

**Thema: Entwicklung hochselektiver, asymmetrischer H<sub>2</sub>-permeabler  
Palladiummembranen mit hohem spezifischem Fluss**

*Dr. Adrian Simon*

*Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS),  
07629 Hermsdorf (FKZ: 3698)*

### 1. Aufgabenstellung und Zielsetzung des Vorhabens

Wasserstoff spielt in zahlreichen Bereichen, wie bspw. in der Verwendung als Energieträger oder die Nutzung als Treibstoff für Fahrzeuge eine wichtige Rolle. Mit dem Hintergrund die Emissionen erheblich zu senken und die Nachhaltigkeit zu steigern, ist Wasserstoff ein potentieller Kandidat für diese Aufgabe. Wenn über die Wasserstoffherstellung durch Biomassevergasung und –umwandlung gesprochen wird, handelt es sich sogar um eine erneuerbare und gleichzeitig zero-emission Herstellungsrouten.

Aktuell wird Wasserstoff hauptsächlich durch Reformierung von Erdgas hergestellt. Diese Möglichkeit ist nicht emissionsfrei, zeichnet sich jedoch durch niedrige Herstellungskosten aus. Alternativ hierzu, nicht zuletzt auch der geforderten Reinheit des Wasserstoff gefordert, kann dieser unter Verwendung von überschüssigen Strom durch Elektrolyse von Wasser generiert werden. Diese emissionsfreie Herstellungsrouten liefert Wasserstoff mit sehr hoher Reinheit zu einem höheren Preis. In Abhängigkeit von der angestrebten Reinheit des Wasserstoff bzw. vom Herstellungsverfahren an sich, ist dieser von verschiedenen Komponenten zu trennen. Am Beispiel der Reformierung von methanreichem Erdgas können weitere Bestandteile wie bspw. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, höherkettige Kohlenwasserstoffe und H<sub>2</sub>O enthalten sein. Um den aus der Reformierung erhaltenen Wasserstoff abzutrennen, können verschiedene Methoden eingesetzt werden. Neben Druckwechseladsorption und kryogenen Trennmethode stellen Membranen eine energieeffiziente Methode dar.

Im Rahmen dieses Stipendiums wurden grundlegende Untersuchungen zur Herstellung Palladium-basierter Membranen auf asymmetrisch porösen, keramischen Substraten in Einkanalrohrgeometrie getätigt. Das Ziel bestand darin homogene Palladiumschichten auf der Innenseite dieser Substrate abzuscheiden, welche eine sehr geringe Schichtdicke aufweisen und damit einen hohen Fluss realisieren sollten. Ferner wurden diese Schichten in Hinblick auf ihr Trennverhalten hin untersucht indem sie mit verschiedenen Gasen beaufschlagt wurden.



Abb. 1: Verwendete poröse keramische Träger mit Einkanalrohrgeometrie im Ausgangszustand (links) und nach Beschichtung (rechts).

### 2. Experimenteller Teil mit präparativen Schwerpunkten

Der präparative Teil beinhaltet folgende Schwerpunkte:

- Nasschemische Präparation von Pd-Schichten auf keramischen Einkanalrohren mit einer Länge von 105 mm und asymmetrischer Porosität unter Verwendung verschiedener Precursurlösungen.
- Optimierung thermischer Nachbehandlungen.
- Untersuchung der Mikrostruktur ausgewählter Probe und die Bestimmung der Trenneigenschaften durch Beaufschlagung mit verschiedenen Einzelgasen.

- Untersuchung der Schichtstabilität in inerter Gasatmosphäre in Hinblick auf ihr ursprüngliches Trennverhalten.

### 3. Wesentliche Ergebnisse

Ein wesentliches Ergebnis stellt die Kombination von geeigneter Palladiumquelle und Lösemittel bzw. Komplex dar. Diese Kombination wurde zufriedenstellend gefunden mit der sich Schichtdicken kleiner 250 nm realisieren ließen.

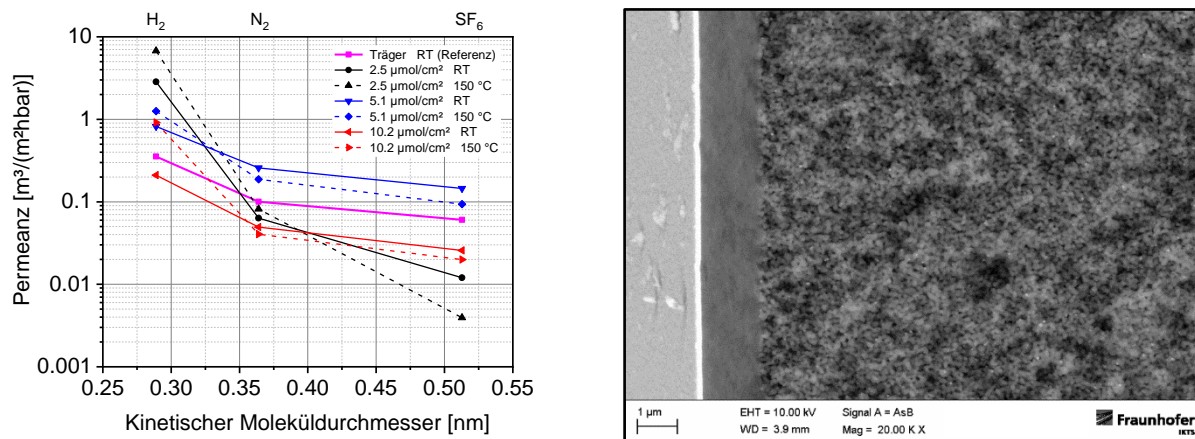


Abb. 2: Einzelgaspermeanzen einer Palladiummembran mit unterschiedlichen Metallkonzentrationen. Die Grafik repräsentiert Messungen bei Raumtemperatur (RT) und bei 150 °C und einem Transmembrandruck von 1 bar (links). Exemplarische FE-REM-Aufnahme einer doppelt beschichteten Palladiummembran mit einer Schichtdicke von weniger als 250 nm (rechts).

