

Integration anorganischer Füllstoffe in Polysulfonmembranen und Auswirkungen auf die Gastransporteigenschaften

Steven Kluge

Univ.-Diss.

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Kolloid- und Polymerchemie

angefertigt am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Abteilung Membranen und funktionale Folien

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Institut für Chemie

der Universität Potsdam

Datum der Disputation: 13.12.2021

Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung – Nicht kommerziell – Keine Bearbeitung 4.0 lizenziert. Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden. Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Alexander Böker (1. Betreuer)
2. Prof. Dr. habil. Olaf Klepel (2. Betreuer)
3. Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-53270>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-532700>

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung von Mixed-Matrix-Membranen (MMM) für die Gastrennung thematisiert. Dazu wurden verschiedene Füllstoffe genutzt, um in Verbindung mit dem Membranmaterial Polysulfon MMMs herzustellen. Als Füllstoffe wurden 3 aktive und 2 passive Füllstoffe verwendet. Die aktiven Füllstoffe besaßen Porenöffnungen, die in der Lage sind Gase in Abhängigkeit der Molekülgröße zu trennen. Daraus folgt ein höherer idealer Trennfaktor für bestimmte Gaspaare als in Polysulfon selbst. Aufgrund der durch die Poren gebildeten permanenten Kanäle in den aktiven Füllstoffen ergibt sich ein schnellerer Gastransport (Permeabilität) als in Polysulfon. Es handelte sich bei den aktiven Füllstoffen um den Zeolith SAPO-34 und 2 Chargen eines Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) ZIF-8. Die beiden Chargen ZIF-8 unterschieden sich in ihrer spezifischen Oberfläche, was diesen Einfluss speziell in die Untersuchungen zum Gastransport einbeziehen sollte. Bei den passiven Füllstoffen handelte es sich um ein aminofunktionalisiertes Kieselgel und unporöse (dichte) Glaskügelchen. Das Kieselgel besaß Poren, die zu groß waren, um Gase effektiv zu trennen. Die Glaskügelchen konnten keine Gastrennung ermöglichen, da sie keine Poren besaßen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Einbettung von Füllstoffen oft zu Defekten in MMMs führt. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher die Einbettung zu optimieren. Weiterhin sollte der Gastransport in MMMs dieser Arbeit mit dem in einer unbeladenen Polysulfonmembran verglichen werden. Aufgrund des selektiveren Trennverhaltens der aktiven Füllstoffe im Vergleich zum Membranmaterial, sollte mit der Einbettung aktiver Füllstoffe die Trennleistung der MMMs mit steigender Füllstoffbeladung immer weiter verbessert werden.

Um die Eigenschaften der MMMs zu untersuchen, wurden diese mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), Gaspermeationsmessungen (GP) und Thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA-MS) charakterisiert.

Untersuchungen am REM konnten eine Verbesserung der Einbettung zeigen, wenn ein polymerer Haftvermittler verwendet wurde. Verglichen wurde die optimierte Einbettung mit der Einbettung ohne Haftvermittler und Ergebnissen aus der Literatur, in der die Verwendung verschiedener Silane als Haftvermittler beschrieben wurde. Trotz der verbesserten Einbettung konnte lediglich bei geringen Beladungen an Füllstoff (10 und 20 Ma-% bezogen auf das Membranmaterial) eine geringe Steigerung des idealen Trennfaktors in den MMMs gegenüber der unbeladenen Polysulfonmembranen beobachtet werden. Bei höheren Füllstoffbeladungen

(30, 40 und 50 Ma-%) war ein deutlicher Anstieg der Permeabilität bei stark sinkendem idealem Trennfaktor zu beobachten. Mit Hilfe von TGA-MS Messungen konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass der verwendete Zeolith SAPO-34 durch Wassermoleküle blockierte Porenöffnungen besaß. Das verhinderte den Gastransport im Füllstoff, wodurch die Trennleistung des Füllstoffes nicht ausgenutzt werden konnte. Die Füllstoffe ZIF-8 (chargenunabhängig) und aminofunktionalisiertes Kieselgel wiesen keine blockierten Poren auf. Dennoch zeigte sich in diesen MMMs keine Verbesserung der Gastrenn- oder Gastransporteigenschaften. MMMs mit dichten Glaskügelchen als Füllstoff zeigten dasselbe Gastrenn- und Gastransportverhalten, wie alle MMMs mit den zuvor genannten Füllstoffen. In dieser Arbeit konnte, trotz optimierter Einbettung anorganischer Füllstoffe, für MMMs keine Verbesserung der Gastrenn- oder Gastransporteigenschaften nachgewiesen werden. Vielmehr wurde ein Einfluss der Füllstoffmenge auf die Gastransporteigenschaften in MMMs festgestellt. Die Änderungen der MMMs gegenüber Polysulfon stammen von den Folgen der Einbettung von Füllstoffen in das Matrixpolymer. Durch die Einbettung werden die Eigenschaften des Matrixpolymers ändern, sodass auch der Gastransport beeinflusst wird. Des Weiteren wurde dokumentiert, dass in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung die entstehende Membranstruktur beeinflusst wird. Die Beeinflussung war dabei unabhängig von der Füllstoffart. Es wurde eine Korrelation zwischen Füllstoffmenge und veränderter Membranstruktur gefunden.

Abstract

The present work deals with the production and characterization of mixed matrix membranes (MMM) for gas separation. Various fillers were used to fabricate MMMs in combination with polysulfone as a membrane material. Three active and two passive fillers were used. Active fillers have pore openings that are able to separate gases depending on the size of the molecule. This results in a higher ideal selectivity for certain gas pairs as Polysulfone can reach. Due to the permanent channels formed by pores in the active fillers, there is also a faster gas transport (permeability) than in the membrane material polysulfone. The active fillers were the zeolite SAPO-34 and two batches of a zeolitic imidazolate framework (ZIF) ZIF-8. The two batches ZIF 8 differed in their specific surface area, which should include this influence especially in the investigations on gas transport. Passive fillers were an amino-functionalized silica and non-porous (dense) glass beads. Silica had pores that are too large to effectively separate gases. The glass beads could not enable gas separation because they did not have pores.

It is known from literature that embedding of fillers often leads to defects in MMMs. One of the aims of this work was therefore to optimize the embedding of fillers. Furthermore, the gas transport of MMMs was compared with that in a polysulfone membrane without fillers. Due to the more selective separation behavior of the active fillers compared to the membrane material, the embedding of active fillers should improve the separation performance of the MMMs with increasing filler loading.

In order to investigate the properties, MMMs were characterized using a scanning electron microscope (SEM), gas permeation measurements (GP) and thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS).

