/(kW_{H2} bar) ergibt.

Die aufgebrachte Metallschichtdicke wurde zu 100 nm angenommen. Bei der Verwendung von Pd₇₇Ag₂₃ entstehen dadurch Kosten von 3,85 Euro/m² (4,20 Euro/gPd, 0,25 Euro/gAg, 1,17 g/m²). Berücksichtigt man die H₂-Membranpermeabilität von Modul A belaufen sich die Edelmetallkosten auf 0,12 Euro/(kW_{H2} bar).

Die Gesamtkosten sind dann 9,26 Euro/(kW_{H2} bar), wovon das PdAg nur einen Anteil von 1,3 % hat. Da die beschichteten Hohlfasern eine deutliche Reduktion (~90 %) der H₂-Membranpermeabilität aufwiesen, werden die tatsächlichen Kosten bei 92,60 Euro/(kW_{H2} bar) liegen. Da die Kosten auf die H₂-Partialdruckdifferenz bezogen ist, reduzieren sich die Kosten bei Erhöhung dieser Differenz. Zum Vergleich liegen die Kosten für CO-Feinreinigungskatalysatoren (SeIOx) bei ca. 50 Euro/kW_{H2}, also in der selben Größenordnung. Die Kosten für die Kompositmembranen können durch die Verwendung eines Polymers mit höherer H₂-Permeabilität (6FDA-4MPD) reduziert werden. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass die Kosten für die Hohlfasern – der Großteil der Kosten – bereits den Preis für ein komplettes Modul beinhalten. Da

dieses vergleichsweise klein war und auch keine großen Stückzahlen gekauft wurden, sind bei den Hohlfasern weitere Kostenreduktionen möglich. Jansen et al. definieren ein Kostenziel von 1400 €/m² bei anvisierten H₂-Flüssen von 50-100 kW_{H₂}/m² für eine geträgerte PdAg-Membran [JANS2004]. Für daraus abgeleitete Zielkosten von 14 €/kW_{H₂} ist bei einer Metall-Polymer-Kompositthohlfaser mit den o.g. Eigenschaften eine H₂-Partialdruckdifferenz von ca. 6,6 bar notwendig, was in einem technisch realisierbaren Bereich liegt.

Es konnte somit in diesem Forschungsvorhaben gezeigt werden, dass die Kosten für eine Metall-Polymer-Kompositmembran im Bereich der Kosten für Katalysatoren zur CO-Feinreinigung liegen, wobei noch ein großes Potential zur Kostenreduktion der Kompositmembranen besteht.

Literaturstellen

- [BICE2002] J. Bizerano: Prediction of polymer properties. Third Edition, revised and expanded, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002
- [BARL2002] H. Barlag, L. Opara, H. Züchner: Hydrogen diffusion in palladium based f.c.c alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332, 434-437
- [BROU1988] R. C. Brouwer, E. Salomons, R. Griessen: Diffusion of hydrogen in Nb_{1-y}V_y alloys. Physical Review B, 1988, 23, 15, 10217-10226
- [CHOU1984] N. J. Chou, C. H. Tang : Interfacial reaction during metallization of cured polyimide: An XPS study. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1984, 2, 751-755
- [CHUN 2001] T.-S. Chung, W.-H. Lin, R. H. Vora: Gas transport properties of 6FDA-Durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) Copolyimides. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 3552-3564
- [COST1995] L. M. Costello, W. J. Koros: Thermally stable polyimide isomers for membrane-based gas separations at elevated temperatures. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, 33, 135-146
- [COWI1997] J.M.G. Cowie: Chemie und Physik der synthetischen Polymeren – ein Lehrbuch. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1997
- [DUTH 2007] X. Duthie, S. Kentish, C. Powell, K. Nagai, G. Qiao, G. Stevens: Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes. Journal of Membrane Science, 2007, 294, 40-49
- [EBIS1968] Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, M. O'Keefe: Solubility and Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Platinum. The Journal of Chemical Physics, 1968, 49(8), 3329-3332
- [FIL1993] A. P. Filippov und G. N. Gaidukov: Formation of impurity segregation in the field of elastic stresses near dislocations. Philosophical Magazine A, 1993, 67, 1, 109-125
- [FLAN1980] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman, G. E. Biehl: Hysteresis in metal/hydrogen systems. Scripta Metallurgica, 1980, 14, 443-447
- [FUKA1993] Y. Fukai und N. Okuma: Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd Under a High Hydrogen Pressure. Japanese Journal of Applied Physics, 1993, 32, L1256-L1259
- [HEIN1999] S. Heinze, B. Vuillemin, J.-C. Colson, P. Giroux, D. Leterq: Relation between grain size and hydrogen diffusion coefficient in an industrial Pd-23% Ag alloy. Solid State Ionics, 1999, 122, 51-57

- [HOLL1970] G. L. Holleck: Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Palladium-Silver Alloys. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74, 3, 503-511
- [JANS2004] D. Jansen, P. P. A. C. Pex, J. W. Dijkstra and S. C. A. Kluiters: Membrane Reactors: Key Technology For Production Of De-Carbonised Energy Carriers. *The Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, 2004.
- [KIRC1981a] R. Kirchheim: Interaction of Hydrogen With Dislocations in Palladium – I. Activity and Diffusivity and Their Phenomenological Interpretation. *Acta Metallurgica*, 1981, 29, 835-843
- [KIRC1981b] R. Kirchheim: Interaction of Hydrogen With Dislocations in Palladium – II. Interpretation of Activity Results by a Fermi-Dirac Distribution. 1981, 29, 845-853
- [LECH1996] M.D. Lechner, K. Gehrke: *Makromolekulare Chemie, Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser, Basel, Boston, Berlin, 1996
- [LEWI2000] F. A. Lewis, K. Kandasamy, X. Q. Tong: Platinum and Palladium-Hydrogen. *Diffusion and Defect Data*, 2000, 73, 207-501
- [LI1996] Y. Li, Y.-T. Chen: Hydrogen Diffusion and Solubility in Palladium Thin Films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996, 21, 4, 281-291
- [LIN 2000] W.-H. Lin, R. H. Vora, T.-S. Chung: Gas transport properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) Copolyimides. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 38, 2703-2713
- [LIN 2001] W.-H. Lin, T.-S. Chung: Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 2001, 186, 183-193
- [LIND1997] W. T. Lindsay Jr.: Measurement of the Partial Molar Volume and Solubility of Hydrogen in its Dilute Solutions in Palladium-Silver Alloys. *International Journal of Thermophysics*, 1997, 18, 4, 1051-1061
- [LIU 2003] Y. Liu, M. L. Chng, T.-S. Chung, R. Wang: Effects of amidation on gas permeation properties of polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 2003, 214, 83-92
- [MELI2004] T. Melin und R. Rautenbach: *Membranverfahren*. Springer-Verlag, 2004, Berlin Heidelberg
- [MÜTS1987] T. Mütschele und R. Kirchheim: Segregation and Diffusion of Hydrogen in Grain Boundaries of Palladium. *Scripta Metallurgica*, 1987, 21, 135-140
- [MYER1992] Myers et al.: Hydrogen interactions with defects in crystalline solids. *Reviews of Modern Physics*, 1992, 64,2, 559-617
- [PUND2000] A. Pundt et al.: Hydrogen induced plastic deformation of thin films. *Materials Research Society (MRS) Symposium Proceedings*, 2000, 594, 75-87
- [PUND2005] A. Pundt: *Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme*. Universitätsverlag Göttingen, 2005, Göttingen
- [PUND2006] A. Pundt und R. Kirchheim: Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects. *Annual Review of Materials Research*, 2006, 36, 555-608
- [ROBE2008] L. M. Robeson: The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320, 390-400

- [ROBE1991] L. M. Robeson: Correlation of separation factor versus permeability for polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*. 1991, 62, 2, 165-185
- [ROSS1994] D. K. Ross und K. L. Stefanopoulos: Small-angle neutron scattering-studies of H(D) trapping on dislocations in metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1994, 183, 29-37
- [RUDZ2001] W. Rudzinska, J. Pajak, C. Szymanski and R. Szatanik: Positron Annihilation in Pure and Hydrogenated Palladium Deformed by Uniaxial Tension. *Acta Physica Polonica A*, 2001. 99, 3-4, 479-486
- [SALO1990] E. Salomons, H. Hemmes and R. Griessen: Hydrogen spectroscopy of Pd_{1-y}Ag_y, and Pd_{1-y}Cu_y alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, 2, 817-834
- [SHAO 2005] L. Shao, T.-S. Chung, S.H. Goh, K.P. Pramoda: The effects of 1,3-cyclohexanebis(methylamine) modification on gas transport and plasticization resistance of polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 2005, 267, 78-89
- [SIEV1912] A. Sieverts und E. Jurisch: Platin, Rhodium und Wasserstoff. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1912, 45, 221-229
- [SOFR1995] P. Sofronis: The Influence of Mobility of Dissolved Hydrogen on the Elastic Response of a Metal. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1995, 43, 9, 1385-1407
- [STRU1996] T. Strunskus, M. Grunze, G. Kochendoerfer, Ch. Wöll: Identification of Physical and Chemical Interaction Mechanisms for the Metals Gold, Silver, Copper, Palladium, Chromium, and Potassium with Polyimide Surfaces. *Langmuir*, 1996, 12, 2712-2725
- [STUH1997] U. Stuhr et al.: An investigation of hydrogen diffusion in nanocrystalline Pd by neutron spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253-254, 393-396
- [TANA1992] K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K.-I. Okamoto: Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1992, 30, 907-914
- [YANG2005] C.-Y. Yang, J.S. Chen, L.S.C Hsu: Investigation of the interfacial reaction between metal and fluorine-contained polyimides. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2005, Vol. 23(4), 862-868

3.2.2 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2

3.2.2.1 Synthesen der Polymermembran-Materialien

Wie in der Ergänzung zum Antrag beschrieben, wurden verschiedene Copolyimide synthetisiert. Zielsetzung der Synthesen war die Suche nach einer geeigneten Polymerstruktur als Grundlage für die Kompositmembranen. Es wurden mehrere Monomere ausgewählt, deren Eignung für die Herstellung thermostabiler Membranmaterialien aus der Literatur bekannt war.

Nach der Polymersynthese wurden Membranproben hergestellt und auf ihre Filmbildung bzw. mechanische Belastbarkeit geprüft. Anschließend folgte die Beschichtung durch Forschungsstelle 3 und die Evaluierung der Haftung der Polymer-Metallschichten. Bei Proben mit guter Haftung wurden weitergehend die Gasselektivitäten und Permeabilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur durch Forschungsstelle 1 vermessen.

Bei der Auswahl der Monomere wurden Kriterien wie der Einfluss auf beispielsweise die Temperaturstabilität, Permeabilität und Oberflächeneigenschaften beachtet. Abb. 1 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema am Beispiel 6FDA-4MPD:6FDA-DABA n:m. Als Dianhydridmonomer in der Synthese wurde bei allen Synthesen das CF₃-Gruppen enthaltende 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid) verwendet. Polyimide auf 6FDA-Basis besitzen sowohl hohe thermische als auch chemische Stabilitäten und weisen neben guten Permeationseigenschaften eine hohe Löslichkeit in bestimmten organischen Lösungsmitteln auf. Dies sorgt für eine einfache Verarbeitbarkeit des Polymers zu Membranen.

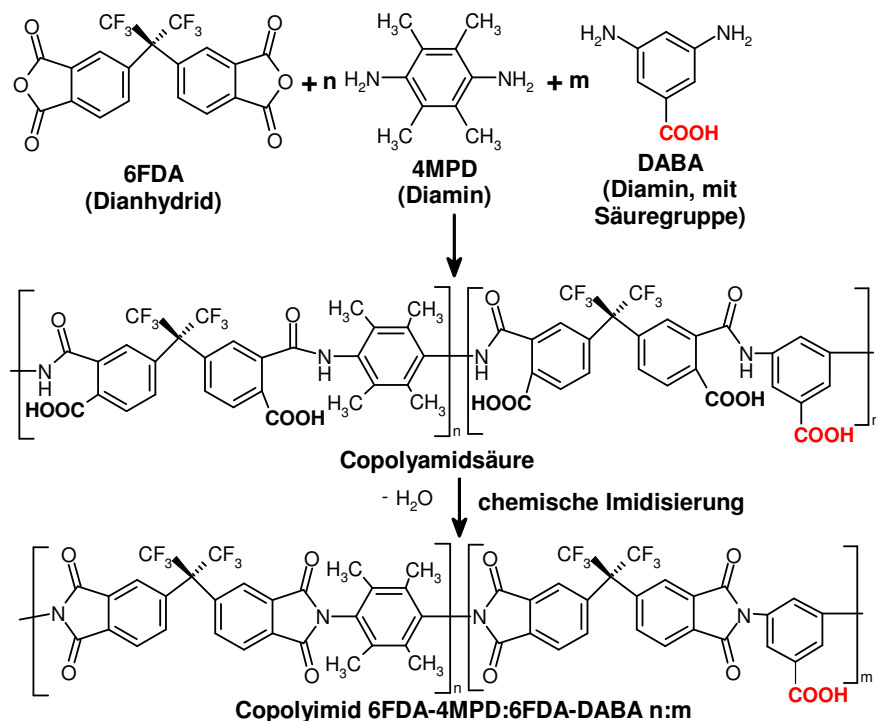


Abbildung 3.26: Zweistufige Polyimidsynthese beispielhaft an einem 6FDA-4MPD:6FDA-DABA n:m – Copolyimid

Bei den Diaminen wurde unter anderem das ODA (4,4'-Oxydianilin) gewählt, da es ein häufig verwendetes Monomer für die Herstellung von Membranpolymeren ist. Das 6FpDA (4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-dianilin) besitzt wie das gewählte Dianhydrid CF_3 -Gruppen und weist dementsprechend ähnlich gute Permeations- und Löslichkeitseigenschaften auf [1]. Das Diamin 4MPD (2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin) erschwert durch die Methylgruppen am Phenylring die Rotation der Polyimidketten und erhöht das freie Volumen des Polymers. Deshalb weisen Polyimide auf 4MPD-Basis im Vergleich zu ODA oder 6FpDA enthaltenden Diaminen außergewöhnlich hohe Permeabilitäten auf [1]. Das verwendete Diamin DABA (3,5-Diaminobenzoesäure) wurde jeweils als Comonomer in verschiedenen Verhältnissen verwendet, um das Polymermaterial zu funktionalisieren. Die Säuregruppe des DABA lässt die weitere Modifizierung zu wie z.B. Vernetzung [2]. Außerdem wurde erwartet, dass die Säuregruppen für eine gute Haftung zwischen Metall-Beschichtung und Polymermaterial sorgen. [3]

Die Reaktion der Monomere zu den Polyimiden erfolgte zweistufig (s. Abbildung 3.27) in einer leicht modifizierten Synthese nach Sroog [4]. Bei der Umsetzung entsteht aus der Lösung der Monomere unter inerten Bedingungen eine hochviskose Polyamidsäure bzw. Copolyamidsäure. Diese wird chemisch unter Wasserentzug imidisiert. In der Abb. 2 sind alle in diesem Projekt mit der beschriebenen Methode hergestellten Polymerstrukturen abgebildet.

Die Synthese der aufgeführten Copolyimide ist aufwendig, da die Monomere frisch gereinigt werden müssen und schon kurze Lagerung der Monomere oder Lösungsmittel bzw. kleine Verunreinigungen die Synthese stören und die so erzeugten Polymere häufig ungenügende Filmbildungseigenschaften zeigen. Deshalb wurden die eingesetzten Monomere und Lösungsmittel durch Sublimation, Destillation bzw. Umkristallisation (siehe Tabelle 3.14) unmittelbar vor der Polymerisation gereinigt.

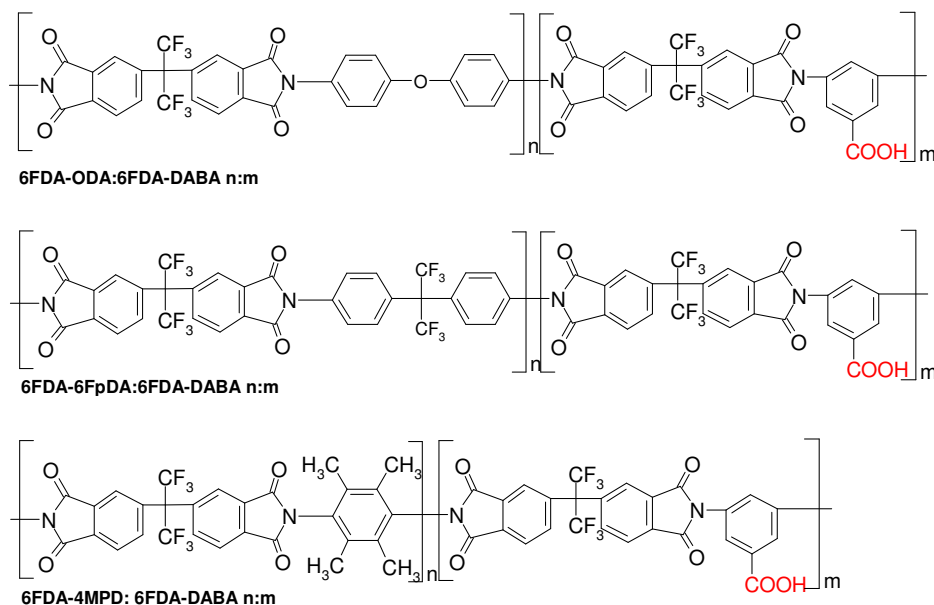


Abbildung 3.27: Strukturformeln der synthetisierten Polymere (Säurefunktion rot unterlegt)

Tabelle 3.14: Übersicht über die verwendeten Monomere / Lösungsmittel und deren Reinigung

Abkürzung	Name	Bezugsquelle	Reinheit	Reinigung
6FDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid	Lancaster	99%	Sublimation 215 °C/≤0,5 mbar
4MPD	2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin	Fluka	≥ 99%	Umkristallisation aus Ethanol/ Sublimation 100 °C/≤0,01 mbar
ODA	4,4'-Oxydianilin	Merck	> 98%	Sublimation 185 °C/≤0,01 mbar
6FpDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-dianilin	Aldrich	98 %	Sublimation 180 °C/≤0,01 mbar
DABA	3,5-Diaminobenzoessäure	Merck	> 99%	Sublimation 195 °C/≤0,01 mbar
NMP	N-Methyl-pyrrolidon	Merck	≥ 99,5%	Rückfluss über CaH ₂ (6h), fraktionierte Destillation
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	Merck	> 99%	Rückfluss über CaH ₂ (6h), fraktionierte Destillation
THF	Tetrahydrofuran	VWR Prolabo	≥ 99,5%	Keine weitere Aufreinigung

Für die Synthese der Polyimide wird ein trockener Kolben mit Gaseinlass unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und ausgeheizt. Zuerst werden die Diamine als Feststoff eingewogen und in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst. Nach der vollständigen Lösung wird die äquimolare Menge an Dianhydrid 6FDA als Feststoff zur Lösung zugegeben und die Lösung anschließend mit DMAc auf eine Konzentration auf 20 Gewichts% verdünnt. Da die Lösung dazu neigt, am Ende der Reaktion sehr viskose zu werden, wurden Rührfische aus Neodym-Legierungen eingesetzt, die auch hochviskose Lösungen noch rühren können.

Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht gerührt wurde hat sich die Polyamidsäure gebildet. Folgend wird für die chemische Imidisierung eine Mischung aus Triethylamin und Essigsäureanhydrid jeweils in dreifachem Überschuss zugegeben und eine weitere Verdünnung vorgenommen um eine ausreichende Rührbarkeit zu gewährleisten. Nach 30 Minuten Energiezufuhr bei 120 °C Ölbadtemperatur und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Polymer in einem Wasser/Ethanol-Bad (1:1) ausgefällt und bildet dabei in sich gewundene Polymerfäden. Im letzten Schritt wird das Polymer gemahlen und das Granulat bzw. Pulver im Vakuumofen bei 15-30 mbar und 150 °C für drei Tage getrocknet. Abweichend wurde für die ersten Synthesen statt des N,N-Dimethylacetamids (DMAc) N-Methyl-pyrrolidon (NMP) verwendet. Im Projektverlauf wurde von einer weiteren Verwendung abgesehen, da die Nutzung von DMAc überwiegend zu Polymeren mit besseren Filmbildungseigenschaften führte.

Aus den erhaltenen Polymeren wurden kleine Filmproben hergestellt und durch mechanische Tests ihre Filmbildungseigenschaften ermittelt. Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polymere wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit MALLS-Lichtstreuendetektor bestimmt, die Ergebnisse sind in der Tab. 2 aufgelistet.

Tabelle 3.15: Übersicht über die synthetisierten Copolyimide

Laufende Nummer	Polymerbezeichnung	Menge [g]	Gewichtsmittel [g/mol]
PI-01	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1	Vortest	-
PI-02	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	Vortest	-
PI-03	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	9,2	16500
PI-04	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	7,8	23150
PI-05	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	8,6	20430
PI-06	6FDA-ODA:6FDA-DABA 4:1	11,4	4600
PI-07	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 4:1	11,1	7430
PI-08	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	2,6	19280
PI-09	6FDA-6FpDA:6FDA-DABA 9:1	4,8	33500
PI-10	6FDA-ODA:6FDA-DABA 9:1	6,3	42600
PI-11	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	13,4	42600
PI-12	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	2,4	52600
PI-13	6FDA-4MPD	2,5	42000
PI-14	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	3,1	53100
PI-15	6FDA-4MPD	7,8	57800
PI-16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	9,4	116700
PI-17	6FDA-4MPD	10,8	77700
PI-18	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	1,2	54770
PI-19	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1	5,4	105300
PI-20	6FDA-4MPD	8,5	76300
PI-21	6FDA-4MPD	6,2	102300

Von den in Tabelle 3.15 genannten Polymeren konnten einige Chargen durch Verunreinigungen oder Feuchtigkeitsspuren nicht verwendet werden. Dies betrifft vor allem die Chargen, die noch mit NMP hergestellt wurden und bei denen das Diamin 4MPD teilweise durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt wurde. Durch Umstellung des Syntheseweges auf DMAc und Sublimation sämtlicher Diamine konnte die Qualität erheblich verbessert werden. Dies ist auch an den durchwegs höheren Gewichtsmittel der später synthetisierten Polymerchargen deutlich erkennbar

Die im Jahr 2006 synthetisierten Copolyimide wiesen mittlere Molmassen auf, die im Bereich 4600-23000 g/mol lagen (Gewichtsmittel). Wie in Tabelle 3.15 zu sehen ist, erreichten die neueren Chargen der Jahre 2007 und 2008 Werte von 33500-116700 g/mol. Bei einigen der älteren Chargen zeigte sich nach Trocknung (150°C, 35 mbar) der aus dem Polymer hergestellten Membranen ein Verlust der Filmstabilität.

Auf Grund der schwankenden Qualität der Chargen wurde eine einfache Qualitätskontrolle eingeführt. Membranen der Chargen PI15 bis PI21 zeigten nach Trocknung ein sehr stabiles mechanisches Verhalten und hielten einer Druckdifferenz von 7-8 bar (Stickstoff) in einer Gaspermeationszelle über Nacht stand.

Dadurch, dass sich in der zweiten Jahreshälfte 2007 abzeichnete, dass die 4MPD-haltigen Copolyimide die besten Hafteigenschaften aufweisen, wurde von weiteren Synthesen ODA- und 6FpDA- haltiger Copolyimide abgesehen.

3.2.2.2 Membranherstellung

Das Polymer wird vor der Membranherstellung gemahlen, mehrfach mit Ethanol gewaschen und erst an der Luft (24h) und anschließend für drei Tage im Vakuum getrocknet (15-30 mbar, 150 °C). 150 mg Polymer werden in 10 ml THF gelöst und auf planen, austarierten Metallschalen ausgegossen (am Anfang des Projektes wurde zusätzlich Glas verwendet) und das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck abgedampft. Auf die Membranschalen wurde ein umgedrehter Trichter passender Größe mit einem Stückchen Papier in der Spitze gelegt. Zusätzlich zum Schutz vor Staub erfolgt dadurch eine langsame Abdampfung des THF und dadurch resultierend eine phasenfreie Membranbildung. Die Membranen werden durch destilliertes Wasser von den Platten entfernt und im Vakuumofen bei 150°C und 15-30 mbar für 24 Stunden getrocknet (abweichend am Anfang des Projektes für nur 12 Stunden).

Während des gesamten Projektzeitraumes wurden Membranen an die Forschungsstellen 1 und 3 geliefert, eine Übersicht über die Aktivitäten gibt Tabelle 3.16.

Tabelle 3.16: Daten der Membranlieferungen

Forschungsstelle 1				Forschungsstelle 3
22.11.06	03.04.07	02.12.07	17.1	04.10.06
30.11.06	18.05.07	06.02.08	2.08	30.07.07
09.02.07	05.06.07	03.04.08		02.12.07
13.02.07	30.07.07	28.04.08		17.06.08
13.03.07	11.09.07	26.06.08		30.07.08
23.03.07	17.10.07	24.09.08		

Teilweise wurden die Membranen von FS 1 direkt zu FS 3 weitergeleitet, bzw. nach Beschichtung von FS 3 an FS 1 weitergegeben.

3.2.2.3 Thermostabilität und Temperung

Die Thermostabilitäten der verschiedenen synthetisierten Copolyimide, die durch Literaturrecherchen angenommen wurden [5-7], ließen sich nicht durch Messungen bestätigen.

Der Literatur nach verhält sich die Stabilität der Polyimide anhand der Diaminstruktur wie folgt: Enthaltene 6F-Struktureinheiten (z.B. in 6FpDA) zeigen höhere Polymerstabilitäten als solche mit Etherbrücken (ODA) und jene sind stabiler als Strukturen ohne Verbrückung [5].

Zur Prüfung der Thermostabilitäten wurden die verschiedenen Chargen in einem Netzsch STA 449 C Jupiter Thermogravimeter unter Stickstoff-Atmosphäre analysiert.

In Abbildung 3.28 wird ein typisches Thermogravimetrie-Spektrum gezeigt: Die rote Linie gibt den Massenverlauf in Abhängigkeit der Temperatur wieder. Ausgehend von 100% nimmt die Masse des Polymers ab, bei 300 °C beträgt der Gewichtsverlust 0,2%, bei 400 °C 0,6 % und bei 500 °C 3,6 %. Bei den Polymerchargen, die für das Projekt verwendet werden konnten, zeigte sich ein analoges Verhalten (Tabelle 3.17). Mit Ausnahme von PI12 zeigen sich keine signifikanten Unterschiede im thermischen Abbau unter Stickstoff. Membranen, die aus den Polyimid PI-12 hergestellt wurden, zeigten nach Trocknung nur noch schlechte Filmbildungseigenschaften, vermutlich sind oxidierte Verunreinigungen dafür verantwortlich.

An die Thermogravimetrie ist eine GC/MS-Analytik gekoppelt, die jeweils nach 10,9 K Temperaturerhöhung ein Massenspektrum der flüchtigen Produkte aufnimmt. Aus diesen Informationen lässt sich die Zersetzung des jeweiligen Polyimids verfolgen.

In Abbildung 3.29 ist das Massenspektrum der Abbauprodukte der Charge PI 16 (6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1) zu sehen. Markant sind die Peaks bei den Atommassen 14, 28 und 39. Diese entsprechen den Spülgasen Stickstoff und Argon.

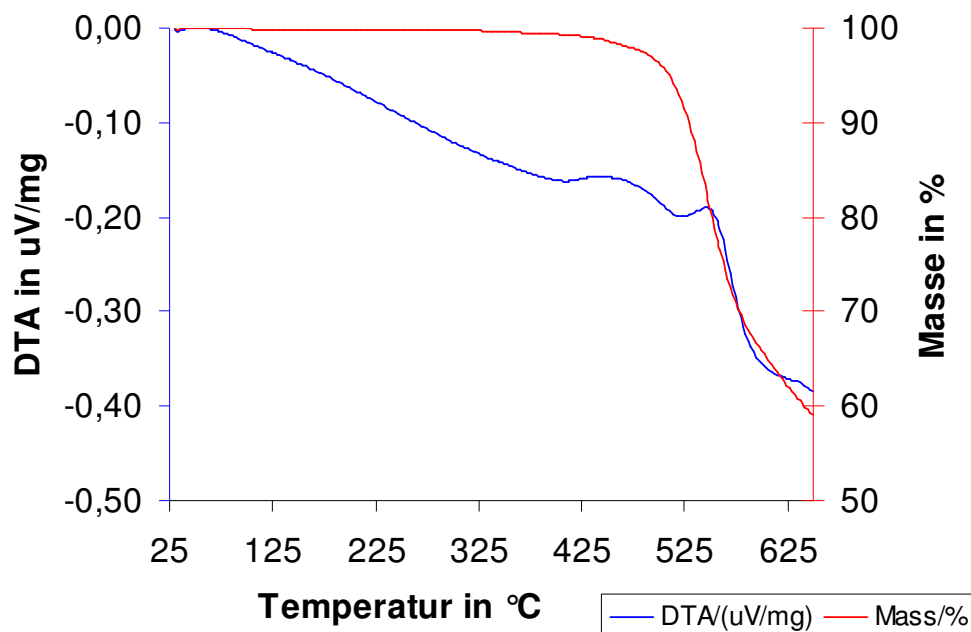


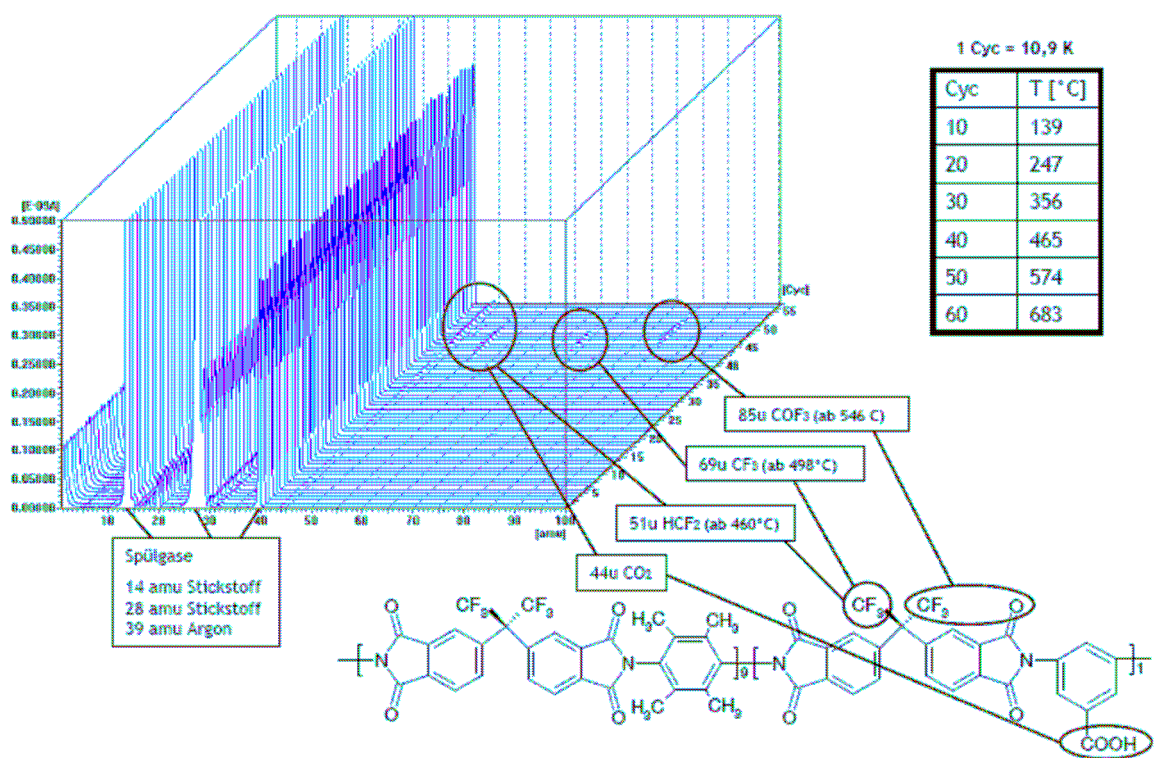
Abbildung 3.28: Charge PI-16: 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1 (Heizrate 10K/min)

Tabelle 3.17: Thermogravimetrie unbehandelter Polymer-Proben

Laufende Nummer	Polymerbezeichnung	Tg [°C]	Gewichtsverlust		
			300°C[%]	400°C[%]	500°C[%]
PI-09	6FDA- 6FpDA: 6FDA -DABA 9:1	335	0,6	1,1	3,9
PI-10	6FDA- ODA: 6FDA -DABA 9:1	318	0,8	1,5	3,8
PI-12	6FDA- 4MPD:6FDA -DABA 4:1	433	2,4	3,2	8,0
PI-15	6FDA-4MPD	459	0,6	1,3	3,7
PI-16	6FDA-4MPD:6FDA-DABA 9:1	460	0,2	0,6	3,6
PI-17	6FDA-4MPD	465	0,1	0,3	2,4

Die Atommasse 44 entspricht CO_2 und ist als schwacher Peak von Beginn an im Spektrum zu sehen, wird aber bei höheren Zyklen intensiver. Ab 460°C zeigt sich bei 51 u eine Entwicklung von HCF_2 und ab 498°C bzw. 546°C zeigen sich bei 69 u und 85 u die Abbauprodukte CF_3 und COF_3 . Im Bereich unterhalb 450°C sind keine Zersetzungsprodukte im Spektrum zu finden.

Der Abbau der Polymerketten verläuft unter N_2 -Atmosphäre hauptsächlich über die Zersetzung der CF_3 -Gruppen enthaltenden Dianhydrid-Strukturen. Dies entspricht den Erwartungen aus der Literatur. Unter den Testbedingungen (N_2 -Atmosphäre, Temperaturbereich, Heizrate) zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Diaminstruktur(en) auf die Stabilität der Polyimide.

**Abbildung 3.29:** Massenspektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 (10 K/min, N_2)

In 2008 wurden mit 6FDA-4MPD an getemperten Proben thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt sowie an Proben, die mit den Edelmetallen beschichtet und zusätzlich getempert worden sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Tabelle 3.18: Thermogravimetrie von getemperten bzw. beschichteten und getemperten Membran-Proben von PI15, 6FDA-4MPD (jeweils ungetempert, 24 h unter N₂ bei 320 °C, bzw. 340 °C getempert)

Polymerbezeichnung	Gewichtsverlust [%]		
	300 °C	400 °C	500 °C
PI15	0,2	1,9	7,4
PI15 320 °C	0,2	1,8	11,3
PI15 340 °C	0,1	0,9	10,7
PI15 Pt	1,7	5,2	11,2
PI15 Pt 320 °C	0,6	1,2	8,8
PI15 Pt 340 °C	0,1	0,3	7,6
PI15 PdAg	1,4	5,9	11,7
PI15 PdAg 320 °C	2,6	3,3	10,0
PI15 PdAg 340 °C	0,2	0,6	8,0
PI15 PdCu	0,9	3,1	9,2
PI15 PdCu 320 °C	+0,3	0,1	7,8
PI15 PdCu 340 °C	0,0	0,2	7,3

Als Trend zeigt sich, dass alle getemperten Proben unterhalb 400 °C jeweils stabiler sind als die ungetemperten bzw. dass sich leichter flüchtige Komponenten bereits während der Temperung abgespalten haben. Die nicht beschichteten, getemperten Proben sind oberhalb von 400 °C instabiler als die unbehandelte Probe, bei den beschichteten Proben zeigt sich ein gegenläufiger Trend.

3.2.2.3 Temperung und Analytik

Nach Vortests der Temperung von Membransamples in oxidativer Atmosphäre wurde ein Muffelofen so modifiziert, dass während der Temperung eine Stickstoff-Atmosphäre mit leichtem Überdruck aufgebaut werden kann (Abbildung 3.30). Der Ofen enthält eine Edelstahlzelle, die mit einer Zu- und einer Abluftleitung ausgestattet ist. Zwischen Ober- und Unterteil der Edelstahlzelle befinden sich Flachdichtungen aus Kupfer. Die Membranproben werden in der Zelle platziert und diese mit Stickstoff (Air liquide, 5.0 >99,999%) geflutet. Nach 1-2 Minuten wird der Druck soweit gesenkt, dass nur noch ein leichter Überdruck verbleibt. Mit einem Fuzzy-logic Controller wird der Ofen so eingestellt, dass die Endtemperatur schnell erreicht und gehalten wird. Die Heizrate liegt bei ungefähr 30-40 °C/min, nach dem Erreichen der eingestellten Temperatur wird diese für 24 Stunden gehalten und der Druck nachjustiert, so dass gerade alle 10-15

Sekunden eine Luftblase im Blasenähler zu sehen ist. Nach der Temperung wird der Ofen geöffnet und der Probenraum mit einem leicht erhöhten Gasfluss durchgespült.



Abbildung 3.30: Muffelofen mit Temperungszelle

Die Analytik der getemperten Proben ist nicht trivial. Nach Temperung im Bereich zwischen 300-400°C für 24 h unter den oben genannten Bedingungen sind die Polymere PI17, 6FDA-4MPD und PI19, 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1, die vorher gut in aprotischen Lösungsmitteln löslich waren (z.B. Tetrahydrofuran) in folgenden Lösungsmitteln unlöslich: Tetrahydrofuran (48h), siedendem Tetrahydrofuran (24h), siedendem Dimethylacetamid (48h). Die Membranen sind extrem verdichtet und/oder vernetzt, dies schließt einen großen Teil von Analytikmethoden wie Gelpermeationschromatographie aus.

Daher wurden neben den bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Thermogravimetrie-Messungen noch ATR- Infrarot- Spektroskopie, Dichtebestimmungen und Gaspermeationsmessungen als Analytikmethoden eingesetzt. In den Spektren der ATR-IR-Spektroskopie konnte zwischen einer unbehandelten Membran des Typs 6FDA-4MPD und einer bei 380°C für 24 Stunden getemperten Membran der selben Charge keine signifikanten Änderungen detektiert werden: Die Intensitäten ändern sich gering, jedoch zeigt sich kein Verlust struktureller Banden wie z.B. C=O (1716 cm⁻¹, 1786 cm⁻¹); C-N (1351 cm⁻¹).