Anhand der Einzelgaspermeanzen konnten Selektivitäten ermittelt werden, welche die Trennfähigkeit der Membran widerspiegeln. Sie wird gebildet aus dem Quotienten zweier Permeanzen. Die ideale  $\text{H}_2/\text{N}_2$  Permselectivität beträgt für die Membran mit der geringsten Palladiumkonzentration 82 bei einer Messtemperatur von 150 °C und 45 bei Raumtemperatur. Diese konnte durch Anpassung der Beschichtungszyklen auf 167 (150 °C) erhöht werden. Der Wasserstofffluss beträgt  $0.64 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ . Durch Optimierung der Beschichtungstechnik konnte eine Wasserstoffpermeanz bei einer Messtemperatur von über  $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$  erzielt werden, jedoch mit einer geringeren  $\text{H}_2/\text{N}_2$  Permselectivität von 102.

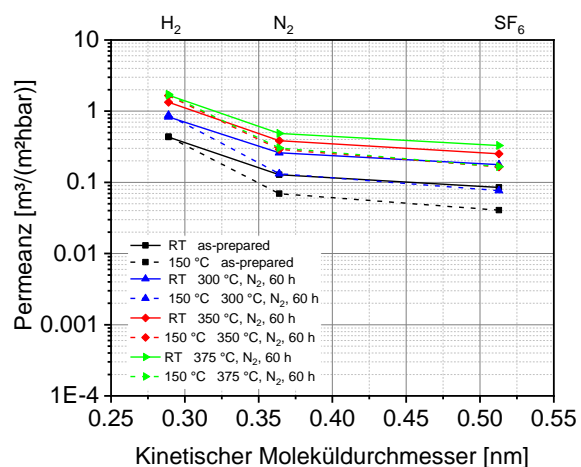


Abb. 3: Einzelgaspermeationsmessungen einer unter Stickstoffatmosphäre für 60 h und bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Membran.

Für Untersuchungen zur Membranstabilität wurde eine Membrane verwendet, die noch nicht in Hinblick auf präparative Aspekte optimiert wurde. Das Ziel der Untersuchung bestand darin eine Indikation über das thermische Verhalten der Schicht bei Temperaturen über 300 °C zu erhalten. Hierfür wurde eine Membran unter Stickstoffatmosphäre sequentiell bei einer definierten Temperatur ausgelagert. Die Zieltemperaturen waren dabei 300 °C, 350 °C und 375 °C. Nach jedem Temperaturschritt wurde diese Membran erneut anhand von Einzelgaspermeationsmessungen

charakterisiert. Aus Abb. 3 wird ersichtlich, dass mit jedem thermischen Behandlungsschritt

die Permeanzen steigen. Das betrifft nicht nur die Wasserstoffpermeanz, welche von 0.439 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>hbar) nach der ersten thermischen Behandlung auf 0.878 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>hbar) und darüber hinaus bei weiterem thermischen Einfluss auf bis 1.722 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>hbar) ansteigt, sondern auch die Stickstoffpermeanzen. Das hat zur Folge, dass die Selektivität dieser Membran vermindert wird. Die Ursache wird in weiteren mikrostrukturellen Untersuchungen aufgeklärt.

#### 4. Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Forschungsstipendiums konnte die Präparation palladium-basierter Schichten auf asymmetrisch porösen, keramischen Substraten optimiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass anhand nass-chemischer Methoden Schichtdicken von weniger als 250 nm realisiert werden konnten. Die maximal erreichte ideale Permselectivität von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei einer Messtemperatur von 150 °C betrug 167. Im wissenschaftlichen Kontext ist diese zwar deutlich niedriger als sich jüngst in der Literatur befindlichen Werte von > 1.000<sup>1</sup>. Problematisch hierbei ist jedoch der Vergleich, da bei unterschiedlichen Messtemperaturen charakterisiert wurde. Für gewöhnlich werden diese Membranen bei höheren Temperaturen (> 450 °C) eingesetzt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der eigenen Messwerte mit Literaturwerten werden Messungen bei höheren Temperaturen angestrebt. Allerdings eröffnen sich bei Betriebstemperaturen von um die 150 °C neue Anwendungsfelder wie bspw. der Einsatz in Membranreaktoren.

Die Membranperformance hat sich nach der Behandlung bei höheren Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand verringert. Zwei Aspekte spielen hierbei eine Rolle. Zum einen resultiert daraus die Frage, ob die Verschlechterung in Folge zyklischer Beanspruchung eintrat oder ob Defekte durch die Temperatur indiziert wurden.

#### 5. Danksagung

Hiermit möchte ich mich recht herzlich bei der Max-Buchner-Stiftung für die finanzielle Unterstützung bedanken, wodurch diese grundlagenorientierten Untersuchungen möglich waren. Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen, Janine Hercher, Meliyanti und Dr.-Ing. Norman Reger-Wagner für die stetige Unterstützung.

---

<sup>1</sup> D. Alique et al. Membranes (8), 2018, 1-39.