Investigations with SEM were able to show an improvement of embedding of fillers when a polymeric adhesion promoter was used. The optimized embedding was compared with the embedding without adhesion promoter and results from literature in which the use of various silanes as adhesion promoters was described. Despite the improved embedding, a slight increase in ideal selectivity in the MMMs compared to the polysulfone membranes without fillers could only be observed at low loadings of fillers (10 and 20 Ma-%, based on the membrane material). At higher filler loadings (30, 40 and 50 Ma-%), a clear increase in permeability was observed with a sharp decrease in the ideal selectivity. With the aid of TGA-MS measurements, it was possible to determine that the zeolite SAPO-34 had pore openings blocked by water molecules. This prevented the gas transport in the filler, so that the separating capacity of the filler could not be used. ZIF 8 (batch-independent) and amino-functionalized silica did not show any blocked pores. Nevertheless, there was no improvement in gas separation or gas transport

properties in MMMs. MMMs with dense glass beads as filler showed the same gas separation and gas transport behavior as all MMMs with the aforementioned fillers.

In this work, despite the optimized embedding of inorganic fillers for MMMs, no improvement in gas separation or gas transport properties could be demonstrated. Rather, an influence of the amount of filler on the gas transport properties in MMMs was found. The changes in MMMs compared to polysulfone stem from the consequences of embedding fillers in the matrix polymer. The embedding changes the properties of the matrix polymer, so that the gas transport is also influenced. The influence was independent of the type of filler. Furthermore, it was documented that depending on the filler load, the resulting membrane structure is influenced. A correlation between the amount of filler and the altered membrane structure was found.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Ausgangssituation und Problemstellung	2
1.2	Ziel und Methodik	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Membranen	5
2.2	Gastransport in Membranen	6
2.3	Gastrennung.....	12
2.3.1	Prinzipien der Gastrennung mit Membranen	12
2.3.2	Trennfaktor vs. Selektivität	15
2.4	Membranbildung	16
2.5	Membranstrukturen	18
2.6	Membranmaterialien.....	21
2.6.1	Polymermembranen	21
2.6.2	Anorganische Membranen	23
2.6.3	Kompositmembranen	24
2.7	Mixed-Matrix-Membranen.....	25
3	Ergebnisse und Diskussion	35
3.1	Untersuchungen am Matrixpolymer PSU.....	35
3.1.1	Wahl der Membranstruktur	36
3.1.2	Charakterisierung des Matrixpolymers	38
3.2	Verwendete Füllstoffe	41
3.3	MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff.....	46
3.3.1	Voruntersuchungen zur Einbettung von SAPO-34 in die Polymermatrix	46
3.3.2	Optimierung der Einbettung von SAPO-34 in die Polymermatrix	48
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit SAPO-34 ...	52
3.3.4	Gaspermeationsmessungen an MMMs mit SAPO-34	54
3.3.5	TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit SAPO-34	61
3.3.6	Schlussfolgerungen zu MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff	62
3.4	MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff	63
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit ZIF-8.....	63
3.4.2	Gaspermeationsmessungen an MMMs mit ZIF-8.....	65
3.4.3	TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit ZIF-8	72

3.4.4	Schlussfolgerungen zu MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff	73
3.5	MMMs mit Basolite Z1200 als Füllstoff	74
3.5.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit Z1200	75
3.5.2	Gaspermeationsmessungen an MMMs mit Z1200	77
3.5.3	TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit Z1200	81
3.5.4	Schlussfolgerungen zu MMMs mit Z1200	82
3.6	MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel	83
3.6.1	Voruntersuchungen an aminofunktionalisiertem Kieselgel	84
3.6.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel	84
3.6.3	Gaspermeationsmessungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel	87
3.6.4	TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel	92
3.6.5	Schlussfolgerungen zu MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel	94
3.7	MMMs mit dichten Glaskügelchen als Füllstoff	95
3.7.1	Voruntersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen	95
3.7.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen	98
3.7.3	Gaspermeationsmessungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen	101
3.7.4	TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen	106
3.7.5	Schlussfolgerungen zu MMMs mit dichten Glaskügelchen	107
4	Zusammenfassung	108
5	Ausblick	110
6	Anhang – Experimentalteil	I
6.1	Chemikalienliste	I
6.2	Verwendete Polymere und Lösungsmittel	II
6.3	Verwendete Füllstoffe	II
6.3.1	ZIF-8-Synthese	II
6.3.2	Silanisierung der Zeolithe	III
6.3.3	Oberflächenmodifizierung mittels Pluronic L-35	III
6.4	Herstellung der Gießlösung	III
6.5	Membranherstellung	IV
6.6	Gaspermeation – Die Timelag-Methode	IV
6.6.1	Ablauf einer Timelag-Messung	IV
6.6.2	Beschreibung der verwendeten Messroutine	VII
6.6.3	Messunsicherheit der Timelag-Messungen	VIII
6.7	Rasterelektronenmikroskopie	IX

6.8	Messungen zur Stickstoffadsorption	IX
6.9	Röntgenbeugung	XII
6.10	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie	XIII
6.11	Partikelgrößenverteilung	XIII
7	Anhang – Graphen	XIV
8	Literatur.....	XXVII

Verwendete Symbole und Abkürzungen

$\alpha_{i,j}$	-	idealer Trennfaktor zweier Gase i und j
BET	-	Stickstoffadsorptions-Isotherme nach Brunauer, Emmett und Teller
DMAc	-	Dimethylacetamid
DSC	-	dynamische Differenzkalorimetrie
EIPS	-	verdampfungsinduzierte Phasenseparation
FAU	-	Faujasit
LTA	-	Linde Typ A
Ma-%	-	Massenanteil in Prozent
MMM	-	Mixed-Matrix-Membran
MOF	-	Metal-Organic-Framework
MS	-	Massenspektrometer
NIPS	-	nichtlösungsmittelinduzierte Phasenseparation
PDMS	-	Polydimethylsiloxan
PSU	-	Polysulfon
REM	-	Rasterelektronenmikroskop
SAPO-34	-	Silicoaluminophosphat-34
STP	-	Standardbedingungen nach IUPAC (0 °C, 1000 mbar)
T_g	-	Glasübergangstemperatur
TGA-MS	-	thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie
THF	-	Tetrahydrofuran
TIPS	-	temperaturinduzierte Phasenseparation
VIPS	-	dampfinduzierte Phasenseparation
XRD	-	Röntgenbeugung
Z1200	-	kommerzieller ZIF-8 der BASF SE
ZIF	-	Zeolitic Imidazolate Framework
ZIF-8	-	Zeolitic Imidazolate Framework-8

1 Einleitung

Aktuell findet global ein Umdenken in Gesellschaft und Industrie bezüglich der Schonung und Erhaltung der Natur statt. Immer häufiger wird eine Kreislaufwirtschaft adressiert, der zufolge Abfälle als Edukte für andere Prozesse dienen sollen. Um einer solchen Kreislaufwirtschaft gerecht zu werden, ist oft eine Aufarbeitung von Abfallströmen nötig. Das heißt, Edukte müssen für nachfolgende Prozesse eine entsprechende Reinheit aufweisen. Abfallströme können mithilfe von Membranen gezielt aufgearbeitet werden und bleiben so Teil der Wertschöpfungskette.