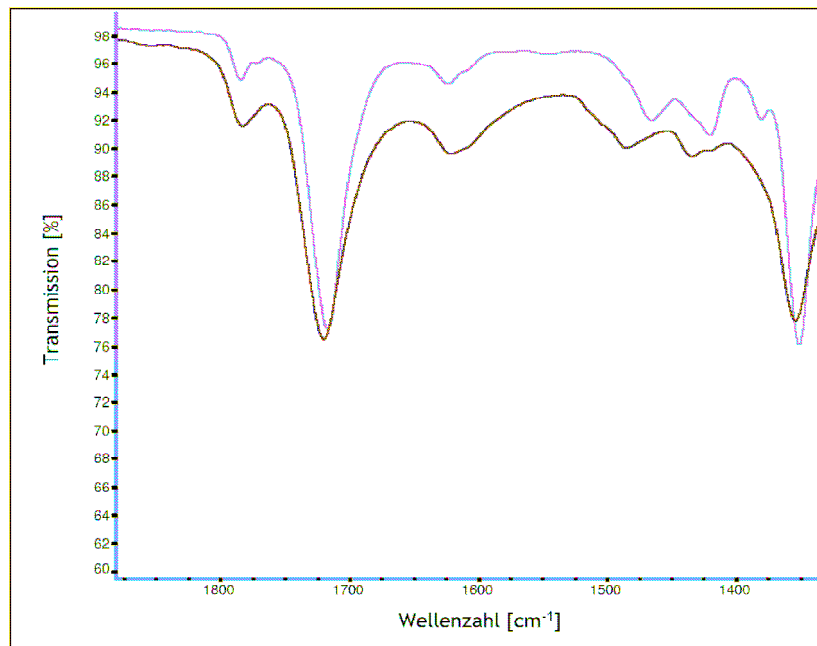


Abbildung 3.31: ATR-IR-Spektren von PI17, 6FDA-4MPD a) bei 150°C getrocknet (schwarz), b) bei 380°C für 24 h in N₂ getempert (grau)

Die Dichte der Membranen vor und nach der Temperung wurde mit der Calciumchlorid-Methode bestimmt. Dafür wurden je 3 Stücke einer Membran vor und nach Temperung vermessen. Die Dichte wurde bestimmt, indem die Membranstücke in eine Lösung aus Calciumchlorid Dihydrat bei 25°C eingelegt wurde. Die Lösung wurde solange mit destilliertem Wasser verdünnt bzw. weiteres CaCl₂-Dihydrat zugegeben bis die Stücke sich in der Schwebe befanden. Die Dichte der Lösung wurde mit einem Anton Paar DMA 35n Portable Density Meter bestimmt (Genauigkeit +/- 0,0005 g/ml). Die Anfangskonzentration der Lösung lag bei 55wt% mit einer Dichte von 1,258 g/cm³. Die Ergebnisse für die Chargen PI17 und PI19 nach Trocknung bei 150°C und anschließender Temperung bei 370°C sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Es zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Dichte in Relation zum Messfehler, der im Bereich +/-0,001 g/ml liegt.

Tabelle 3.19: Dichte vor und nach Temperung

Laufende Nummer	Polymerbezeichnung	Dichte (g/cm ³)	
		getrocknet	370°C, 24h
PI-17	6FDA-4MPD	1,30	1,36
PI-19	6FDA- 4MPD: 6FDA -DABA 4:1	1,34	1,41

3.2.2.4 Permeationsexperimente

Zur weiteren Analytik werden die Kennzahlen Permeabilität Sauerstoff (Reingas), Permeabilität Stickstoff (Reingas) und ideale Selektivität Sauerstoff/Stickstoff mittels Gaspermeationsexperimenten ermittelt und aus den Änderungen gegenüber den unbehandelten Proben Rückschlüsse gezogen

Zur Bestimmung der Permeabilitäten und Selektivitäten wird der in Abbildung 3.32 skizzierte Messaufbau verwendet.

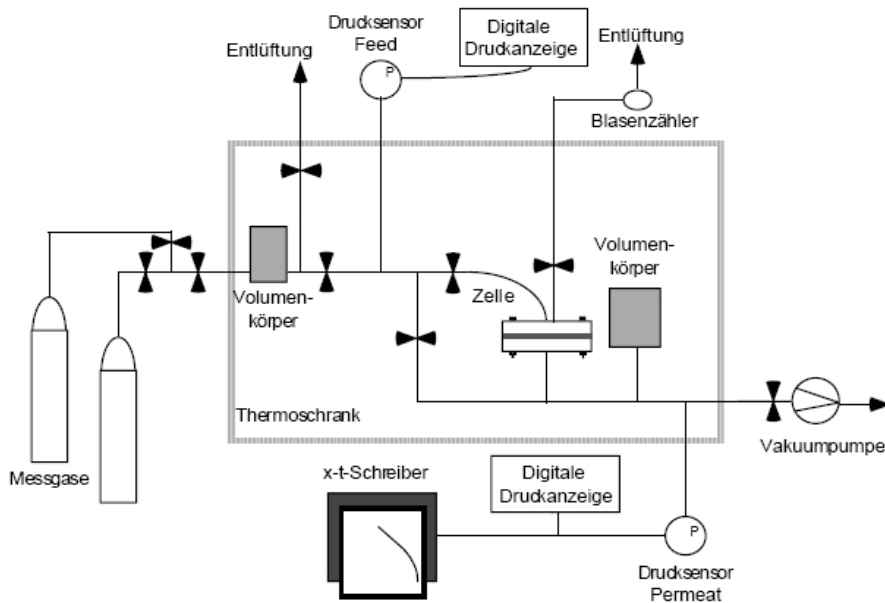


Abbildung 3.32: Schema des Messaufbaus

Da die getemperten Membranen unter Umständen fragiler als die ungetemperten Membranen sein können, wurden sie mit selbstklebender Aluminiumfolie kaschiert und der Randbereich mit schnelltrocknendem Epoxidkleber versiegelt (Abbildung 3.33). Die mechanische Belastung auf die Membran wird dadurch deutlich vermindert. Diese Methode hat sich in der Gastrennung bewährt [8-9].



Abbildung 3.33: Beispiel einer unbehandelten und einer kaschierten Membran

Zur Überprüfung der Rahmenbedingungen der Permeationsapparatur wurden Membranen aus dem kommerziell erhältlichen Polyimid Matrimid 5218 analog zu den genannten Bedingungen hergestellt, getrocknet und vermessen.

Dabei wurden die Gase Stickstoff und Sauerstoff als Reingase vermessen und anschließend die ideale Selektivität α bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 3.20 zusammen mit verschiedenen Literaturdaten aufgetragen.

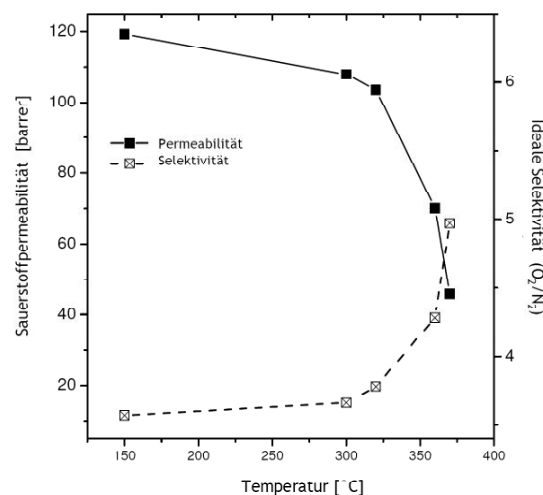
Tabelle 3.20: Permeationsdaten Matrimid 5218, Messung bei 35 °C, 3 bar Feeddruck.

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	A(O ₂ /N ₂)
Messung 1	2,35	0,36	6,45
Messung 2	2,61	0,40	6,47
Literaturwert 1 [10]	2,13	0,32	6,65
Literaturwert 2 [11]	1,70	0,25	6,80

Tabelle 3.21: Permeationsdaten Polyimid PI17 6FDA-4MPD, Messung bei 35 °C, 3 bar Feeddruck.

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α (O ₂ /N ₂)
6FDA-4MPD, nach Trocknung 24h bei 35 bar/150 °C	119,24	33,40	3,57
Literaturwert [12]	122	36	3,4

Die Temperungen wurden wie beschrieben bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und jeweils anschließend Permeationsmessungen durchgeführt. Abbildung 3.34 zeigt die Permeationsdaten für Sauerstoff und die ideale Selektivität Sauerstoff/Stickstoff für 6FDA-4MPD in Abhängigkeit von der Trocknungs- bzw. Temperungstemperatur.

**Abbildung 3.34:** Abhängigkeit der Permeationsdaten von thermischer Behandlung für Membranen 6FDA-4MPD (PI17)

Die ideale Selektivität steigt von 3,6 bei nur getrockneten Membranen durch Temperung auf bis 5 (bei 370 °C-Temperung) während die Permeabilität für Sauerstoff von 120 barrer auf unter 50 barrer absinkt. Diese Effekte lassen sich durch die vermutlich auftretende Kompaktierung des Materials erklären. Der Verlust an freiem Volumen

vermindert die Permeabilität während die Gasselektivität erhöht wird. Vermutlich werden durch die Abspaltung von CF₃-Gruppen auch radikalische Vernetzungsreaktionen hervorgerufen, die neben der bereits beschriebenen Unlöslichkeit der Materialien ebenfalls einen Teil der erhöhten Selektivität bewirken. Bei den ebenfalls untersuchten 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 zeigt sich im Vergleich zum vorherigen 6FDA-4MPD eine bereits eingangs niedrigere Permeabilität und erhöhte Selektivität (Abbildung 3.35). Die Sauerstoff-Permeabilität sinkt von 60 barrer bei reiner Trocknung durch Temperung bis auf ein Fünftel (bei 360°C-Temperung). Die ideale Selektivität (O₂/N₂) steigt dabei von 4 auf 6,2.

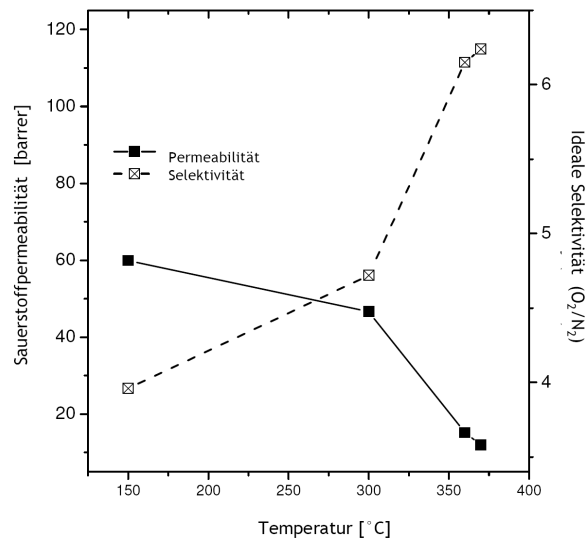


Abbildung 3.35: Abhängigkeit der Permeationsdaten von thermischer Behandlung für Membranen 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 4:1 (PI19)

Zur Einordnung der Effekte lässt sich aus der Literatur ein so genanntes „upper bound“-Diagramm für das untersuchte Gaspaar heranziehen. Es handelt sich um eine doppelt logarithmische Auftragung der idealen Selektivität für Sauerstoff/Stickstoff und der Permeabilität des Sauerstoffs. Sämtliche Datenpunkte befinden sich unter oder auf einer Geraden, der „upper bound“. Durch neue Ergebnisse verschiebt sich die Gerade alle paar Jahre um ein kleines Stück (Abbildung 3.36). Die Daten stammen aus den Übersichtsartikeln von L.M. Robeson.

Die ungetemperten Proben liegen unterhalb der 1991er upper bound, die getemperten knapp darüber aber unterhalb der upper bound aus dem Artikel von 2008.

3.2.2.5 Herstellung asymmetrischer Membranen

Im Projektausschuss wurde angemerkt, dass die Permeationseigenschaften der verwendeten Polyimide nur bei sehr dünnen Schichten ausreichend hohe Flüsse zulassen und somit eine Absenkung der Schichtdicke für das Projekt erforderlich ist.

Es wurden daraufhin Vorexperimente zur Herstellung von so genannten asymmetrischen Membranen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Membranen mit einer sehr dünnen Deckschicht, die keine durchgängigen Poren aufweist und eine deutlich größere poröse Unterschicht, die sehr durchlässig für Gase ist.

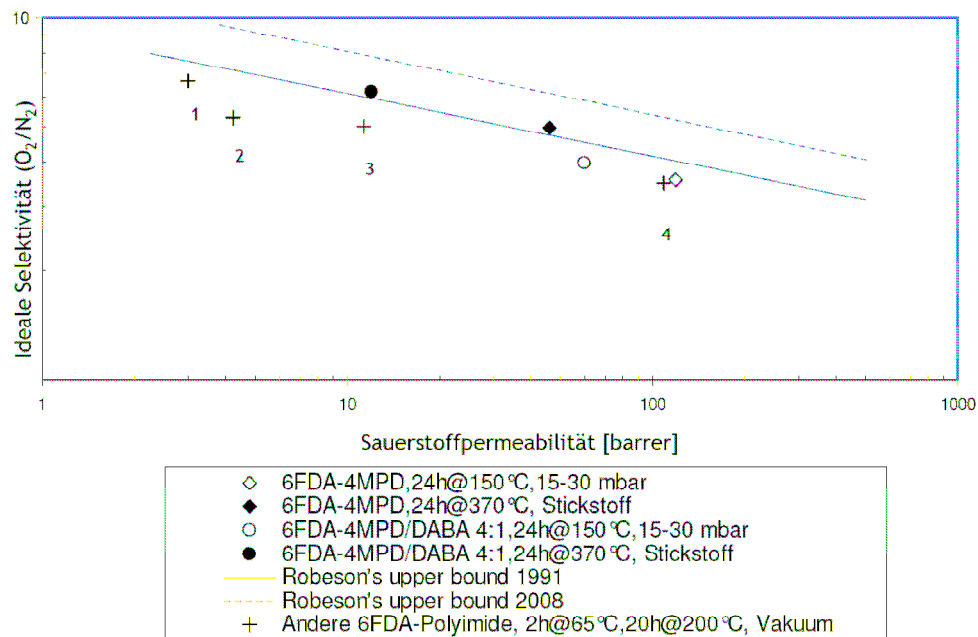


Abbildung 3.36: Einordnung der Permeationsdaten im Vergleich [nach 12-14]

Durch die Herstellung von asymmetrischen Membranen lassen sich gegenüber einer ähnlich dicken durchgängig porenfreien Membran deutlich höhere Stoffflüsse erreichen.

Asymmetrische Membranen erhält man aus hochviskosen Polymerlösungen, die mit mindestens einem flüchtigen Lösungsmittel hergestellt werden. Mittels eines Rakels werden daraus dünne Filme (150-500 μm) hergestellt, diese kurz an der Luft abgedampft und anschließend in ein Nichtlösungsmittel für das entsprechende Polymer gegeben.

Bei den Versuchen wurde analog zur Literatur [11,15] mit Matrimid gearbeitet: 15 Gew% Matrimid 5218 mit je 42,5 Gew% Tetrahydrofuran (THF) und Gamma-Butyrolacton (GBL) verrührt, die Lösung anschließend 14 Tage ruhen gelassen (zum Absetzen der Luftbläschen) und mit einem 250 μm Rakel auf Deckgläsern ausgestrichen. Die idealen Abdampfzeiten lagen im Bereich von 20-40 Sekunden, die Zeit im Nichtlösungsmittel Wasser betrug jeweils 30 Sekunden.

Anschließend wurden die Proben gebrochen und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Durch das elastische Verhalten des Kunststoffes mussten die Proben mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren werden, um Bruchkanten zu beobachten.

Mit einer 15wt% Lösung der Chargen PI17 und PI21 6FDA-4MPD konnten die Experimente analog durchgeführt werden. Bei einer Abdampfdauer von 5-10s konnten ca. 100 nm Schichtdicke erreicht werden. In Abbildung 3.37 ist eine Probe zu sehen. Auf der Oberseite liegt die dünne porenfreie Deckschicht, darunter sind die porösen Bereiche zu erkennen.

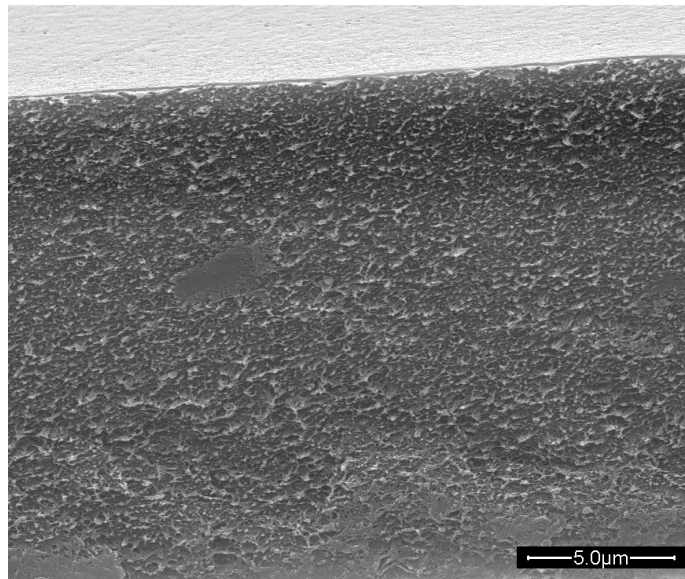


Abbildung 3.37: Bruch einer asymmetrischen Membran aus PI17, 6FDA-4MPD

In Abbildung 3.38 ist die Oberkante der asymmetrischen Membran in Vergrößerung zu sehen. Durch den Elektronenstrahl des REM wird das Polymer degradiert und verbiegt sich. Die obere Deckschicht liegt im Bereich von ca. 100 nm Dicke.

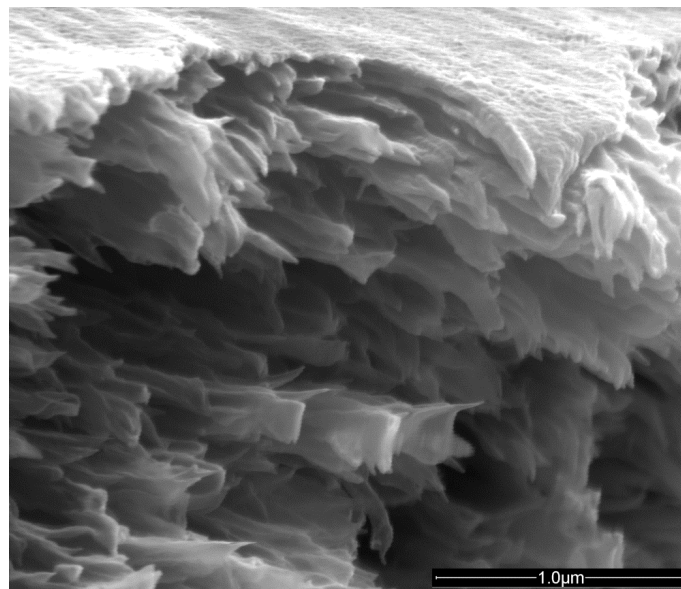


Abbildung 3.38: Detailaufnahme der oberen Bruchkante einer asymmetrischen Membran aus PI17, 6FDA-4MPD

In einem weiteren Schritt wurden Proben mit dickeren Deckschichten hergestellt (Abdampfzeit 60s) um damit Permeationsmessungen durchzuführen. Die Membranen wurden analog zu den anderen Membranen abgeklebt und mit Sauerstoff und Stickstoff vermessen. Die Permeationsdaten wurden in Relation zur gesamten Schicht gesetzt um die Dicke der selektiven Deckschicht abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.24 aufgelistet.

Tabelle 3.22: Permeationsdaten Asymmetrische Membran, 6FDA-4MPD, 35 °C, 3 bar

	P(O ₂) [barrer]	P(N ₂) [barrer]	α (O ₂ /N ₂)
Asymmetrische Membran Gesamtdicke 24,6 μ m, berechnete Dicke der Deckschicht ~ 5,7 μ m	521,87	156,76	3,33
Eigene Messung dicke Membran Dicke 29,8 μ m	119,24	33,40	3,57
Tanaka et al. [12]	122	36	3,4

Die Selektivität hat sich nur im Bereich des Messfehlers geändert, die Permeabilitäten sind um den Faktor 4,3 höher als für eine Membran der Dicke anzunehmen ist. Daher ist von einem Anteil von etwa einem Viertel dichter Membran zu etwa drei Viertel poröser durchlässiger Membran auszugehen. Durch Variation der Abdampfzeiten lässt sich die Dicke der Schicht variieren.

3.2.2.6 Publikationen

Die hier beschriebenen Arbeiten und Ergebnisse wurden in zwei wissenschaftlichen Fachartikeln veröffentlicht:

Jan U. Wieneke* and Claudia Staudt: Aging of polyimides in high temperature environments, *Macromol. Symposia: MAM 08 - Macro- and Supramolecular Architectures and Materials* (in final revision)

Jan U. Wieneke* and Claudia Staudt: Thermal treatment of carboxylic acid group containing 6FDA-polyimides, *Polymer* (submitted)

Literaturangaben

- [1] H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, and S.I. Semenova. *Polyimide Membranes*. Gordon and Breach, **1996**.
- [2] C. Staudt-Bickel and W. J. Koros. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking. *Journal of Membrane Science*, 155(1):145–154, **1999**.
- [3] W. Blomer, U. Reiter, J. Rademacher. Three-layer metal pipe coating compositions and process for the exterior coating of metal pipes by a three-layer method, BASF Coatings AG, *US Patent 6,174,569*, **2001**
- [4] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, and K. L. Olivier. Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids. *Journal of Polymer Science Part A - General Papers*, 3:1373–1376, **1965**.
- [5] J.A. Cella - Degradation and stability of polyimides, *Polymer Degradation and Stability* 36(**1992**), 99-110

- [6] P. S. G. Krishnan, R. H. Vora, S. Veeramani, S. H. Goh, T. Chung – Kinetics of thermal degradation of 6FDA based copolyimides I, *Polymer Degradation and Stability* 75(2002), 273-285
- [7] M. J. Turk, A. S. Ansari, W. B. Alston, G. S. Gahn, A. A. Frimer, D. A. Scheimann - Evaluation of the thermal oxidative stability of polyimides via TGA techniques, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37(1999), 2943-3956
- [8] G. Scharfenberger, Synthese und Charakterisierung von vernetzbaren Copolyimiden, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 2000.
- [9] S. Hess. Modifizierte Copolyimidmembranen zur Auftrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen. *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2003.
- [10] H.-W. Rösler, Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe, *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77, No. 5, 487-503
- [11] S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S. P. Nunes and K. V. Peinemann - Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas Transport Properties, *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8, No.5, 390-397.
- [12] K.Tanaka, M. Okano, H.Toshino, H. Kita, K.-I. Okamoto - Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1992, Vol.30, 907-914
- [13] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62 (1991) 165-185
- [14] L.M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 390–400
- [15] Wang, I-fan, Minhas, Bhupender S. - Asymmetric polyimide membranes, *US Patent No. 5067970*, 1990

3.2.3 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 3

3.2.3.1 Einleitung

Die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) ermöglicht im Gegensatz zu nasschemischen und galvanischen Verfahren eine Metallisierung der Kunststoffe auf umweltfreundlichem Weg. Die Auswahl an Beschichtungsmaterialien ist nahezu uneingeschränkt.

Die Funktionseigenschaften der mit Plasmaverfahren abgeschiedenen Schichten hängen von der Vielfalt der Parameter ab, die schematisch in einem Flussdiagramm (Abbildung 3.39) zusammengestellt sind.

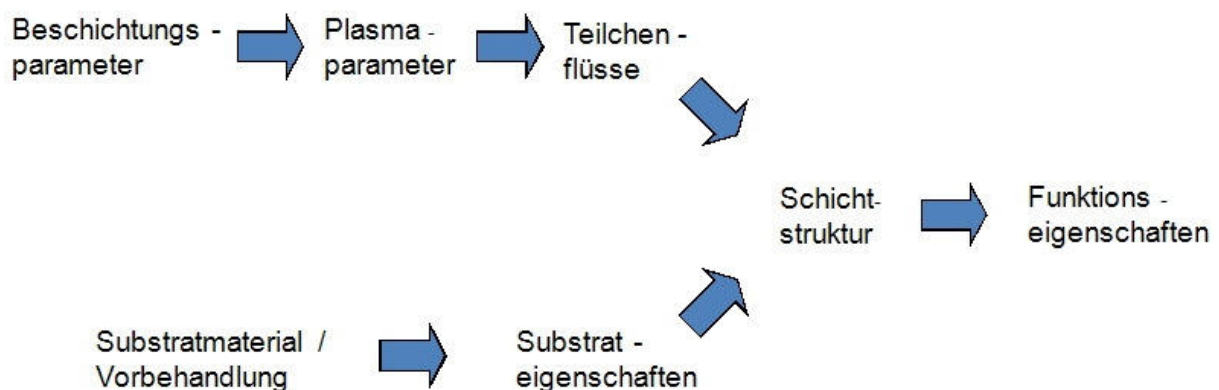


Abbildung 3.39: Schema der Modellierung von dünnen Schichten

Auf atomarer Skala betrachtet ergeben sich die Eigenschaften einer Schicht aus den Eigenschaften der Substratoberfläche einerseits und den Flüssen der darauf kondensierenden Teilchen andererseits.

Die Beschaffenheit des polymeren Substrates lässt sich durch Wahl der Monomere, aus denen es hergestellt ist, und durch die Qualität seiner Oberfläche, insbesondere die Oberflächebehandlung vor der Schichtabscheidung, variieren. Eine weitere Substrateigenschaft ist die Substrattemperatur während der Beschichtung, die nicht direkt einstellbar ist sondern insbesondere von der Leistung des Plasmagenerators (Plasmatemperatur) abhängt.

Unter den Teilchenflüssen ist zusammengefasst, welche chemischen Spezies im Plasma vorhanden sind und welche Energie diese haben. Eine Variation der Beschichtungsparameter kann die Teilchenflüsse signifikant beeinflussen.

Daneben gibt es auch so genannte „verborgene Parameter“ wie z.B. Verunreinigungen, EEDF, ..., die auch die Schichteigenschaften beeinflussen können.

3.2.3.2 Beschichtungsverfahren

In Rahmen des Projektes für die Abscheidung von Metallschichten auf Kunststoffmembranen wurden zwei PVD-Verfahren, Magnetron-Sputtering und anodische Lichtbogenverdampfung eingesetzt.

Magnetron-Sputtering

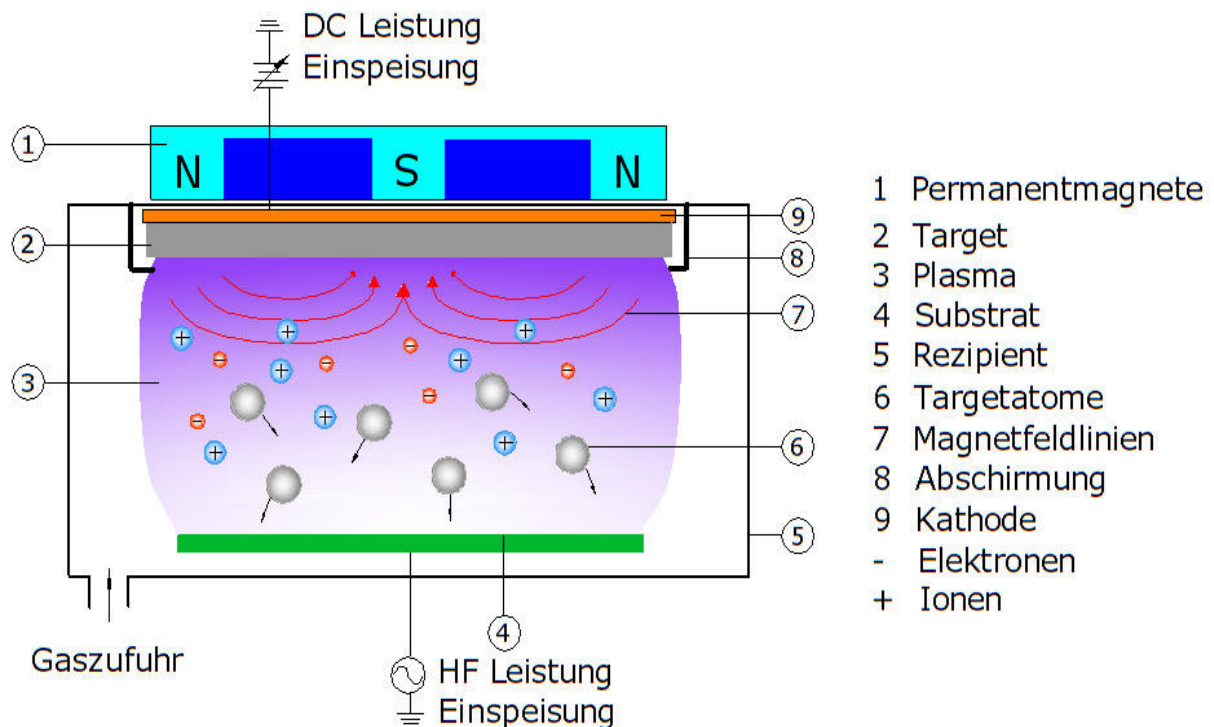


Abbildung 3.40: Schematische Darstellung des Magnetron-Sputter-Prozesses

Bei der Kathodenzerstäubung (Sputtering) wird ein aus Schichtmaterial bestehendes Target durch Bombardement von energiereichen Ionen (etwa 1 keV), die Energie und Impuls in einer Stoßkaskade auf die Targetatome übertragen, herausgelöst. Die herausgelösten Atome können nun für die Beschichtung genutzt und auf dem gegenüber der Kathode befindlichen Substrat abgeschieden werden.

Beim Magnetron-Sputtern, auch Hochleistungszerstäuben genannt, wird zusätzlich oberhalb der Kathode ein System von Permanentmagneten angebracht. Eine typische Magnetron-Konfiguration ist in . Abbildung 3.40 gezeigt

Durch Zusammenwirken von magnetischen und elektrischen Feldern wird eine "Elektronenfalle" erzeugt, in der sich Ladungsträger nicht mehr parallel, sondern quer und zykloidenförmig in der Nähe der Targetoberfläche bewegen. Es ergibt sich dadurch eine viel höhere Wahrscheinlichkeit, Sputteratome durch Stöße zu ionisieren. Als Folge erreicht man höheren Ionendichte, höhere Abscheidungsrate (typische Raten sind einige Mikrometer pro Stunde) und insbesondere einen niedrigen Arbeitsdruck und damit signifikant reduzierte Thermalisierung.

Zweiter positiver Aspekt der Magnetron-Sputtering im Vergleich mit konventionellem DC- und HF-Sputtern ist eine wesentlich niedrigere Aufheizung der Substrate durch Sekundärelektronen, so dass sich bei nicht allzu hohen Entladungsleistungen auch Kunststoffe beschichten lassen.

Anodische Lichtbogenverdampfung

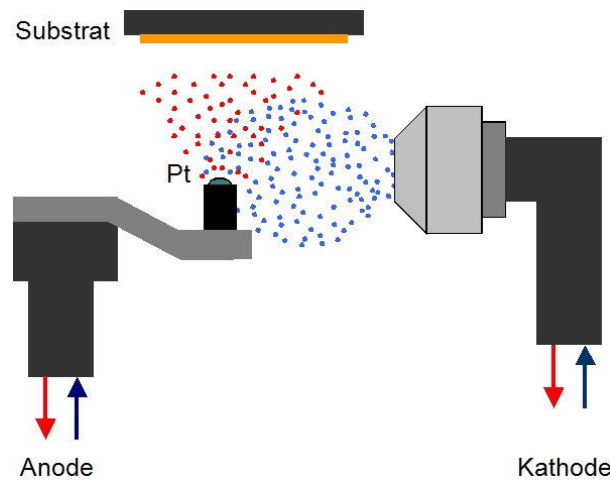


Abbildung 3.41: Schematische Darstellung des anodischen Lichtbogens

Der anodische Vakuumlichtbogen wurde in der Universität Duisburg-Essen entwickelt. Die in einem Vakuumgefäß angeordneten Elektroden bestehen aus einer gekühlten Kathode und einer als Tiegel ausgeformten Anode. Auf der Kathode entstehen sogenannte Kathodenflecken, bestehend aus hochionisiertem Metaldampfplasma. Der von den Kathodenflecken ausgehende Plasmastrom trifft auf das im Anodentiegel befindliche Beschichtungsmaterial und es bildet sich eine Materialdampf Wolke aus. Durch das Aufeinandertreffen des Plasmastromes mit der Materialwolke wird diese in den Plasmazustand überführt und dient sowohl zur Aufrechterhaltung des Plasmas als auch zur Beschichtung des über der Anode befindlichen Substrates. Hier braucht man keine zusätzliche Gaszuführung, was erlaubt bei viel tieferen Drücken als bei Sputtern-Verfahren zu arbeiten. Die schematische Darstellung des Verfahrens ist in Abbildung 3.41 gezeigt.

Der anodische Vakuumbogen besitzt im Vergleich mit Sputtern höhere Abscheideraten und- insbesondere für die Beschichtung von Polymeren – günstige Teilchenenergie. Die Raten können hier 100 Mikrometer pro Stunde erreichen.

3.2.3.3 Arbeiten und Ergebnisse

Für die Herstellung wasserstoffselektiver Metallschichten wurden Platin, $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{40}$, $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ als gängige Metallmembranmaterialien zur Wasserstoffabtrennung ausgesucht. Als erstes Material wurde Platin gewählt, da es eine große Resistenz gegenüber Schadgasen im Reformat, insbesondere gegenüber Schwefelwasserstoff, besitzt, und außerdem lässt sich Platin sehr gut mit beiden oben betrachteten Beschichtungsverfahren abscheiden.

Ausgehend davon, dass das Magnetronsputtern ein weitverbreitetes, industriell genutztes und auch unter Laborbedingungen kostengünstigeres Beschichtungsverfahren ist, wurde es als erstes eingesetzt. Die Schichtabscheidungen wurden in einer Laborsputteranlage LH Z 400 der Firma Leybold-Heraeus durchgeführt.

Optimierung der Beschichtungsparameter hinsichtlich Schichthaftung

Die Schwachstelle bei der Beschichtung der Kunststoffe ist die schlechte Oberflächeneigenschaft hinsichtlich der Adhäsion. Bei der Entwicklung einer Metall-Polymer-Kompositmembran spielt die Haftung der Metallschicht eine der wichtigsten Rollen. Durch Ablösung der Metallschicht von der Polymermembran kann es zur Rissbildung im Metall und damit zum Durchtritt unerwünschter Gaskomponenten durch die Membran kommen. Die Kompositmembran wird dadurch unbrauchbar für den Einsatz in Wasserstoffherzeugungssystemen für Brennstoffzellenanwendungen.

Die Güte der Substratreinigung und die Art der Substratvorbehandlung beeinflussen sehr stark die Haftfestigkeit der aufgetragenen Schichten. Infolge überhöhter, durch Wachstumsprozesse bedingter, Eigenspannungen kann ebenfalls Haftversagen zwischen Schicht und Substrat auftreten. Durch die Wahl der Prozessparameter können die Schichten in Bezug auf mechanische Spannungen optimiert werden.

Um die Ausgangsparameter für die Herstellung dichter festhaftender Platinschichten mit guten mikroskopischen Eigenschaften zu finden, wurden erste Beschichtungsversuche auf polierte Siliziumstücke (ca. 10x20 mm²) als Referenzproben, durchgeführt. Die wichtigsten variierten Beschichtungsparameter waren Druck und Sputterleistung, die im Wesentlichen die Teilchenenergie beim Abscheidungsprozess beeinflussen. Diese bestimmt die Mikrostruktur, in der eine Schicht aufwächst. Dies lässt sich stark vereinfacht folgendermaßen vorstellen: die vom Target abgestäubten Teilchen werden durch Stoßeffekte mit beteiligten Gasteilchen gebremst und zudem durch diese Stöße auch abgelenkt, weshalb sie die Substratoberfläche nicht gerichtet, sondern aus unterschiedlichen Richtungen erreichen. So ist bei einem Druck von 10⁻² mbar die freie Weglänge um etwa eine Größenordnung kleiner als der Abstand zwischen Target und Substrat, so dass eine praktisch vollständige Thermalisierung der gesputterten Teilchen erfolgt (d.h. die Teilchenenergie beträgt ca. 25 meV), während bei 10⁻³ mbar die freie Weglänge in etwa gleich dem Abstand zwischen Target und Substrat ist, so dass die Teilchen ihre durch den Sputternprozess bedingte Energie (einige eV) behalten. Ferner ist zu berücksichtigen, dass auf die Substratoberfläche nicht nur vom Target abgestäubten Teilchen, sondern auch energiereiche Neutralteilchen (Ar) aus dem Plasma auftreffen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst.

Tabelle 3.23: Prozessparameter für die Abscheidung von Platinschichten auf Si

Druck, mbar	1.5-7.5 10 ⁻³
Sputterleistung, W	100-200
Abscheidungszeit, min	2-20

Die Untersuchungen innerer Spannungen der hergestellten Schichten wurden mittels Ex-situ-SSIOD-Verfahren durchgeführt. Das SSIOD-Verfahren (Surface stress induced optical deflection) basiert auf der Krümmungsmessung der Substratoberfläche vor und nach der Schichtabscheidung. Die Bestimmung der inneren Spannung folgt nach der Stoney-Gleichung:

$$\sigma = \frac{E_{\text{Substrat}}}{(1-\nu_{\text{Substrat}})} \frac{d_{\text{Substrat}}^2}{6 d_{\text{Substrat}}} \frac{1}{R} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die Schichtdicken ($d_{Schicht}$) wurden mittels eines mechanischen Profilometers DEKTAK 6M bestimmt.

Die Zusammenhänge zwischen Schichtspannungen und Beschichtungsparameter sind in Abbildung 3.42 und Abbildung 3.43 dargestellt.