Vor allem in der Fluidtrennung etablieren sich Membranverfahren immer stärker. In der Biogastrennung und der Wasseraufbereitung sowie für die Bereitstellung von Trinkwasser auf Schiffen werden bereits Membranen und entsprechende Verfahren verwendet [1–3]. Bei der Gewinnung von 1-Butanol und Ethanol aus der ABE-Fermentation (ABE: Aceton, Butanol, Ethanol) wird auf einen Membranprozess zurückgegriffen, um energieeffizient eine Trennung der anfallenden organischen Lösungsmittel zu bewerkstelligen [4]. Es ist auch möglich, mit Membranen Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) zu trennen (Luftzerlegung) und somit die energieintensive kryogene Destillation abzulösen oder zu ergänzen. Die Heliumgewinnung aus Erdgas (Abtrennung von Helium aus überwiegend Methan (CH_4) und N_2) sowie die Abtrennung von organischen Dämpfen aus Luft werden bereits mit Membranen umgesetzt [5–7]. Eine Abtrennung von Wasserstoff aus Abgasen rückt durch die Wasserstoffstrategie in Europa ebenfalls in den Fokus der Gastrennung mit Membranen [7].

Speziell Abgase enthalten oft wertvolle Komponenten, die mit Membranen zurückgewonnen werden können, um diese in den eigentlichen Prozess zurückzuführen oder als Edukte für andere Prozesse bereitzustellen. Ein Beispiel hierfür ist ein Stahlwerk, das in großen Mengen kontinuierlich Abgas produziert. Aus dem Abgas kann beispielsweise das Kohlenstoffdioxid (CO_2) abgetrennt werden, um die Umwelt zu schonen, oder es kann Wasserstoff aus dem Abgas gewonnen werden. Beide Gase dienen in anderen chemischen Prozessen als Rohstoffe und müssen durch ihre Rückgewinnung nicht gesondert hergestellt werden. Auch der wachsende Biogassektor ist bezüglich Membrananwendungen zu nennen. In einem Biogasreaktor werden Gase erzeugt, die bis zu 95 % aus CH_4 und CO_2 bestehen. Soll das CH_4 in Blockheizkraftwerken verwendet werden, um Energie zu erzeugen oder in das bestehende Erdgasnetz eingespeist zu werden, muss es zunächst von CO_2 und anderen Spurengasen abgetrennt werden. Bisherige Verfahren wie die Druckwasserwäsche, die physikalische oder die chemische Wäsche

verursachen einen hohen regulatorischen Aufwand und hohe Energiekosten, um CH₄ der erforderlichen Reinheit (mind. 98 %) in das Erdgasnetz einzuspeisen [1]. Eine Gastrennung mit Membranen stellt hier eine anlagentechnisch einfachere und zugleich ökologischere Variante dar, da auf Chemikalien zur Aufreinigung verzichtet werden kann [8–10]. Zur Ressourcengewinnung und um die Umweltbelastung zu senken, ist es demzufolge erforderlich, Stoffgemische möglichst effektiv zu trennen. Membranverfahren stellen hierfür eine vielversprechende Option dar.

1.1 Ausgangssituation und Problemstellung

Die Gastrennung mit Membranverfahren findet aktuell bereits Anwendung. Für die Entwicklung von Membranen mit gezielt angepassten Eigenschaften existiert allerdings noch großes Potenzial. Membranen müssen für eine effiziente Trennung hohe Selektivitäten bei gleichzeitig hohen Permeabilitäten aufweisen. Gegenüber keramischen Membranen zeigen Polymere Membranen aufgrund eines anderen Trennmechanismus häufig eine geringere Selektivität und Permeabilität (vgl. Kap. 2.3.1). Durch den geringen Aufwand bei der Herstellung und den damit verbundenen geringen Kosten finden Polymere Membranen dennoch oftmals Verwendung. Überdies besteht die Möglichkeit, über Modifizierungen oder die Entwicklung neuer Polymermaterialien an die Trennaufgabe angepasste Membranen zu fertigen. Dadurch wird bereits eine ausreichende Stofftrennung in Bezug auf die Reinheit der Produkte und die Geschwindigkeit der Trennung ermöglicht.

Großes Potenzial bei der schnellen sowie selektiven Stofftrennung bieten keramische Membranen. Aufgrund der Möglichkeit zur größenselektiven Trennung von Molekülen erreichen diese Membranen sehr hohe Selektivitäten, die über die Möglichkeiten von Polymere Membranen hinausreichen. Der Transportmechanismus in keramischen Membranen sorgt zusätzlich für einen schnellen Gastransport durch die Membran. Bei größeren Flächen entstehen bei der Herstellung meist defektbehaftete keramische Membranen. Dem kann durch Optimierung der Herstellungsparameter entgegengewirkt werden, jedoch sind die anfallenden Kosten für keramische Membranen im Vergleich mit Polymere Membranen sehr hoch. Daher finden keramische Membranen eher dort Anwendung, wo aufgrund der thermischen oder chemischen Bedingungen des Trennprozesses Polymere Membranen nicht stabil genug sind.

Um speziell für die Gastrennung Materialien zu entwickeln, die eine hohe Selektivität bei hoher Permeabilität aufweisen und dennoch schnell, kostengünstig und einfach produziert werden können, wurden Mixed-Matrix-Membranen (MMMs) entwickelt. In ihnen sollen die

Eigenschaften der polymeren und der keramischen Werkstoffe vereint werden. Die Idee hinter MMMs ist es, eine Polymermembran mit porösen Füllstoffen zu additivieren. Häufig handelt es sich dabei um keramische Füllstoffe. Dabei sollen die porösen Füllstoffe als Trennmateriale fungieren, was die Selektivität und die Permeabilität steigern soll. Die porösen Füllstoffe werden auch als aktive Füllstoffe bezeichnet. Das Matrixpolymer dient als kostengünstiger Träger für den aktiven Füllstoff und trägt nur bedingt zur Gastrennung bei.