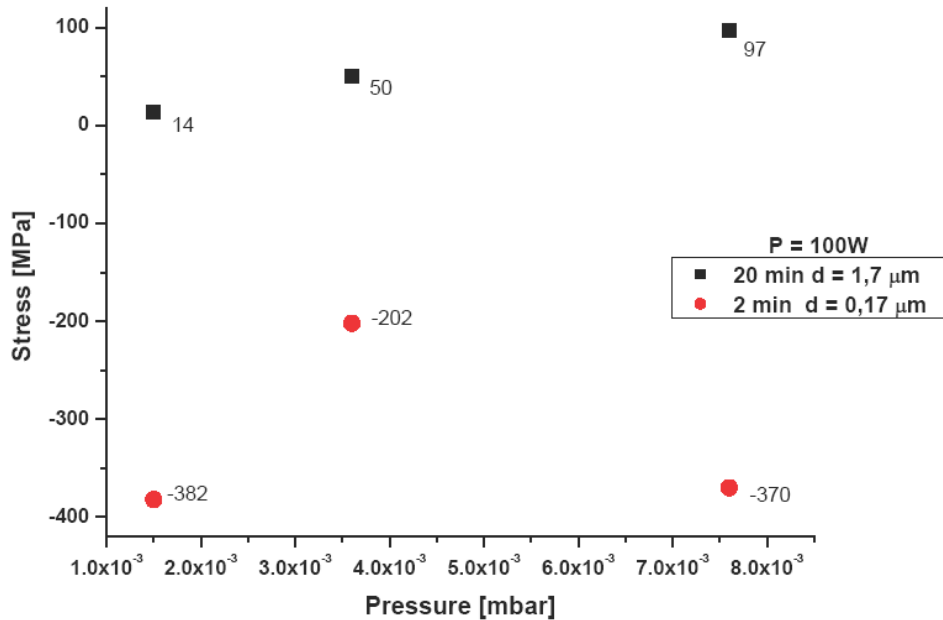


Abbildung 3.42: Abhängigkeit der Spannungen vom Druck

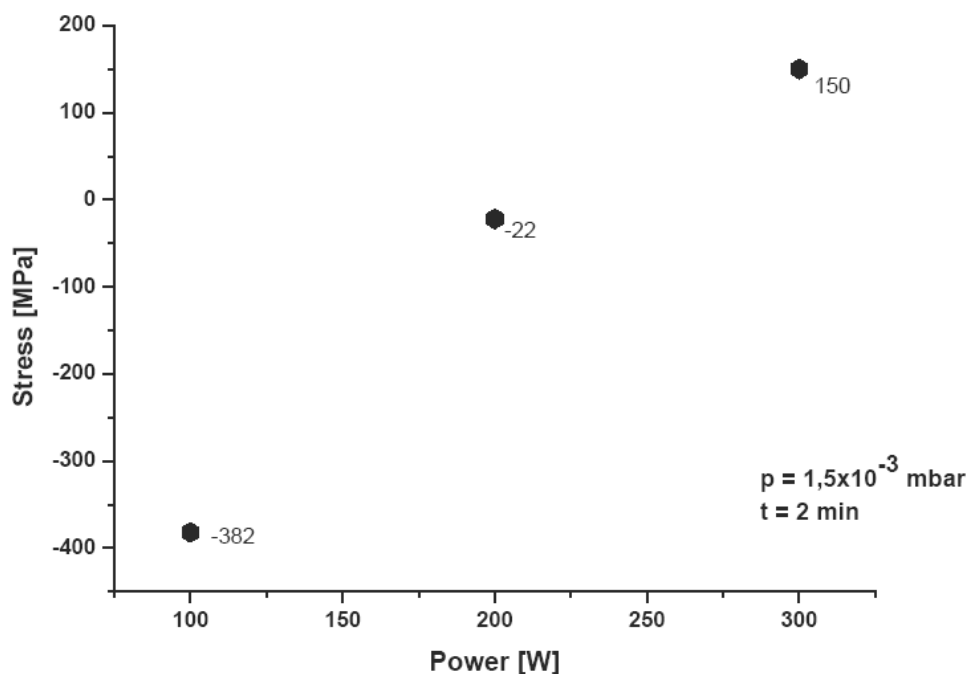


Abbildung 3.43: Abhängigkeit der Spannungen von der Leistung

Das negative Vorzeichen gibt an, dass es sich um eine Druckspannung handelt. Dagegen entspricht das positive Vorzeichen einer Zugspannung. Dünnere Schichten liegen unter Druckspannung. Bei dickeren Schichten zeigten sich Zugspannungen.

Offenbar führt die große Abscheidungszeit zu einer erheblichen Erhöhung der Substrattemperatur. Diese ihrerseits führt zum Aufbau von thermisch induzierten Zugspannungen. Ein ähnlicher Übergang von Druckspannungen zu Zugspannungen lässt sich bei zunehmender Sputterleistung beobachten. Aus Abbildung 3.44 kann man schließen, dass eine günstige Sputterleistung in Bereich von 200 W liegt, wo eine Spannungsrelaxation einsetzt. Hier haben die Schichten nur kleine Druckspannungen, die ausreichende Haftung gewährleisten können.

Der Zusammenhang zwischen Abscheidungsrate und Beschichtungsparametern ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Diese Abschätzung der Abscheidungsrate diente als Orientierungspunkt für folgende Abscheidungen der Platinschichten auf Kunststoffmembranen.

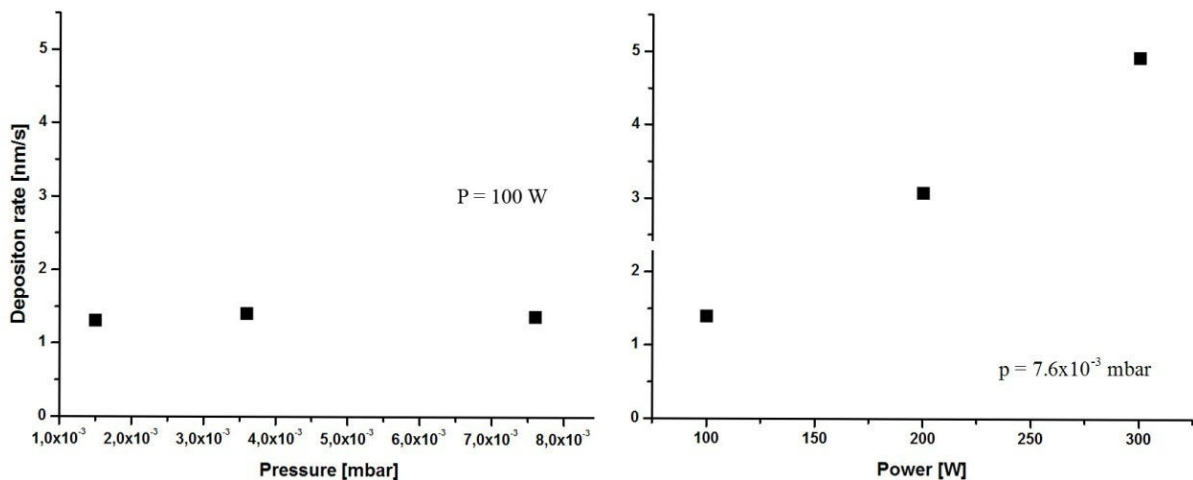


Abbildung 3.44: Abhängigkeit der Abscheidungsrate von den Beschichtungsparametern

Um bessere Haftung der Metallschichten auf den Kunststoffmembranen zu erzielen, wurde eine Plasmavorbereitung der in die Beschichtungskammer eingelegten Proben ausgeführt. Über einen RF-Generator (13,56MHz) wurde in der Kammer ein Argonplasma erzeugt. Durch die kapazitive Kopplung bildete sich an der RF-gespeisten Elektrode eine negative Self-Bias-Spannung von -500 V. Durch diese Spannung wurden Ar-Ionen auf das eingelegte Substrat beschleunigt und bombardierten es. Damit wurden die natürliche Oxidschicht und mögliche Kontaminationen von der Substratoberfläche entfernt. Durch das Ionenbombardement sollte auch die Grenzfläche des Polymers aktiviert werden, was zu Verbesserungen des Haftungspotentials führt. Die Zeit der Plasmabehandlung betrug 15 Minuten, der Druck im Rezipient lag bei $p \approx 4 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Danach wurden ersten Kunststofffolien von der Charge PI-03 und PI-04 mit Platin beschichtet, dabei wurde die Sputterleistung variiert. Die günstigste Sputterleistung in Bezug auf mechanische Spannungen (in Bereich von 200 W) führte leider zu erheblicher Erhöhung der Substrattemperatur. Infolgedessen kam es zur Beschädigung der Folie, auf der teilweise Schmelzstellen gefunden wurden. Die Kunststofffolien verloren auch ihre Eigenschaften, sie sind nicht mehr elastisch (Abbildung 3.45).



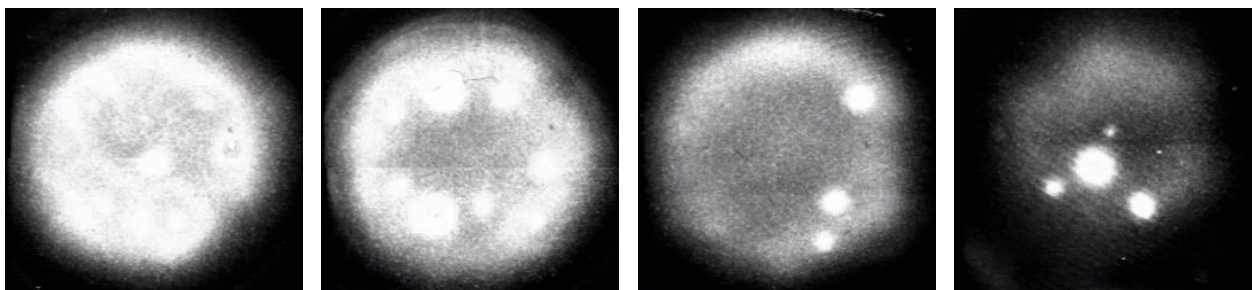
Abbildung 3.45: Beschädigte Kunststoffolie PI-03 (nach der Beschichtung mit Sputterleistung 175 W)

Alle Proben, die mit Sputterleistungen unter 175 W beschichtet wurden, wiesen eine homogene glänzende Oberfläche auf. Die Proben rollten sich in der Richtung des Schichtwachstums zusammen, was auf erhöhte Druckspannung hinweist. Trotzdem zeigten alle Schichten gute Haftung. Dieser Rückschluss folgt aus den Ergebnissen von Tape-Tests. Alle Proben haben diesen Test gut überstanden.

Als nächstes Prüfverfahren, um geeignete Beschichtungsparameter in Bezug auf die Schichthaftung auf der Kunststoffolie zu finden, wurde ein Ultraschall- Kavitationstest nach ASTM G32-98 eingesetzt. Der Kavitationstest ist ein Verschleißtest, bei dem die Probe einer durch Kavitation hervorgerufenen Erosion ausgesetzt wird. Die Bereiche der Probe, auf denen die Schicht abgetragen ist, erscheinen hell. Daher kann als Maß für die abgetragene Fläche die Änderung der Helligkeit der Probe auf der Kreisfläche, die der Sonotrodenfläche entspricht, benutzt werden.

Beim Kavitationstest der beschichteten PI03 und PI04-Kunststoffe trat zuerst die Zerstörung der Folie selbst auf, bevor Schichtabtragung geschah. Aus diesem Grund wurden die Platin-Schichten (ca. 50 nm dick) auf ein kommerzielles Polyimid Kapton® (DuPont), das im Vergleich mit den zu untersuchenden Kunststoffen deutlich höhere Werte der Bruchspannung aufweist, aufgetragen. Die Dicke der Kaptonfolien betrug 50 µm. Die wichtigsten variierten Beschichtungsparameter waren Druck und Sputterleistung.

In Abbildung 3.46 kann deutlich der Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Haftung der Schichten erkannt werden. Je höher die Sputterleistung und je höher der Druck – d.h. je höher der Ionenstrom –, desto besser ist die Haftung der Schichten.



10^{-3} mbar; 75 W

10^{-2} mbar; 75 W

10^{-3} mbar; 150 W

10^{-2} mbar 150 W

Abbildung 3.46: Kavitationsmessungen der Pt-Schichten

Für die weiteren Beschichtungen wurden als Basisparameter eine Sputterleistung von

150 W und ein Druck von 10^{-2} mbar genommen.

Optimierung der Membranmaterialien hinsichtlich Schichthaftung

Nächste Untersuchungen wurden zur Bestimmung des Verhaltens der Proben bei Wechselwirkung mit Wasserstoff durchgeführt. Erste beschichtete Kunststoffe PI03 und PI04 wurden in Wasserstoff Atmosphäre (unter ca. 0.5-1 bar) gelagert. Nach 2 Tagen ist mit den Proben visuell nichts passiert. In den nächsten 5 Tagen sind Schichtabplatzungen entstanden (Abbildung 3.47 und Abbildung 3.48).

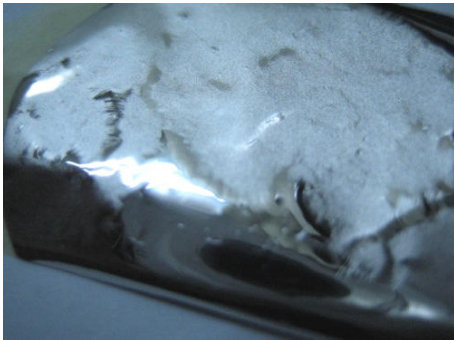


Abbildung 3.47: Kunststoffolie PI-03

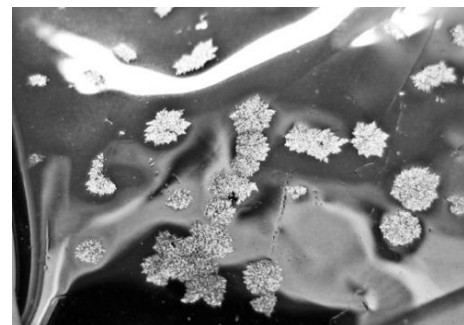
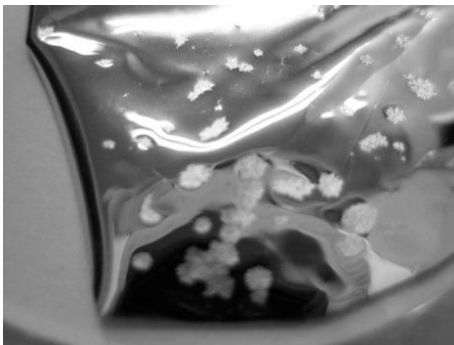


Abbildung 3.48: Kunststoffolie PI-04

Bei Kunststoffolie PI-03 tritt Delamination über die ganze Oberfläche auf. Bei Kunststoffolie PI-04 haben nur örtliche Schichtabplatzungen stattgefunden, d.h. die Auswahl der Polyimidmembran ist kritisch für die Haftung der Schichten. Aus diesem Grund wurden die Membranmaterialien hinsichtlich Schichthaftung optimiert.

Polymermembranen auf 6FDA-Basis mit unterschiedlichen Monomeren wurden beschichtet und untersucht. In Tabelle 3.24 sind die untersuchten Me-Polymer-Membranen vorgestellt.

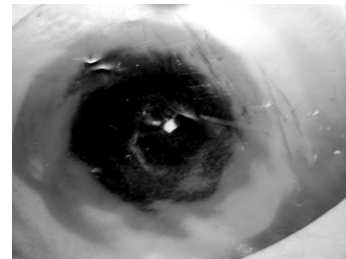
Tabelle 3.24: Membranherstellung

Membran	Beschichtungsparameter	Untersuchung
PI09 6FDA-6FpDA/DABA 9:1	Platinschicht 50 nm 10^{-2} mbar; 150 W	Kavitationstest; Lagerung in Wasserstoffatmosphäre (1 Woche)
PI10 6FDA-ODA/DABA 9:1		
PI11 6FDA-4MPD/DABA 9:1		
PI12 6FDA-4MPD/DABA 4:1		

Bei den Kavitationsversuchen traten in jedem Leistungsbereich Zerstörungen der Membranen selbst auf, bevor ein Schichtversagen (Schichtzerstörung und/oder Ablösung) geschah, d.h. die Haftung war stets besser als die Festigkeit des Grundmaterials (natürlich bestanden alle Schichten den „Tape-Test“).



Max. Leistung

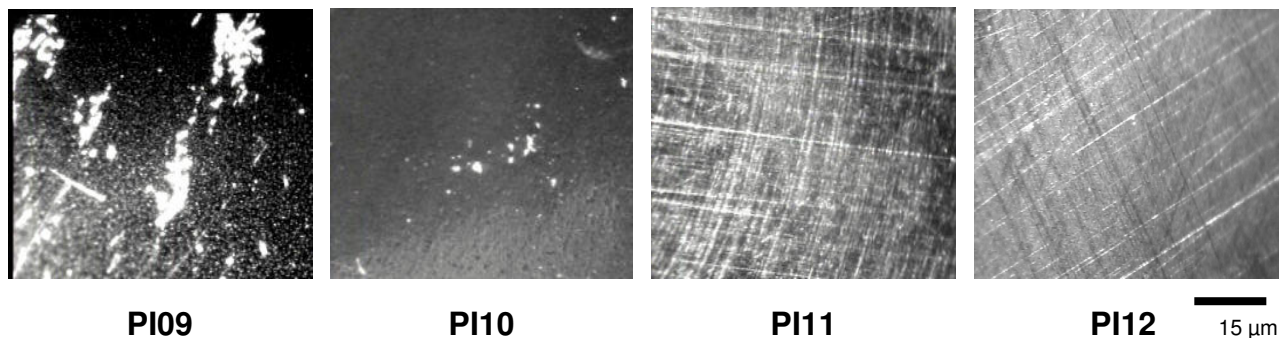


Min. Leistung

- links: Loch mit Sonotrodendurchmesser in der Polymermembran;
- rechts: kleines Loch (hell) sowie Risse in der Polymermembran.

Abbildung 3.49: Kavitationsmessungen der beschichteten Polymermembranen

Zur weiteren Optimierung der Schichthaftung wurden die beschichteten Membranen bei Beaufschlagung mit Wasserstoff untersucht (1 Woche Lagerung unter ca. 1 atm Wasserstoff).



PI09

PI10

PI11

PI12

15 μm

Abbildung 3.50: Membranen nach dem Lagerungstest in Wasserstoff

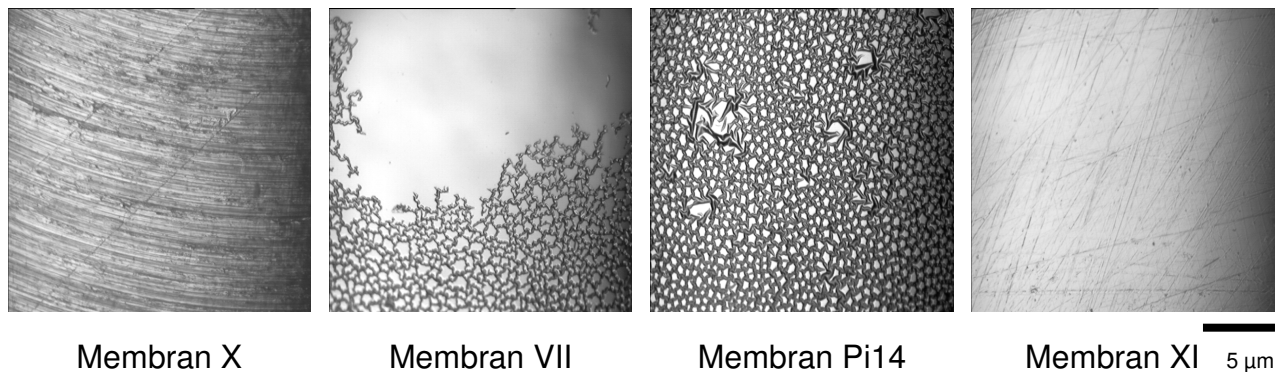
Die Auswahl der Polymermembranen erwies sich als kritisch für die Haftung der metallischen Schichten, die besten Ergebnisse zeigen Polymermembranen mit 4MPD-Komponenten (Abbildung 3.50). Für alle weiteren Versuche wurde Polymermembranen mit Diamin 4MPD eingesetzt.

3.3. Optimierung des Membranmaterials hinsichtlich Zusätzen von DABA

Es wurde vermutet, dass Zusätze von DABA die Haftung der Schichten positiv beeinflussen könnten. Daher wurden nun Permeabilitätsversuche (bei Forschungsstelle 1) durchgeführt. In Tabelle 3.25 werden die untersuchten Me-Polymer-Membranen vorgestellt.

Tabelle 3.25: Membranherstellung

Membran	Beschichtungsparameter	Permeabilitätsmessung
Membran X 6FDA-4MPD	Platinschicht 50 nm 10^{-2} mbar; 150 W	1 Woche
Membran VII 6FDA-4MPD/DABA 9:1		2 Wochen
Membran PI14 6FDA-4MPD/DABA 4:1		
Membran XI 6FDA-4MPD		

**Abbildung 3.51:** Membranen nach der Permeabilitätsmessung

In Abbildung **3.51** sind die Membranen nach der Permeabilitätsmessung zu sehen. Es zeigte sich, dass DABA die Haftung der Schichten negativ beeinflusst (Abplatzungen bei Membran VII und PI14).

Fazit: In allen weiteren Versuchen wurden DABA-freie Materialien eingesetzt.

Strukturanalyse der Pt-Schichten mittels X-Ray-Diffraktion (XRD)

Leider zeigte sich, dass die so haftfest beschichteten Membranen starke Degradation im Permeabilitätstest aufweisen. Mögliche Ursachen dafür können in der Strukturänderung der Metallschichten liegen, daher wurde auch die Schichtstruktur vor und nach Permeabilitätsmessungen mittels Röntgenbeugung analysiert.

XRD ist ein Verfahren, das Informationen über die Orientierung des kristallinen Gefüges (Textur), kristalline Defekte, Kristallitgröße oder mechanische Spannungen im mikroskopischen Bereich liefert. In Abbildung **3.52** und Abbildung **3.53** sind Röntgenbeugungsaufnahmen der beschichteten Membranen dargestellt.

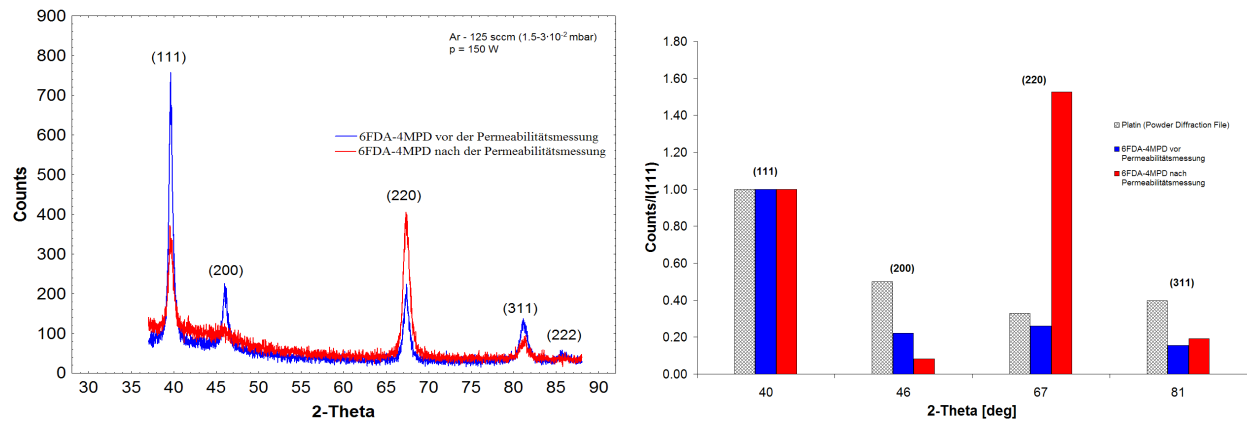


Abbildung 3.52: Strukturänderung beschichteter 6FDA-4MPD-Membran (Membran X) nach 1 Woche Permeationsmessung

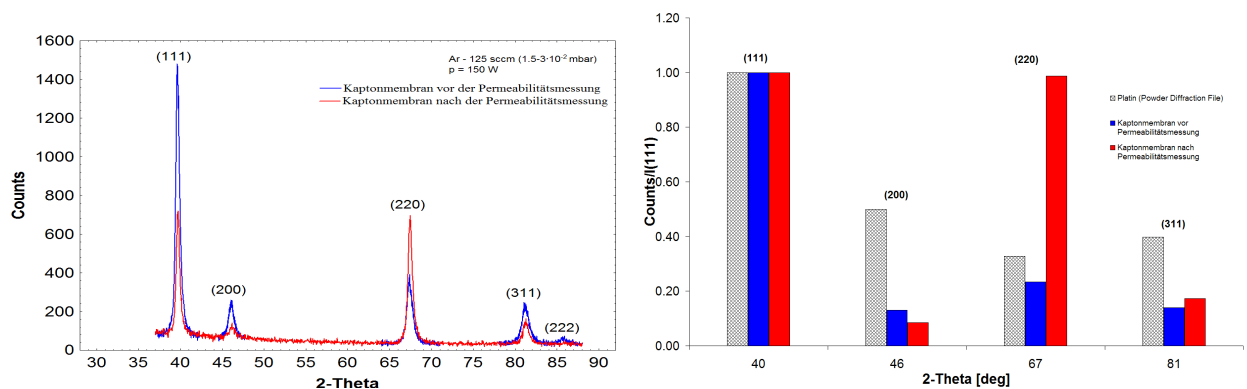


Abbildung 3.53: Strukturänderung beschichteter Kapton-Membran nach 1 Woche Permeationsmessung

Es zeigten sich deutliche Texturänderungen; diese Texturänderungen wurden für Kapton-Trägermembranen und für 6FDA-4MPD-Trägermembranen festgestellt. Die Abnahme der Permeabilität mit der Zeit korreliert mit einer Texturänderung der Schicht.

Fazit: Platin ist als Schichtmaterial problematisch. Daher wurden die Versuche mit PdAg und PdCu aufgenommen.

Beschichtungen mit Pd₇₇Ag₂₃

Die Schichten wurden auf Kapton aufgetragen. Es wurden wieder die Beschichtungsparameter Druck und Leistung variiert (Abbildung 3.54 und Tabelle 3.26).

Die Schichten wurden 8 Tage in Wasserstoffatmosphäre unter 850 mbar bei Raumtemperatur gelagert. Eine qualitative Wertung von Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat wurde mittels des Tape-Tests durchgeführt. Das Abziehen von Tesa-film erfolgte sowohl langsam als auch ruckartig schnell. Danach wurden Schichten auf Schichtablösungen visuell unter dem Lichtmikroskop untersucht.

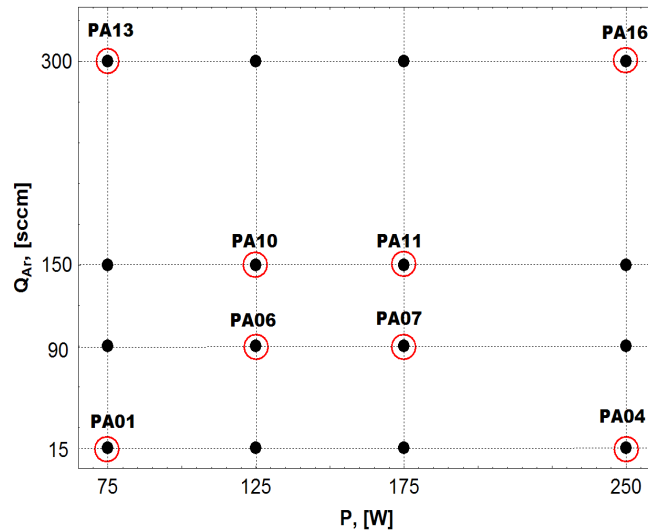
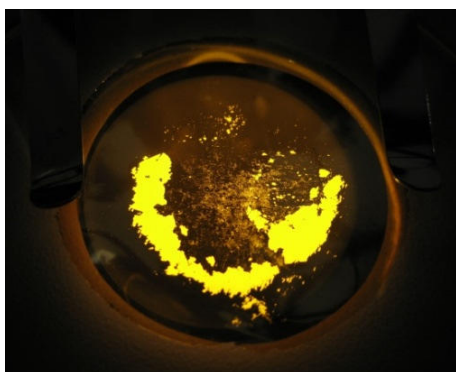


Abbildung 3.54: Auswahl der Prozessparameter

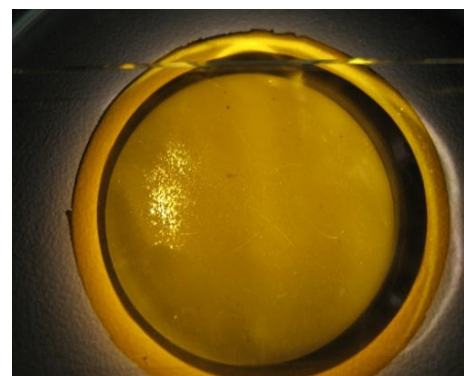
Tabelle 3.26: Prozessparameter für die Abscheidung von Palladium-Silber-Schichten

Probe	P, W	Q _{AR} , sccm	p, mbar	t, s	d, nm
PA01	75	15	$2 \cdot 10^{-3}$	30	50
PA04	250	15	$2 \cdot 10^{-3}$	8	
PA06	125	90	$9 \cdot 10^{-3}$	13	
PA07	175	90	$9 \cdot 10^{-3}$	9	
PA10	125	150	$9.5 \cdot 10^{-2}$	21	
PA11	175	150	$9.5 \cdot 10^{-2}$	13	
PA13	75	300	$5.2 \cdot 10^{-1}$	440	

Bei Proben PA01 und PA04 (Abbildung 3.55), die bei niedrigem Druck hergestellt wurden, wurden massive Ablösungen beobachtet. Bei den Proben PA06, PA07, PA10, PA11 sind die Schichtoberflächen vollkommen glatt und intakt geblieben. Die Oberflächen der Proben PA13 und PA16 wiesen mehrere Angriffspunkte auf.



PA01



PA04

Abbildung 3.55: Schichtabplatzungen nach dem Tape-Test

Durch Tape-Test-Untersuchungen wurden optimale Beschichtungsparameter bei gesputterten PdAg-Schichten in Bezug auf die Haftung gefunden. Die Sputterleistung sollte im Bereich zwischen 125 W und 175 W und der Durchfluss von Ar zwischen 90

und 150 sccm liegen. Diese Parameter stimmen mit den optimalen Sputterparametern von Platin überein. Für die weiteren Beschichtungen wurden als Basisparameter eine Sputterleistung von 150 W und ein Druck von 10^{-2} mbar genommen.

Struktur Analyse der PdAg-Schichten mittels X-Ray-Diffraktion (XRD)

Texturänderung

In Abbildung 3.56 sind Röntgenbeugungsbilder der PdAg-Schichten vor und nach der Wasserstoff-Beaufschlagung gezeigt. Bei den PdAg-Schichten wurde keine signifikante Texturänderung wie bei Pt-Schichten festgestellt.

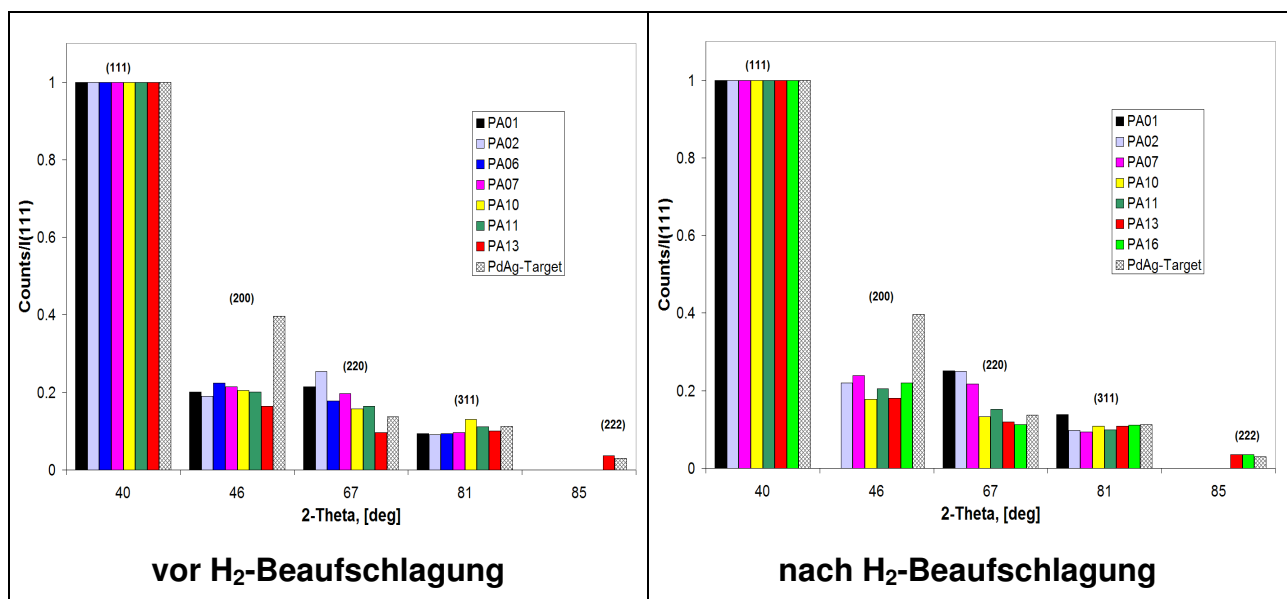


Abbildung 3.56: Texturänderung der PdAg-Schichten auf Kapton-Membran nach 8 Tagen Lagerung in Wasserstoffatmosphäre unter 850 mbar bei Raumtemperatur.

Änderung der Gitterkonstante

Die Bragg-Gleichung ist die zu Grunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad \text{Gl. 3.10}$$

mit:

λ - Wellenlänge des Röntgenstrahls;

d - Gitterabstand der Netzebenen;

θ - Winkel des Röntgenstrahls zur Netzebene (Glanzwinkel);

n - Ordnung der konstruktiven Interferenz.

Im kubischen Kristallsystem gilt:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad \text{Gl. 3.11}$$

Hat man d errechnet, so lässt sich durch Zuordnen der Reflexe zu einzelnen

Netzebenen (also zu hkl -Reflexen) die Gitterkonstante a der Elementarzelle berechnen.

Die Ergebnisse der Gitterkonstanten aus den XRD-Messungen sind in Tabelle 3.27 eingetragen. Bei vielen Proben wurde eine Verkleinerung der Gitterkonstante nach der Wasserstoff-Beaufschlagung festgestellt. Offensichtlich heilen durch den Wasserstoff Leerstellen aus.

Tabelle 3.27: Gitterkonstanten der PdAg-Schichten

Probe	Gitterkonstante vor H ₂ -Beaufschlagung, [nm]	Gitterkonstante nach H ₂ -Beaufschlagung, [nm]
PA01	0.3930	0.3924
PA04	0.3932	0.3925
PA06	0.3930	
PA07	0.3934	0.3914
PA10	0.3928	0.3917
PA11	0.3931	0.3912
PA13	0.3936	0.3936
PA16		0.3939
PdAg-Target		0.3930

Bestimmung der Korngröße

Es wurde versucht, auf Grund der XRD-Messungen Aussagen über die Korngröße der PdAg-Schichten zu treffen. In nanokristallinen Materialien trägt auf Grund der geringen Korngröße nur eine begrenzte Anzahl von Netzebenen (ca. 10 bis 100) zur Beugung der Röntgenstrahlen bei. Hierdurch kommt es zu einer Verbreiterung der Röntgenlinien. Neben der begrenzten Kristallitgröße führen Verzerrungen (Mikroverzerrungen) zu einer Verbreiterung der Braggreflexe.

Durch den Williamson-Hall Plot (WH-Plot) lassen sich die Anteile der volumengemittelten Korngröße G (Debye-Scherrer Verbreiterung) und der internen Mikroverzerrungen $\varepsilon = \Delta d/d$ trennen:

$$FWHM(G + \varepsilon) = \frac{\lambda}{G \cos \Theta} + \frac{\varepsilon}{\cos \Theta} \sin \Theta = f(\sin \Theta) \quad \text{Gl. 3.12}$$

Eine Auftragung der Halbwertsbreite (FWHM) als Funktion von $\sin \Theta$ liefert nach Anpassung einer Geraden G (Y-Achsenabschnitt) und ε (Steigung). Die korrekte Anwendung des WH-Plots gilt nur für die Reflexe derselben Netzebenenchar. In Abbildung 3.57 sind die XRD-Spektren von PdAg-Schichten gezeigt. Die hochindizierte Linien einer Netzebenenchar waren praktisch nicht messbar (außer Target-Reflexe 111 und 222). Die Methode des WH-Plots lässt sich in diesem Fall nicht mehr anwenden, so dass keine Aussage über die Verzerrungen getroffen werden konnte und nur die aus dem Lorentzfit bestimmte Halbwertsbreite FWHM des (111)-Peaks in erster Näherung zur Bestimmung der Korngröße herangezogen wurde (Debye-Scherrer-Verbreiterung):

$$G = \frac{\lambda}{\text{FWHM}(111)\cos\Theta}$$

Gl. 3.13

In Tabelle 3.28 sind die berechneten Korngrößen der PdAg-Schichten vor und nach Wasserstoffbeaufschlagung zusammengefasst.

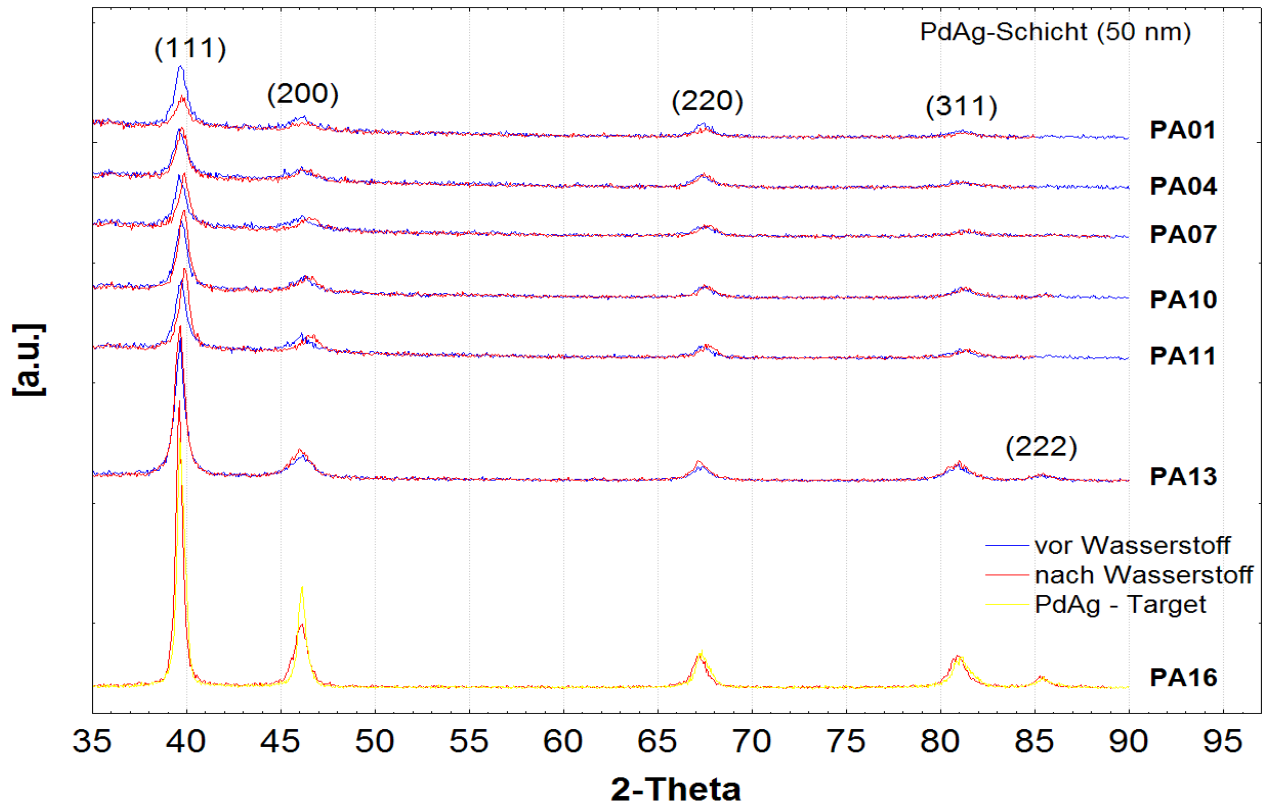


Abbildung 3.57: XRD-Spektren von PdAg-Schichten

Tabelle 3.28: Korngröße der PdAg-Schichten

Probe	vor H ₂ -Beaufschlagung		nach H ₂ -Beaufschlagung	
	FHWM(111), [deg]	G, [nm]	FHWM(111), [deg]	G, [nm]
PA01	0.725	12.9	0.805	11.7
PA04	0.796	11.8	0.703	13.4
PA06	0.695	13.5		
PA07	0.683	13.7	0.623	15.1
PA10	0.680	13.8	0.624	15.0
PA11	0.683	13.7	0.593	15.8
PA13	0.589	15.9	0.563	16.7
PA16			0.371	25.3

Die Korngrößen liegen alle um 15 nm, sind also deutlich geringer als die Schichtdicke.