Da die Einbettung von Füllstoffen in ein Polymer gewisse Schwierigkeiten bereitet, wird an MMMs bereits seit den 1980er Jahren intensiv geforscht (vgl. Kap. 2.7). Hauptsächlich geht es in dieser Forschung darum, entstehende Defekte, die durch die Kombination der Materialien bedingt sind, zu reduzieren oder gänzlich zu vermeiden. Defekte in den MMMs sorgen dafür, dass die Trennleistung unter die einer unbeladenen Polymermembran sinkt. Eine Verbesserung der Einbettung der aktiven Füllstoffe in das Matrixpolymer ist daher unabdingbar. Somit ist die größte Herausforderung in der Forschung an MMMs, die Interaktion zwischen Füllstoff und Polymer zu verbessern, um so Defekte zu vermeiden [11, 12].

1.2 Ziel und Methodik

Das Ausgangsziel dieser Arbeit war es, die Einbettung aktiver Füllstoffe in das Matrixpolymer zu verbessern. Dazu wurde im Vergleich zu bisherigen Ansätzen eine neuartige Herangehensweise gewählt [11, 13–16]. Das verwendete System beinhaltete Polysulfon (PSU) als Matrixpolymer. Dieses Polymer ist ein etabliertes Material für die Gastrennung, dessen Gastrenneigenschaften bereits gut erforscht sind. Als Füllstoffe wurden ein Zeolith (SAPO-34) und ein Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) gewählt. Die kritische Einordnung der in der Literatur gezeigten Daten und Interpretationen führte zur Fragestellung dieser Arbeit:

Ist es möglich, die Einbettung von Füllstoffen in ein Matrixpolymer zu verbessern?

Dazu fand in der Versuchsreihe mit SAPO-34 als Füllstoff ein Vergleich mit dem unmodifizierten SAPO-34 statt. Aus den Ergebnissen der ersten Versuchsreihen und der differenzierten Interpretation der Daten in der Literatur erwuchs im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Fragestellung:

Welchen Einfluss haben aktive Füllstoffe auf die Trennleistung einer MMM?

Für die Klärung dieser Frage wurden zusätzlich ein mesoporöser und ein unporöser Füllstoff verwendet. Beide Füllstoffarten können keine Gastrennung ermöglichen. Jedoch sollte der mesoporöse Füllstoff nach den gängigen Theorien zum Gastransport in den MMMs beitragen. Es besteht ebenso die Möglichkeit, dass Füllstoffe lediglich einen Einfluss auf das Matrixpolymer ausüben, wodurch sich die Trennleistung der MMM im Vergleich zur unbeladenen Membran ändert. Damit wird auch ein Erklärungsansatz gesucht, um verbesserte Eigenschaften in MMMs zu finden, die mit unporösen bzw. 1-D- und 2-D-Materialien beladen wurden [14, 17–19]. Es wurden MMMs aus PSU und verschiedenen Arten von Füllstoffen untersucht, um diese Fragen zu klären. Dabei wurden die Ergebnisse mit unbeladenen Polymermembranen verglichen. Die folgenden Methoden fanden zur Charakterisierung der Membranen Verwendung: Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden herangezogen, um die Qualität der Einbettung zu untersuchen; Gaspermeationsmessungen sollten Aufschluss über den Stofftransport in den hergestellten MMMs geben; anhand der Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten von CO₂ und CH₄ wurde der Gastransport in der unbeladenen Polymermembran und den MMMs untersucht und TGA-MS-Untersuchungen sollten zeigen, ob die aktiven Füllstoffe für Gasmoleküle während der Gaspermeationsmessungen zugänglich waren. Hierzu wurden die Füllstoffe selbst und die zuvor in der Gaspermeation verwendeten Proben der MMMs mittels TGA-MS untersucht. Messungen mittels Stickstoffadsorption sollten zeigen, welche spezifischen Oberflächen die Materialien aufwiesen, um sicherzustellen, dass ein Stofftransport durch die aktiven Füllstoffe stattfinden kann. Da auch selbst synthetisierte Proben als Füllstoff Verwendung fanden, wurden diese zusätzlich mittels Röntgenbeugung untersucht. Diese Methode kann Aufschluss über die Kristallstruktur des Materials geben und anhand markanter Röntgenreflexe eine Typisierung des Materials ermöglichen. Der Experimentalteil findet sich im Anhang dieser Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden grundlegende Begrifflichkeiten für diese Arbeit knapp erläutert. Außerdem werden Prinzipien des Gastransports und der Gastrennung mit Membranen sowie Membranmaterialien und -strukturen dargelegt. Dieser Abschnitt schließt mit einer Literaturübersicht zu MMMs.

2.1 Membranen

Als Membranen (lat. *membrana*: dünnes Häutchen) werden semipermeable (lat. *semi*: halb, teilweise und *permeare*: durchgehen, durchwandern, passieren) Barrieren zwischen zwei Phasen bezeichnet. Sie sind für mindestens eine Komponente in einem Komponentengemisch einer Phase durchlässig [20]. In Abb. 1 ist eine unvollständige Übersicht zur Klassifizierung von Membranen gegeben:

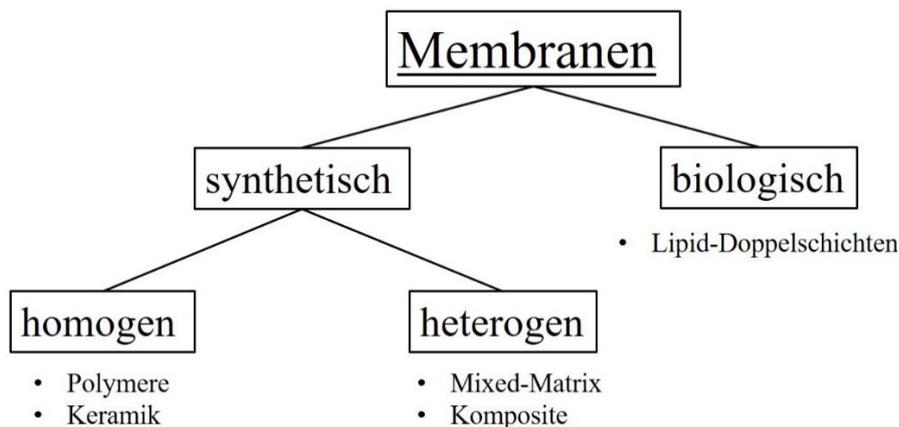


Abb. 1: Klassifizierung von Membranen nach Herkunft und Material. Bearbeitet nach [21].

Die dargestellten Zweige zeigen die für diese Arbeit relevanten Materialien und Kombinationen. Es wurden auch die biologischen Membranen in dieser Abbildung aufgenommen, da sie als eine Art Benchmark für synthetische Membranen gelten. Als Beispiel können die Lipid-Doppelschichten genannt werden, die auch im menschlichen Körper zu finden sind [21]. In der Literatur finden sich ebenfalls Klassifizierungen nach Anwendung, Membranverfahren oder Struktur der Membranen. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Klassifizierung von Membranen spiegeln die Komplexität des Themas wider. In dieser Arbeit werden sowohl homogene als auch heterogene synthetische Membranen untersucht. Dabei geht es um Polymer- und Mixed-Matrix-Membranen.

Ein weiteres wesentliches Unterscheidungskriterium bei einer Membran ist die Tatsache, ob sie porös oder unporös (dicht) vorliegt. Poröse Polymermembranen sind per Definition solche mit permanenten Poren ab einer Porengröße von etwa 1 nm [22]. Bei Keramikmembranen sind bereits unter 1 nm permanente Poren zu finden (beispielsweise Zeolith 3A-LTA mit einer Porenöffnung von lediglich 0,38 nm [23]). Dies liegt daran, dass Zeolithe eine 3-D-Struktur mit permanenten Poren und Kanälen ausbilden. Bei Polymeren sind Poren dieser Größenordnung aufgrund der Beweglichkeit der Polymerketten nicht permanent. Aus den verschiedenen Porengrößen ergeben sich verschiedene Transportmechanismen für Gase in porösen Membranen. Unporöse Polymermembranen besitzen hingegen keine permanenten Poren unter 1 nm, sodass keine Kanäle gebildet werden [22]. Der Transportmechanismus in unporösen Membranen unterscheidet sich demnach grundsätzlich von dem in porösen Membranen. Beide Membrantypen, porös oder unporös, kommen in homogenen und in heterogenen synthetischen Membranen vor.

2.2 Gastransport in Membranen

Um den Gastransport in Membranen hinreichend zu beschreiben, muss zunächst zwischen porösen und unporösen Membranen unterschieden werden. Bei porösen Membranen kommt es zu verschiedenen Arten der Porendiffusion. Welche Arten der Porendiffusion stattfinden, hängt u. a. von der Porengröße und der Oberflächenchemie des Materials ab [24]. Ist die mittlere freie Weglänge eines Moleküls oder Atoms größer als der Porendurchmesser, tritt viskoser Fluss in der Pore auf, der nicht in der Lage ist, eine Gastrennung zu bewältigen. Bei kleineren Poren unter 20 nm Durchmesser, in denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle oder Atome geringer ist als der Porendurchmesser, tritt Knudsen-Diffusion auf. Diffundierende Teilchen stoßen dabei häufiger mit der Porenwand als mit anderen diffundierenden Teilchen zusammen. Dieser Transportmechanismus ist zusätzlich druck- sowie temperaturabhängig und kann Gase aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekulargewichte trennen [24, 25].

Bei Porengrößen unter 10 nm kommt es neben der Knudsen-Diffusion auch zur Oberflächendiffusion, wenn Gase leicht kondensierbar sind. Bei der Oberflächendiffusion adsorbieren diffundierende Moleküle oder Atome an der Oberfläche der Pore. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche bei Poren unter 10 nm befinden sich die meisten Moleküle bzw. Atome im adsorbierten Zustand innerhalb der Pore, was dazu führt, dass die Oberflächendiffusion signifikant zum Stofftransport beiträgt [22].

Sind sehr kleine Poren in der Größenordnung von Molekülen ($< 2 \text{ nm}$) vorhanden, tritt vorrangig die konfigurale Diffusion auf [24]. Hier ist umgangssprachlich auch von einem Molsieb die Rede, da Atome oder Moleküle nur dann diffundieren können, wenn sie in die Poren des Materials passen.

Meist kann für den Stofftransport eine Kombination aus mehreren dieser Transportmechanismen gefunden werden, da schwer kondensierbare Gase eher zur konfigurale Diffusion neigen, während leicht kondensierbare Gase eher zur Oberflächendiffusion neigen [22].

Der Transportmechanismus in dichten Membranen unterscheidet sich grundlegend vom Transport in Poren. Er läuft in drei Schritten ab und setzt stationäre Bedingungen voraus [25]. Im ersten Schritt adsorbieren Moleküle oder Atome an der Oberfläche der Membran und lösen sich im Membranmaterial. Ähnlich wie Kohlensäure in Wasser liegen absorbierte Moleküle oder Atome im Membranpolymer gelöst vor. Die Adsorption an die Membranoberfläche und die Absorption der Gase durch das Membranpolymer wird unter dem Begriff Sorption zusammengefasst. Membranen, die sich bei der Verwendung über der Glasübergangstemperatur T_g befinden (gummiartige Membranen), zeigen ein Sorptionsverhalten, das der Henry'schen Sorption folgt. Das bedeutet, dass die Konzentration des im Membranpolymer gelösten Gases linear mit dem angelegten Druck steigt. Bei Membranen, die sich bei der Verwendung unter T_g befinden (glasartige Membranen), ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Die Sorption von Gasen in glasartigen Membranen lässt sich mit der Dual-Mode-Sorption-Theorie beschreiben [26]. Diese Theorie kombiniert die Henry'sche und die Langmuir'sche Sorption. Bei geringen Drücken zeigt sich ein Verhalten, das durch die Henry'sche Sorption beschrieben werden kann. Mit steigendem Druck lässt sich das Verhalten besser mit der Langmuir'schen Sorption beschreiben [27–31]. Bei der Langmuir'schen Sorption nähert sich die im Polymer gelöste Gaskonzentration mit steigendem Druck asymptotisch einer maximalen Konzentration an. Abb. 2 zeigt beispielhaft den Verlauf der unterschiedlichen Sorptionsisothermen.

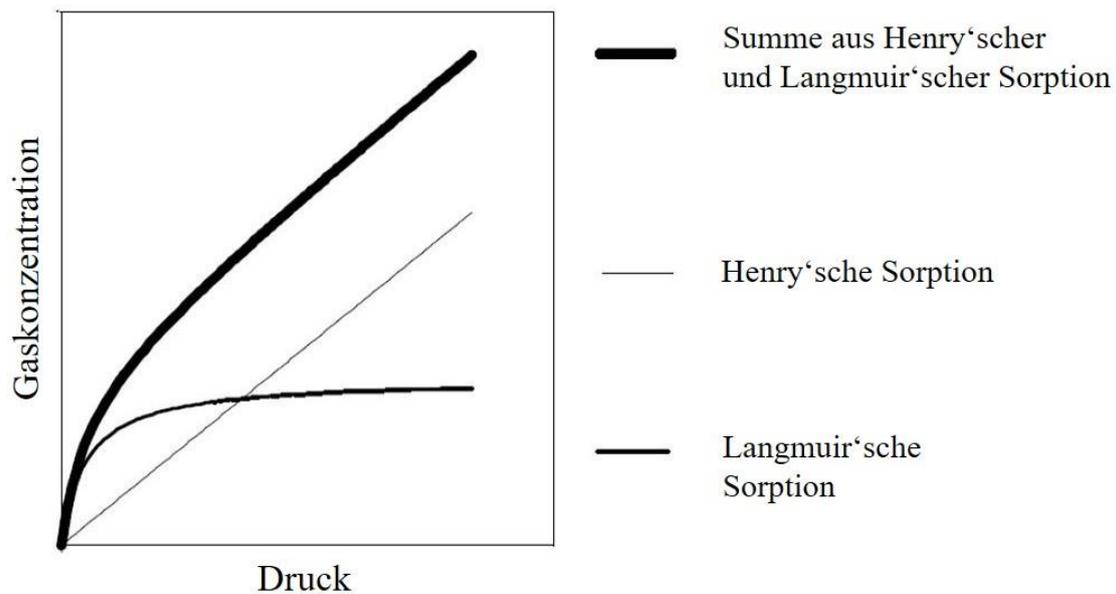


Abb. 2: Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen nach Henry, Langmuir und der Dual-Mode-Sorption-Theorie. Bearbeitet nach [22].