Untersuchung der Membranen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Bildung von Fremdeinschlüssen (z.B. Carbiden) kann das Verhalten der Wasserstoff-Permeabilität beeinflussen. Es wurde versucht, diese mit hochauflöser Rasterelektronenmikroskopie zu finden (Abbildung 3.58).

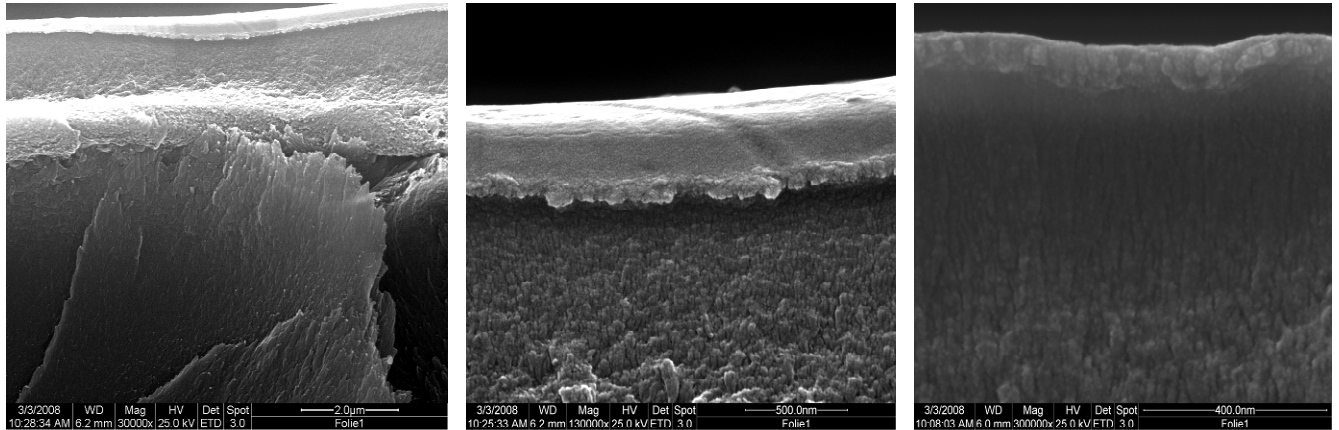


Abbildung 3.58: REM-Bilder einer 6FDA-4MPD mit PdAg-beschichteter Membran

Alle Metallschichten auf Polymermembran sind optisch homogen und sehr gleichmäßig. Es wurden keine Fremdeinschlüsse in der Polymermembran gefunden.

Untersuchung der Elementzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Als Grund der starken Abnahme der Wasserstoff-Permeabilität wurde eine Modifizierung des Polymers durch die Plasmabehandlung als möglich betrachtet. Eine 6FDA-4MPD Membran wurde daher mit EDX auf enthaltene chemische Elemente vor und nach der Plasmabehandlung analysiert. Die EDX-Spektren wurden bei niedriger Primärelektronenenergie von 10 keV aufgenommen. Die wesentlichen Bestandteile der Membran Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor (außer Wasserstoff) wurden nachgewiesen. Die Elementkonzentrationen wurden aus den Intensitäten des EDX-Spektrums berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.29 zusammengestellt.

Tabelle 3.29: Elementkonzentrationen aus EDX-Messungen

Proben	C		O		F	
	Wt, %	At, %	Wt, %	At, %	Wt, %	At, %
Unbehandelte Membrane	72.38	79.22	12.81	10.53	14.81	10.25
Membrane nach 5 min Ar-Plasmabehandlung	73.34	80.26	9.99	8.20	16.68	11.54
Membrane nach 30 min Ar-Plasmabehandlung	73.25	80.15	10.37	8.52	16.38	11.33

wt% - Gewichtsprozent; at% -. Atomprozent

Hier wurde keine deutliche Elementkonzentrationsänderung festgestellt. Eine kleine Abnahme der O-Konzentration liegt in Fehlerbereich.

Abbildung 3.59 zeigt ein EDX-Spektrum einer mit PdAg-beschichteten Membran. Hier wurden keine zusätzlichen Elemente gefunden. Die EDX-Analyse wies darauf hin, dass die Atomkonzentrationen der metallischen Schicht (Ag, Pd) etwas anders als beim

Target sind. (Abbildung 3.59).

Da das Anregungsvolumen bei EDX eine Tiefe von ca. 1 μm bis wenige μm hat, ist eine Oberflächenmodifizierung in Nano-Bereich nicht nachweisbar. Um die Änderung des Bindungszustandes der Elemente direkt an der Oberfläche zu untersuchen, wurde Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.

Oberflächenanalyse mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Plasmabehandlung sind die Polymermembranen dem Ionenbombardement ausgesetzt. Die einfallende Ionen (Teilchen) tragen ihren Impuls in die Oberflächenschicht, womit eine Kaskade von Kollisionen hervorgerufen wird. In der Literatur wurde schon gezeigt, dass das zu einer nachhaltigen Änderung der Anordnung von Bausteinen und funktionellen Gruppen der Polymerkette an der Oberfläche führen kann. Diese Änderungen können stark die Funktionaleigenschaften (Permeabilität) der Membran beeinflussen. Die Dicke der modifizierten Schicht ist wesentlich von der Art und Energie der Teilchen abhängig.

Aus diesem Grund wurde versucht, chemische Änderungen an den Kunststoffoberflächen nach verschiedenen Plasmabehandlungen nachzuweisen. Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) hat eine Analysetiefe von unter 5 bis 10 nm und ist daher für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen sehr gut geeignet. Es wurden Kaptonfolien mit unterschiedlichen Arten von Ar-Plasmen behandelt. Eine Probe wurde konventionell mit kapazitiv gekoppeltem Plasma (wie bei dem Beschichtungsprozess) 15 Minuten behandelt. Eine zweite Probe wurde mit induktiv gekoppeltem Plasma 30 s behandelt. ICP besitzt um einige Größenordnungen höhere Teilchendichte als CCP, die Energien der Teilchen sind dabei aber deutlich geringer als bei CCP. Das kann bei der Behandlung der Polymere von Vorteil sein, da nur die obersten Atomlagen angegriffen werden.

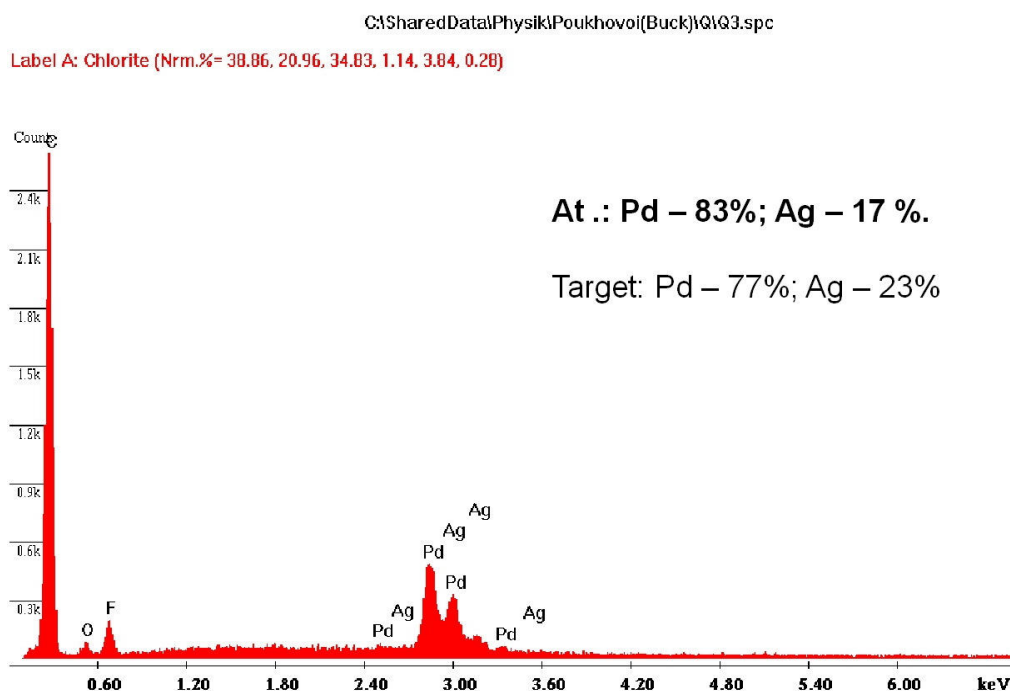


Abbildung 3.59: EDX-Spektrum einer 6FDA-4MPD mit PdAg-beschichteten Membran

Im Abbildung 3.60 sind Übersichtsspektren der Kaptonfolien zu sehen. Bei der Probe mit CCP-Behandlung tauchte ein zusätzlicher Peak auf. Er wurde als Platinpeak festgestellt. Das liegt möglicherweise am Rückspütern vom Substrathalter und von den Kammerwänden, die durch die früheren Sputtervorgänge mit Platin mitbeschichtet wurden.

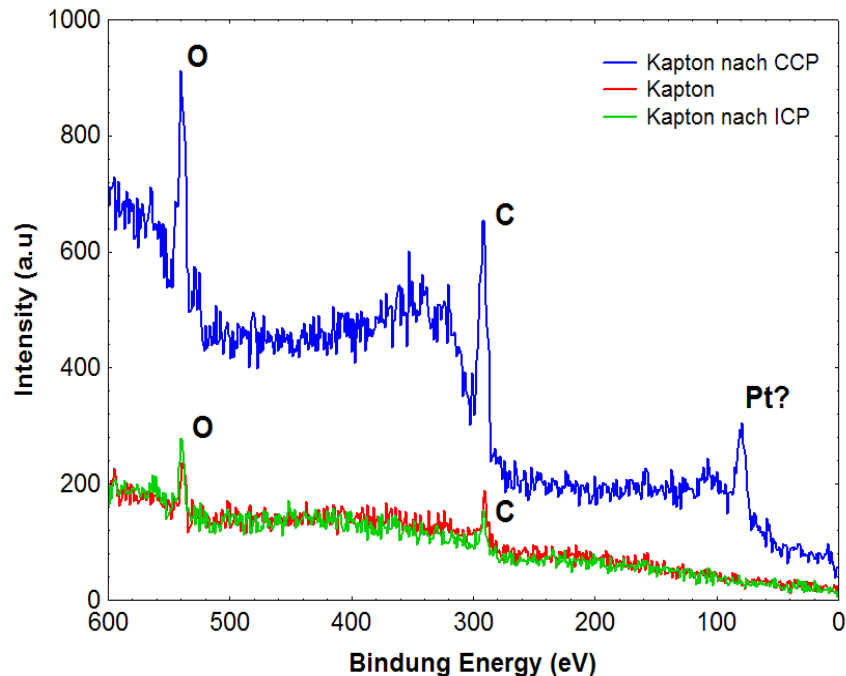


Abbildung 3.60: XPS-Übersichtsspektren von Kaptonfolien: behandelt mit CCP, ICP und unbehandelt

Für die XPS-Spektrenanalyse von Kunststoffoberflächen sind vor allem die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs von Bedeutung, d.h. hochaufgelöste Spektren im Energiebereich von $\sim 280 - 300$ eV. In Abbildung 3.61 sind die C1s-Einzelpeaks von Kaptonfolien gezeigt. Die Peaks von behandelten Proben sind in beiden Fällen nach links relativ zu unbehandelten verschoben. Das weist eine chemische Modifizierung der Kunststoffoberfläche nach. Dabei konnten drei mögliche Reaktionen stattfinden: Vernetzungs-, Kettenspaltungsreaktionen und Freisetzung niedermolekular Verbindungen durch Abspaltung von Atomen und Molekülen. Um das genau festzustellen, müssen die erhaltenen Intensitätssignale mit den Unterpeaks der einzelnen funktionellen Gruppen (wie z.B. C-O-C oder C=O) „gefittet“ werden (Entfaltung der Spektren).

TRIM-Simulationen

Die Reichweite der Wechselwirkung der Ionen in der Polymermembran kann mit dem MonteCarlo-Programm TRIM simuliert werden. Ziel dieser Modellierungen ist, eine Teilchenenergie zu finden, die bei gleichen Oberflächenmodifikationen – d.h. gleicher Haftungsverbesserung – die kleinste (möglichst verschwindende) Schädigung unter der Oberfläche („im Volumen“) erzeugt. Abbildung 3.61 zeigt am Beispiel des Beschusses von Kohlenstoffschichten (a-C:H) durch Kohlenstoff, dass das Verhältnis von Oberflächen-Stößen zu Stößen im Volumen signifikant über die Teilchenenergie beeinflusst werden kann und insbesondere, dass Teilchenenergien von 500 eV hauptsächlich Stöße im Volumen produzieren. Da Änderungen der Membran im Volumen durch

Permeabilitätsmessungen ebenfalls bestätigt wurden, soll diese Methode auch auf den Beschuss der verwendeten Membranmaterialien durch Ar angewendet werden.

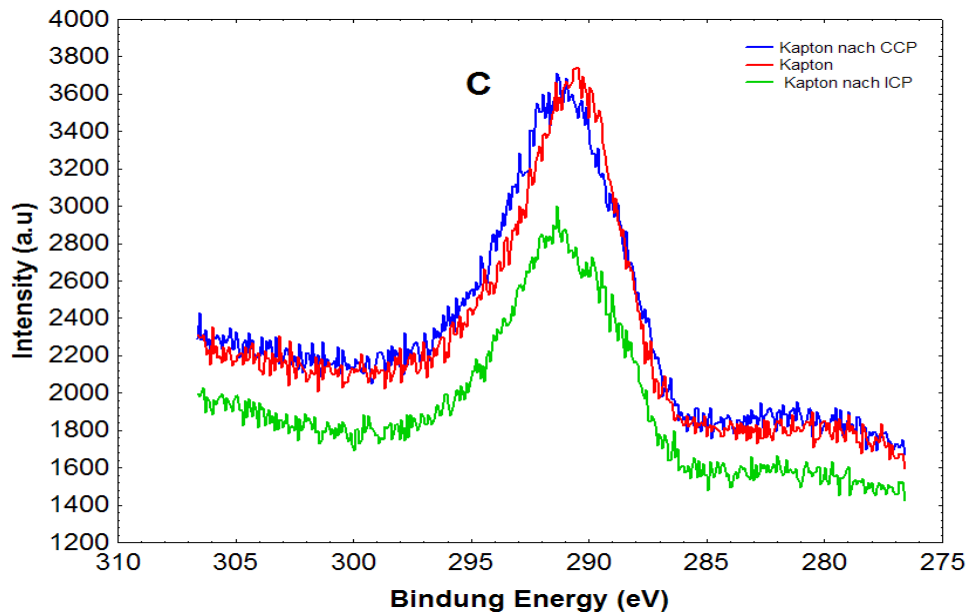


Abbildung 3.61: Die C1s-Einzelpeaks von Kaptonfolien: behandelt mit CCP, ICP und unbehandelt

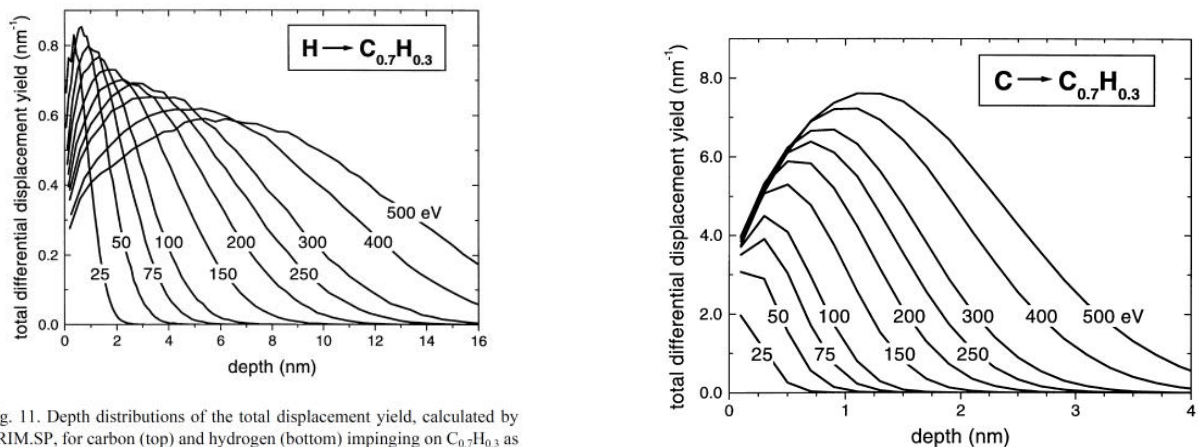


Fig. 11. Depth distributions of the total displacement yield, calculated by TRIM.SP, for carbon (top) and hydrogen (bottom) impinging on $C_{0.7}H_{0.3}$ as a function of the energy of the incident particle. The incident energy for each curve is indicated in the figure.

Abbildung 3.62: TRIM Simulation (nach W. Jakob, Thin Solid Films **326**, 1 (1998))

Massenspektrometrische Untersuchungen während Permeabilitätsmessung

Eine mögliche Vergiftung der Membran (mit CO_x, C_xH_y) während der Permeabilitätsmessung wurde durch massenspektrometrische Messungen nicht bestätigt (Abbildung 3.63 und Abbildung 3.64). Das Permeabilitätsverhalten war in Ordnung.