Die Summe aus Henry'scher und Langmuir'scher Sorption beschreibt am besten die im glasartigen Polymer gelöste Konzentration eines Gases [26, 32]. Allgemein steht die Löslichkeit eines Gases in einem Polymer im Zusammenhang mit dessen Kondensierbarkeit. Leichter kondensierbare Gase lösen sich besser in einem Polymer. Ein Maß für die Kondensierbarkeit ist die kritische Temperatur eines Gases. Daher kann anhand der kritischen Temperatur von Gasen deren Löslichkeit in einer Polymermembran abgeschätzt werden. Je niedriger die kritische Temperatur eines Gases ist, desto schlechter ist dieses in einer Polymermembran löslich [25].

Nach der Sorption der Atome oder Moleküle kann es im zweiten Schritt zur Diffusion der Teilchen durch die Polymermembran kommen, beschreibbar durch das 1. Fick'sche Gesetz [33, 34]:

$$J = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

J bezeichnet den Fluss durch die Membran, D_i steht für den Diffusionskoeffizienten des gelösten Gases und $\frac{dc_i}{dx}$ beschreibt die ortsabhängige Konzentration einer Spezies i in der Membran. In einer dichten Membran ist die Diffusion die Summe einzelner Diffusionsschritte. Diese Diffusionsschritte werden ausgelöst durch Platzwechselfvorgänge im Polymer [35]. Ein makroskopisch dichtes Polymer füllt nicht den kompletten Raum aus. Es gibt Freiräume zwischen den Polymerketten, die in Summe als freies Volumen eines Polymers bezeichnet werden [36–38]. Diese Freiräume können Atome oder Moleküle aufnehmen [39]. Das freie

Volumen entsteht in Polymeren aufgrund der Bindungswinkel der Polymerketten sowie sterischer Hinderungen der Kettensegmente. Es ist unter gleichen Bedingungen in amorphen Polymeren signifikant größer als in kristallinen Polymeren. In kristallinen Polymeren sind die Polymerketten dichter gepackt als in amorphen Polymeren. Dadurch ist das freie Volumen in kristallinen Polymeren geringer als in amorphen Polymeren [36, 40].

Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt kommt es zur thermisch induzierten Bewegung der Polymerketten, sodass fluktuierend Freiräume entstehen. Ist ein Freiraum in der Größenordnung eines Moleküls oder Atoms entstanden, können die Teilchen entsprechend der Kettenbewegung einen Sprung bzw. einen Diffusionsschritt ausführen. Die Größe eines entstehenden Freiraums hängt von der Kettenbeweglichkeit des Polymers ab. Die Möglichkeit für einen diffusiven Schritt steigt mit zunehmendem freien Volumen [32, 33, 41–43]. Abb. 3 veranschaulicht anhand einer Simulation die Diffusion von CO₂ in dem Polyimid 6FDA-4DPA [44].

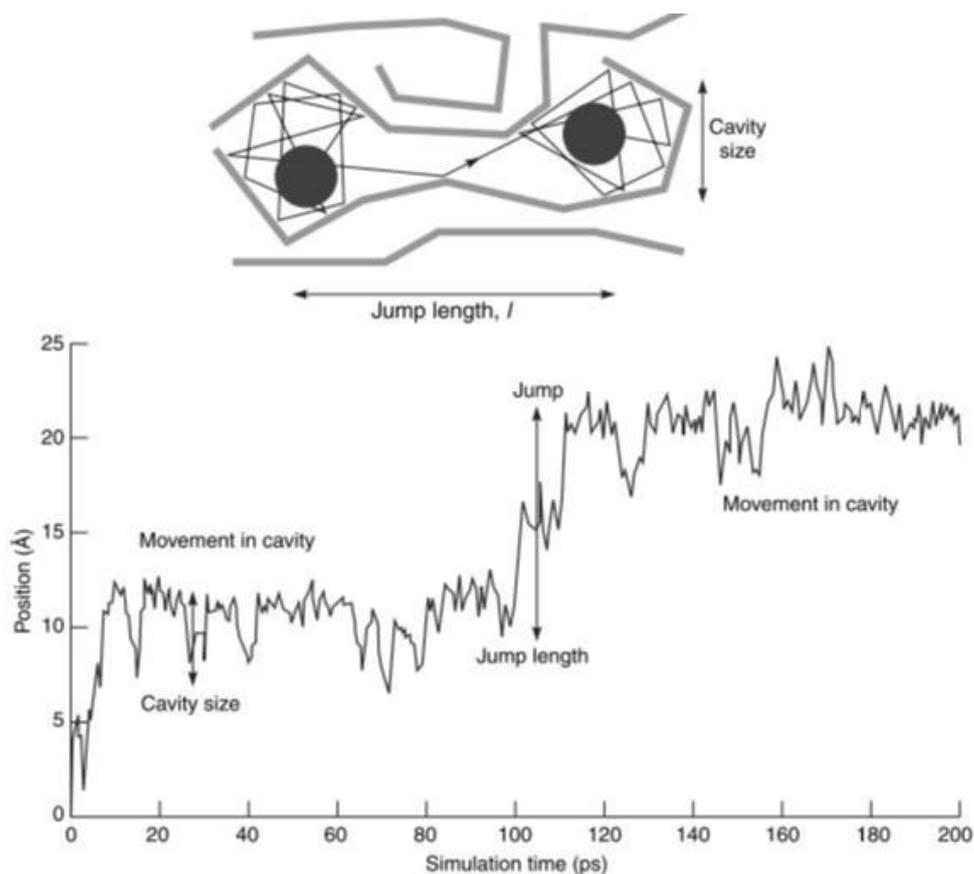


Abb. 3: Simulation eines diffusiven Schrittes eines Kohlenstoffdioxidmoleküls (Jump) in einem Polyimid. Zusätzlich dargestellt ist die Bewegung des Moleküls im Polymer (Movement in cavity). Entnommen aus [44].

Im oberen Teil der Abbildung ist schematisch dargestellt, wie sich CO₂ zwischen den Polymerketten bewegt. Zunächst kommt es nur zu einer Bewegung in einem bestimmten

Volumenelement (im Bild *Cavity* genannt). Durch die Bewegung der Polymerketten entsteht eine Art Kanal. Dadurch kann das CO₂-Molekül einen diffusiven Schritt in das nächste Volumenelement (*Cavity*) ausführen. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Position des Teilchens im Polymer (*Position*) in Abhängigkeit der simulierten Zeit (*Simulation time*). Während des diffusiven Schrittes des CO₂-Moleküls durch den gebildeten Kanal ist eine größere Positionsänderung (*Jump*) zu erkennen.

Je mehr Platzwechsel in einem Volumenelement des Polymers pro Zeiteinheit stattfinden, desto schneller können Atome oder Moleküle durch das Polymer diffundieren. Damit ist die Diffusionsrate von der Temperatur, dem freien Volumen, dem Zustand des Polymers (glasartig oder gummiartig) und der diffundierenden Spezies abhängig. Allgemein gilt, dass bei gleicher Temperatur in gummiartigen Polymeren der Diffusionskoeffizient für ein Gas um Größenordnungen höher ist als in glasartigen Polymeren, da die Kettensegmente in gummiartigen Polymeren beweglicher sind (vgl. Abb. 4) [45].

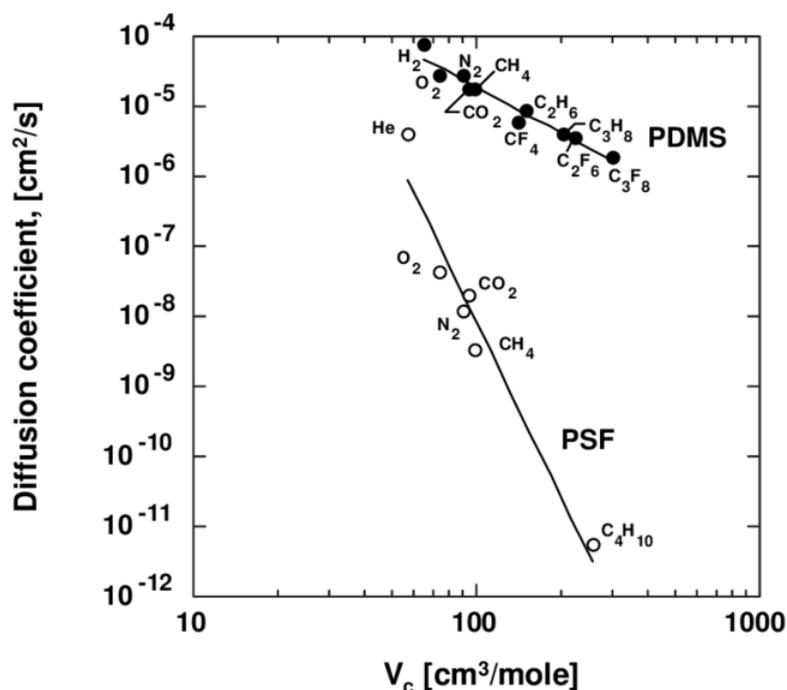


Abb. 4: Diffusionskoeffizienten (als Diffusion coefficients bezeichnet) verschiedener Moleküle in Polydimethylsiloxan (PDMS; gummiartiges Polymer) und PSU (hier als PSF abgekürzt; glasartiges Polymer). Deutlich erkennbar ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom molaren Volumen (V_c) der Moleküle. Das molare Volumen beschreibt, wieviel Volumen von einem Mol eines Stoffes eingenommen wird. Entnommen aus [46].

Nach der Diffusion durch die Membran erfolgt im dritten Schritt die Desorption der Gase von der Membranoberfläche auf der Permeatseite. Abb. 5 veranschaulicht schematisch den Unterschied des Gastransportes in porösen und dichten Membranen.

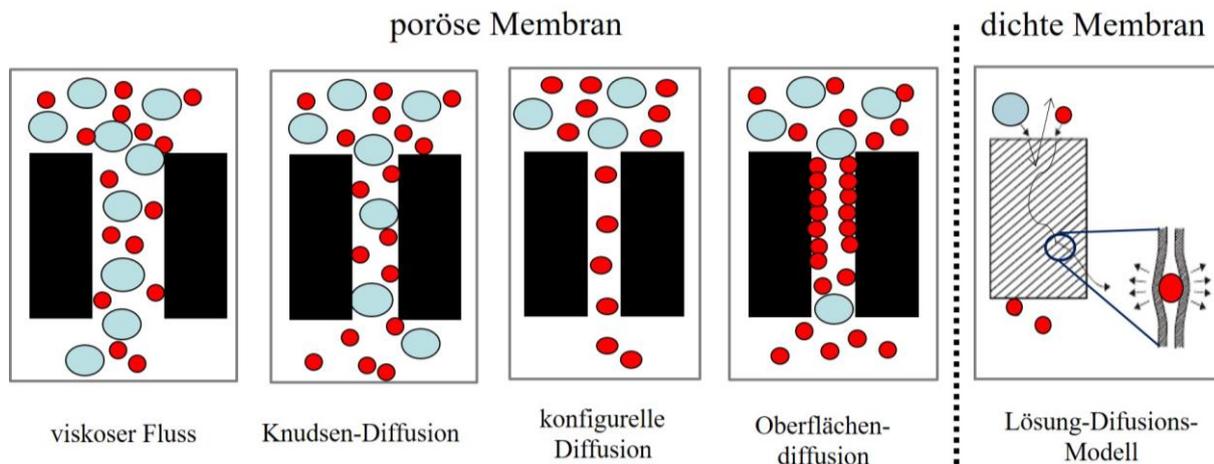


Abb. 5: Veranschaulichung der unterschiedlichen Transportmechanismen von Gasen in porösen und dichten Membranen. Die Sorption ist anhand verschiedener Beispiele für Membranen dargestellt. Der Gastransport verläuft von oben nach unten. Am unteren Rand der Kästen ist die Desorption der Gase abgebildet. Bearbeitet nach [47].