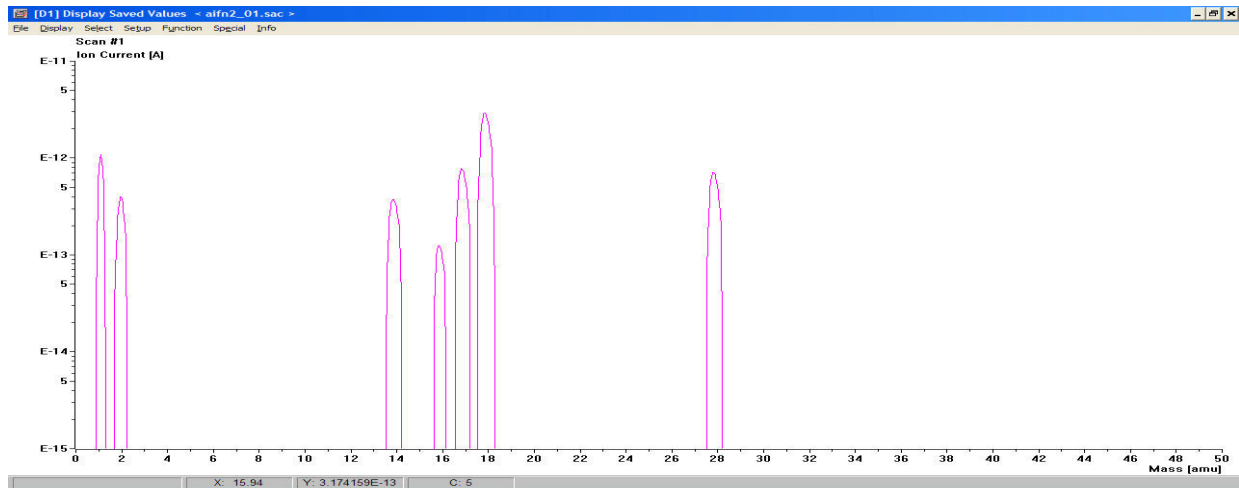


Abbildung 3.63: N₂-Permeation durch 6FDA-4MPD (Pi20) Membran „LIV“ beschichtet mit PdAg, 50nm

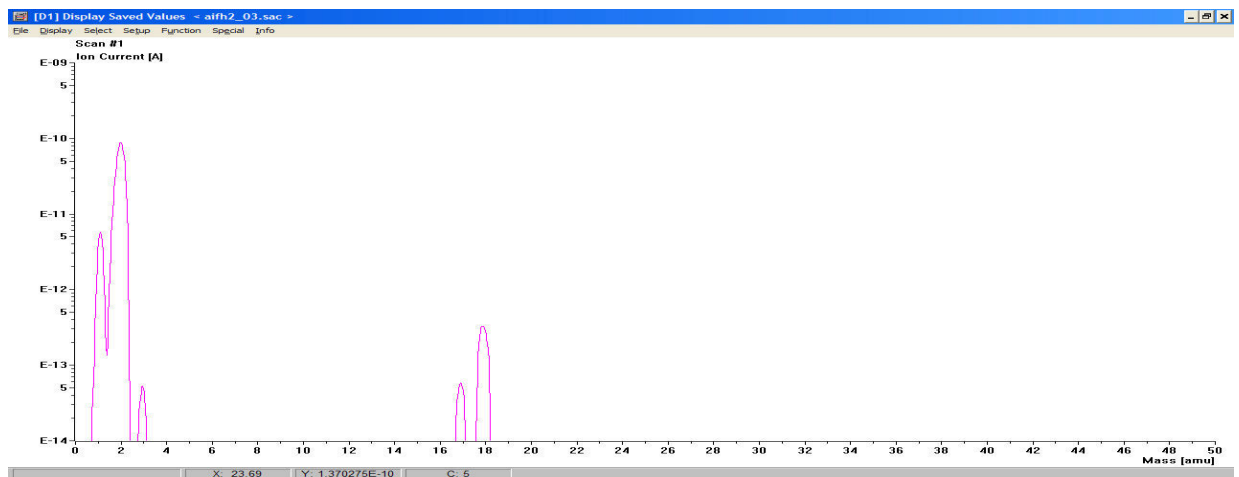


Abbildung 3.64: H₂-Permeation durch 6FDA-4MPD (Pi20) Membran „LIV“ beschichtet mit PdAg, 7 Tage Dauerversuch unter H₂, Abschlussmessung

4 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Forschungsvorhaben zeigte die Verwendbarkeit von temperaturstabilen Polymermembranen für die H₂-Separation bei Temperaturen bis 300 °C. Das ausgesuchte Polymer 6FDA-4MPD war zudem als asymmetrische Membran herstellbar und vermessbar. Es zeigte sich zudem, dass eine mit dem Plasma des Beschichtungsverfahrens behandelte 6FDA-4MPD-Membran bei 200 °C ein ausgesprochen gutes Verhältnis von Permeabilität und Selektivität aufwies. Eine Modifizierung und Optimierung von Polymermembranen mit einem Plasmaverfahren könnte vorteilhaft für Anwendungen sein, in denen reine Polymermembranen zum Einsatz kommen.

Im Rahmen eines nachfolgenden Projekts sollten ggfs. größere Mengen (ca. 500 g) von dem Polyimid 6FDA-4MPD hergestellt werden und mit einem weiteren Partner (z.B. GKSS) Bedingungen erarbeitet werden, mit denen sich dieses Material zu

asymmetrischen Hohlfasern herstellen lässt. Diese müssen in einer ersten Stufe dann auf Permeabilität und Selektivität untersucht werden. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass die Temperung bei Hohlfasern analoge Effekte hervorruft wie die bei freitragenden Filmen. Erst dann können die hergestellten Hohlfasern beschichtet werden.

Die Versuche mit den Kompositmembranen zeigten, dass die Metallschichten unter Wasserstoffeinfluss Veränderungen hinsichtlich ihrer Struktur und Permeationseigenschaften unterliegen. Die Ergebnisse legen nahe, dass es hier einen Zusammenhang gibt. Bei Platin besteht eine eindeutige Korrelation, bei Palladium-Silber sind die Strukturänderungen und die Änderungen der Permeationseigenschaften jedoch nicht sehr stark ausgeprägt und somit ein Zusammenhang nicht eindeutig nachweisbar. Weitere Untersuchungen erscheinen im Hinblick auf eine Verbesserung der Permeationseigenschaften der Kompositmembran an dieser Stelle sinnvoll.

Das Magnetron-Sputtern ist ein Standardverfahren für die Erzeugung metallischer Schichten auf Polymeren. Dieses Forschungsvorhaben zeigte, dass die Einwirkungen des im Verfahren erzeugten Plasmas zu einer deutlichen und verhältnismäßig tiefgreifenden Veränderung der Polymeroberfläche führten. Diese Veränderungen resultierten in geringeren H₂-Permeationsraten bei sowohl Polymer- als auch Kompositmembranen. Das wesentlich schonendere anodische Vakuumlichtbogenverfahren erscheint hier erfolversprechender, allerdings sind weitere Optimierungen notwendig, da die Erzeugung von Schichten ohne Verunreinigungen, die die Permeationseigenschaften massiv verändern können, noch nicht möglich war. Für die Herstellung von Schichten aus Legierungen sind weitere Anpassungen des Verfahrens notwendig.

Die Versuche mit den Kompositmembranen zeigten ebenso, dass ihre Selektivität für die beabsichtigte Anwendung, als Wasserstofftrennmembranen in Brennstoffzellensystemen, derzeit nicht ausreicht. Es sollte daher geklärt werden inwiefern die Kompositmembranen für andere Anwendungsbereiche, z.B. in Raffinerien, geeignet sind, in denen derzeit reine Polymermembranen mit geringeren Selektivitäten zum Einsatz kommen. Es besteht die Möglichkeit, dass bei ausreichend hohen Temperaturen und damit hohen Wasserstoffflüssen die Kompositmembranen eine größere Wirtschaftlichkeit zeigen, als die konventionellen Polymermembranen.

Bei industriellen Anwendungen kommen Polymermembranen für die Gastrennung zumeist in Form von Hohlfasern vor. Diese bieten den Vorteil eines großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses, weshalb ihnen der Vorrang gegenüber anderen Membrangeometrien gegeben wurde. Sie stellen allerdings auch eine große Herausforderung an das Beschichtungsverfahren dar. Durch ihre zylindrische Form kann die Hohlfaser nur teilweise beschichtet werden, da eine Hälfte der Oberfläche immer auf der vom Target des Beschichtungsverfahrens abgewandten Seite liegt. In diesem Forschungsvorhaben wurde dieses Problem dadurch gelöst, dass die Hohlfasern nacheinander von zwei Seiten beschichtet wurden. Die Hohlfasern mussten zudem auf dem Substrathalter fixiert werden. Ein zweifacher Ein- und Ausbau der Fasern mit Fixierung auf dem Substrathalter birgt ein erhöhtes Risiko der Beschädigung der empfindlichen Membranen. Die Verwendung eines kontinuierlichen, beidseitigen Beschichtungsverfahrens erscheint daher sinnvoll. Eine Realisierung war im Rahmen dieses Forschungsvorhabens jedoch nicht möglich.

5 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die im vorliegenden Abschlussbericht dargelegten Ergebnisse des Forschungsvorhabens zeigen, dass eine kommerzielle Anwendung der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Metall-Polymer-Kompositmembran derzeit noch nicht möglich ist.

Das vorliegende IGF-Vorhaben ist durch eine interdisziplinäre Ausrichtung (Beschichtungstechnik, Polymertechnik, Wasserstofferzeugung und Brennstoffzellentechnik) geprägt. Ein derartige Vorhaben ermöglicht es den beteiligten KMU prinzipiell, vom Fachwissen der KMU aus den jeweiligen anderen Fachgebieten zu profitieren. Im Speziellen erlangen KMU Kenntnisse über Membranprozesse zur Wasserstoffabtrennung, die, wie im Antrag zu diesem Vorhaben bereits dargelegt wurde, Vorteile gegenüber den bisherigen Wasserstofferzeugungsverfahren mit einem chemischen Gasfeinreinigungsverfahren bieten. KMU der Polymertechnik und Beschichtungstechnik sollten durch die Vereinigung beider Technologien einen Vorteil durch dieses Forschungsvorhaben erhalten, da sie ihr Geschäftsfeld auf die als Zukunftstechnologien geltenden Marktsegmente Wasserstofferzeugung und Brennstoffzellentechnik ausweiten können.

Der Mittelstandsmonitor 2005 stellte fest, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Innovationsaktivitäten und Unternehmenserfolg gibt. Voraussetzung ist allerdings, dass diese Innovationstätigkeiten am Markt erfolgreich sind. Die zu entwickelnde Membran bietet für eine erfolgreiche Markteinführung sehr gute Voraussetzungen. Die zur Herstellung der Membran erforderlichen Herstellungsverfahren (Beschichtung von Kunststoffen und Polymermembranherstellung) sind im Prinzip vorhanden und müssen zur Herstellung eines neuen Produktes kombiniert und optimiert werden. Allerdings ist derzeit die Brennstoffzellentechnik noch eine Zukunftstechnologie. Der Nationale Entwicklungsplan (NIP) beschreibt z.B. das Arbeitsprogramm zum Nationalen Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie der Bundesregierung, das bis 2015 zusätzliche Fördermittel in Höhe von 500 Mio. € für die Forschung und Entwicklung (F&E) sowie Demonstration und Marktvorbereitung der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie vorsieht. Das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie ist eng an den europäischen Implementation Plan, der in der European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform (HFP) erarbeitet wurde, angelehnt. Das Nationale Innovationsprogramm weist den Bereich „Verkehr“, den Bereich „Stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung“, den Bereich „Stationäre Industrieanwendungen“ und den Bereich „Spezielle Märkte“ auf.

Ziel des Programms ist es, durch die gezielte Unterstützung und Förderung der im Entstehen befindlichen Wasserstoff- und Brennstoffzellenbranche im mobilen, stationären und portablen Bereich die für den Standort Deutschland wichtige Marktentwicklung zu beschleunigen und insbesondere Wertschöpfungsketten und Wertschöpfungsanteile aufzubauen. Im Rahmen des Programms werden kleine und mittlere Unternehmen (KMU) gezielt gefördert und auf den Mittelstand zugeschnittene Maßnahmen entworfen, um Netzwerke technologieorientierter Unternehmen und die Voraussetzungen zur Nutzung der Forschungsvorleistungen deutscher und

europäischer Institutionen in Deutschland und Europa zu schaffen. Auf Grundlage des von der Bundesregierung vorgestellten Innovationsprogramms gilt es, mit der Entwicklung des detaillierten Arbeitsprogramms eine Marktvorbereitung zu starten.

Das Programm sieht in allen Anwendungsbereichen die Rückkopplung mit den F&E-Programmen weiterhin zwingend erforderlich, um die technischen und wirtschaftlichen Ziele zu erreichen und am Ende marktreife Produkte zu erhalten. Die vorgesehene Dauer des Programms bis 2015 zeigt aber auch, dass die Bundesregierung hier eine langfristige Förderung als notwendig erachtet und kurzfristige Erfolge bei der Entwicklung von marktfähigen Produkten zwar erwünscht sind, jedoch nicht unbedingt erwartet werden dürfen.

Auf der einen Seite zeugen zahlreiche Allianzen von Gas- und Stromversorgern, Automobilherstellern und Mineralölkonzernen, etliche Kompetenznetzwerke, Informations- und Weiterbildungsinitiativen sowie Demoprojekte von großer Aufbruchstimmung, auf der anderen Seite zeichnet sich gemessen an den geradezu euphorischen Erwartungen an die Brennstoffzelle gegen Ende der neunziger Jahre heute eine realistischere Einschätzung hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Markteinführung sowie der sich bietenden Marktperspektiven ab. Das wesentliche Hemmnis auf dem Weg zum Marktdurchbruch ist die noch fehlende technische Produktreife, die sich derzeit noch in zu großer Degradation und mangelnder Lebensdauer der Systeme sowie in zu hohen Investitionskosten äußert. So werden aktuell für alle Anwendungsbereiche und Brennstoffzellensysteme derzeit die Materialoptimierung, die Fertigungstechnologien sowie die Weiterentwicklung der Komponenten für die Systemperipherie (BoP, Balance of Plant) mit dem Ziel vorangetrieben, einen sicheren Betrieb mit jeweils ausreichenden Lebensdauern unter den verschiedenen Betriebsbedingungen bei akzeptablen Kosten zu erreichen.

Da die zu entwickelnde Membran ein neues Produkt darstellt und insbesondere für das noch kleine und junge, aber hochinnovative Marktsegment der Brennstoffzellentechnik geeignet ist, sind besonders junge und innovative Firmen denkbare Nutzer. Zudem profitieren kleine etablierte Unternehmen als Technologienehmer, da sie Marktnischen am schnellsten (in diesem Fall die Brennstoffzellentechnik) bedienen können. Die Erschließung einer solchen Marktnische, über die Herstellung und das Angebot der in diesem Forschungsvorhaben zu entwickelnden Membran, durch KMU kann deren Wettbewerbsfähigkeit steigern. Für Brennstoffzellensysteme stellt diese Membran einen Entwicklungssprung im Hinblick auf die Reduzierung der Systemkomplexität des Brennstoffzellengesamtsystems und die Verringerung der Baugröße sowie ggf. die erzielbare Lebensdauer der eingesetzten Brennstoffzelle dar.

In der Phase 1 wurde ein geeignetes Polymer für die Kompositmembran ausgewählt. Dabei stellte sich das Polyimid 6FDA-4MPD für die beabsichtigte Anwendung als geeignet heraus. Diese Polymer zeigte die größte H₂-Permeabilität, war temperaturbeständig bis 300 °C bei den Permeationsbedingungen ($\Delta p_{H_2} = 4$ bar), bei Temperversuchen sogar über 400 °C ohne größere Massenverluste, und konnte zudem gegen Ende der Projektlaufzeit auch als asymmetrische Membran hergestellt und vermessen werden.

In der Phase 2 sollte eine geeignete Metall-Polymer-Kompositmembran entwickelt

werden. Zu diesem Zweck wurden Platin und Palladium-Silber als metallische Schicht auf dem Polyimid 6FDA-4MPD untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Kompositmembranen bereits zu Beginn der Permeationsversuche eine im Vergleich zum reinen Polymer signifikant verringerte H_2 -Permeabilität aufwies (Reduktion). Die Permeationsraten sanken zusätzlich im zeitlichen Verlauf der Permeationsmessungen bis ca. 300 h) noch deutlich weiter ab (Degradation). Dabei waren beide Effekte bei Platin wesentlich ausgeprägter. Trotz Degradation waren die H_2/N_2 -Trenncharakteristiken einiger Kompositmembranen besser als von der derzeit gültigen Obergrenze für reine Polymermembranen vorgegeben. Allerdings reicht die Trennleistung der Membranen für die Anwendung in Brennstoffzellensystemen noch nicht aus. Die anfängliche Reduktion konnte auf die Einwirkungen des Beschichtungsvorgangs selbst (Magnetron-Sputtern) zurückgeführt werden. Die zeitliche Abnahme korrelierte bei Pt offenbar mit einer Texturänderung der Schicht, bei PdAg konnte eine solche Änderung allerdings nicht eindeutig festgestellt werden. Die Korngröße und die Gitterkonstante verringerten sich bei PdAg unter Wasserstoff ein wenig. Allerdings sind die Änderungen nur gering, so dass kein zwingender Zusammenhang zwischen diesen Änderungen und der Abnahme der H_2 -Permeationsrate festgestellt werden kann. Es ist allerdings zu vermuten, dass aufgrund der starken Wasserstoffaufnahme der Schicht hohe Druckspannungen während der Permeationsversuche herrschten, die zu plastischen Verformungen der Schicht führten.

In Phase 3 wurde ein Hohlfaser-Membranmodul aus kommerziellen Polyimid-Hohlfasern aufgebaut. Dabei wurden Hohlfasern verwendet, die unbeschichtet aufgrund ihrer geringen Wandstärken sehr hohe H_2 -Flüsse zeigten. Durch Aufbringen der Metallschicht (PdAg) wurde der H_2 -Fluss z.B. bei 200 °C auf $1,5 \text{ m}_N^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ ($4,5 \text{ kW}_{H_2}/(\text{m}^2 \text{ bar})$) erheblich reduziert. Auch der ideale H_2/N_2 -Trennfaktor war mit ca. 31 bei 200 °C im Vergleich mit dem reinen Polymer (ca. 19) nur leicht erhöht, so dass die Beschichtungstechnik für Hohlfasern noch deutlich optimiert und angepasst werden muss. Ein Vergleich zeigt aber, dass die Kosten für ein Modul mit Metall-Polymer-Komposit-Hohlfasern die Kosten für Katalysatoren zur CO-Feinreinigung in Brennstoffzellensystemen deutlich unterschreiten können. Zielkosten von 14 €/kW_{H_2} können bei den gemessenen Permeationsraten bei einer H_2 -Partialdruckdifferenz von 6,6 bar erreicht werden.

Innerhalb des Projekts konnte beispielsweise gezeigt werden, dass es möglich ist, kommerzielle Hohlfasern durch eine geeignete Methode mit Metallen zu beschichten. Da Hohlfasern per se schon eine hohe Oberfläche aufweisen, könnten solche Materialien z.B. auch in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden, bei der dann der Katalysator nicht mehr wie bislang üblich vom Produktgemisch abgetrennt werden muss. Ferner ist denkbar statt der kommerziellen Hohlfasern Nanofasern, die durch Elektrospinning dargestellt wurden, mit ebendiesem Verfahren zu beschichten, so dass Vliese oder Matten beschichtet werden, die dann eine Weiterentwicklung hinsichtlich der Anwendung darstellen würden. Da es sich sowohl beim Spinnen von Hohlfasern als auch beim Prozess des Elektrospinnings um etablierte Techniken handelt, scheint ein Transfer in die Wirtschaft durchaus wahrscheinlich. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die technischen Ziele und für eine zielgerichtete Produktentwicklung notwendigen Eigenschaften einer Metall-Polymer-Kompositmembran noch nicht erreicht werden

konnten und für die notwendigen weiteren Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten noch ein Zeitraum von etwa drei Jahren angesetzt werden muss.

6 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1

Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg

Fakultät für Ingenieurwissenschaften / Abteilung Maschinenbau

Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik –Energietechnik-

Lotharstrasse 1

47048 Duisburg

Leiterin der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl

Projektleiter: Dr. Ing Jürgen Roes, Dipl. Ing. Christian Zillich

Forschungsstelle 2

Heinrich Heine Universität Düsseldorf

Mathematisch- Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II

Universitätsstraße 1

40225 Düsseldorf

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. H. Ritter

Projektleiterin: : Prof. Dr. rer. nat. Claudia Staudt-Bickel

Forschungsstelle 3

Universität Duisburg-Essen, Standort Essen

Fachbereich Physik

Arbeitsgruppe Dünnschichttechnologie

Universitätsstraße 5

45117 Essen

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat Volker Buck

Projektleiter: Prof. Dr. rer. nat Volker Buck