Beide Vorgänge, Sorption (synonym verwendet: Lösung) und Diffusion, sind für den Gastransport in dichten Membranen von entscheidendem Belang. Bereits 1866 hat Thomas Graham diese Vorgänge im noch heute gültigen Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben [48]. Demnach muss sich ein Gas in der Membran lösen, um anschließend durch diese hindurch zu diffundieren. Zusammengefasst werden beide Vorgänge als Permeation von Atomen oder Molekülen durch eine Membran. Aus dem gegebenen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Diffusion in einer Membran ergibt sich:

$$\text{Permeabilität (P)} = \text{Löslichkeit (S)} \cdot \text{Diffusion (D)} \quad (2)$$

Ist die Schichtdicke der Membran bekannt, kann die Permeabilität berechnet werden. Die Schichtdicke ergibt sich in Gleichung (2) erst durch die Kombination von Löslichkeit und Diffusion. Jede Größe für sich beinhaltet nicht die Schichtdicke. Da die Permeabilität somit schichtdickenunabhängig ist, wird ein Materialkennwert erhalten. Die übliche Einheit der Permeabilität ist das Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (3)$$

Ist die Schichtdicke der Membran nicht bekannt, lässt sich die Permeanz berechnen. Diese Größe ist schichtdickenabhängig und gibt somit einen Membrankennwert wieder. Die übliche Einheit der Permeanz ist GPU (vom Engl. *gas permeation unit*).

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (4)$$

Diese Einheit findet sich ebenfalls häufig in der Literatur [49][5].

Um die ungerichtete Bewegung der Gase in einer Membran zu verhindern, wird in Membranprozessen eine Triebkraft angelegt. Ohne Triebkraft ist die Bewegung der Moleküle bzw. Atome in einer Membran rein durch die Brown'sche Molekularbewegung charakterisiert [21, 50–53]. Die Triebkraft zur Permeation von Teilchen durch eine Membran stellt stets ein Gradient im chemischen Potenzial dar. Meist wird dieser Gradient in einer Membran durch einen Druckunterschied hervorgerufen [54]. Abhängig von der Trennaufgabe können ebenfalls die Temperatur und/oder die Konzentration einer Spezies zum Gradienten des chemischen Potenzials beitragen [51].

Da die angelegte Triebkraft in einem Membranverfahren auf alle Komponenten einer Mischung gleichermaßen wirkt, ist die Permeabilität eines Gases abhängig vom verwendeten Polymer [55]. Das Polymer gibt das freie Volumen, die Beweglichkeit der Polymerketten (korreliert mit T_g des Polymers) und die Wechselwirkung mit permeierenden Teilchen vor. Wechselwirkung bedeutet, dass z. B. Aminogruppen im Polymer den Gastransport von CO_2 verbessern können. Durch die Bildung eines Carbamatkomplexes der Aminogruppen mit CO_2 entsteht ein bevorzugter Gastransport für CO_2 gegenüber anderen Gasen. Dieser Effekt wird als *Facilitated Transport* bezeichnet [56]. Das als Membran verwendete Polymer ermöglicht die Gastrennung.

2.3 Gastrennung

2.3.1 Prinzipien der Gastrennung mit Membranen

Bereits 1829 erkannte Thomas Graham in einem Versuch mit einer Schweinsblase, dass Gase durch dünne Schichten hindurchtreten können [57]. Er fand außerdem heraus, dass verschiedene Gase unterschiedlich schnell durch dünne Schichten dringen können, wodurch eine Gastrennung möglich ist. Zwei Jahre später machte Mitchell die gleiche Entdeckung mit Ballons aus Kautschuk. Zudem erkannte er, dass Gase, die sich gut in Flüssigkeiten lösen bzw. durch Druck leicht zu verflüssigen sind, am schnellsten durch die Ballons permeierten [58]. 1850 versuchte Graham diese Erscheinung damit zu erklären, dass sich die Gase in den

Membranen aufgrund einer ‚Art chemischer Verwandtschaft‘ lösen wie ein Feststoff in seinem Lösungsmittel. Weiterhin vertrat Graham die Ansicht, dass Gase, die sich nicht in der Membran lösen, auch nicht durch diese diffundieren können. Damit würden Membranen für nicht lösliche Gase eine Barriere darstellen. Diese und weitere Arbeiten von Graham führten 1866 zum Erstellen des Lösungs-Diffusions-Modells in Membranen. Zudem führte Graham den Begriff Permeation ein, nachdem er ebenfalls erkannt hatte, dass auch die Molekülgröße einen Einfluss auf die Permeabilität eines Gases in einer Membran hat [48]. 1876 fasste Sigmund von Wroblewski diese Arbeiten in seiner Habilitation zusammen. Er erkannte zudem die Abhängigkeit der Permeabilität von der Membrandicke und nannte die Möglichkeit der Luftzerlegung mit Membranen [59]. Aus diesem Vorwissen und den Ausführungen in Kapitel 2.2 lassen sich die Prinzipien der Gastrennung mit Membranen ableiten.

Die Molekülgröße und die kritische Temperatur (Maß für die Löslichkeit) eines Gases entscheiden über die Permeabilität im jeweiligen Membranmaterial. Hinzu kommt die Abhängigkeit der Permeabilität vom Zustand des verwendeten Membranpolymers (vgl. Abb. 6) [60].

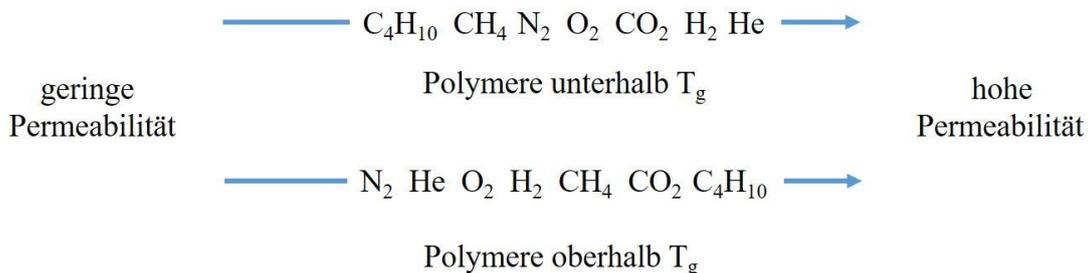


Abb. 6: Darstellung des Permeationsverhaltens unterschiedlicher Gase in Abhängigkeit des Zustandes des Polymers (unterhalb T_g = glasartig; oberhalb T_g = gummiartig). Bearbeitet nach [56].

Für die Gastrennung mit dichten Polymermembranen müssen grundlegend zwei Fälle unterschieden werden: die Gastrennung mit einem gummiartigen Polymer und die Gastrennung mit einem glasartigen Polymer. Da gummiartige Polymere eine hohe Kettenbeweglichkeit vorweisen, sind die Diffusionskoeffizienten für alle diffundierenden Gase im Vergleich zu glasartigen Polymeren hoch. Somit findet eine Gastrennung hauptsächlich über die Löslichkeit der Gase statt. Wie bereits erwähnt wurde, stellen Membranen für nicht lösliche Gase eine Barriere dar.

Die Trennleistung von glasartigen Membranen ist hauptsächlich auf die Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen Gase im Polymer zurückzuführen [61]. Die Löslichkeit der Gase muss, wie in gummiartigen Polymeren, gegeben sein, ist für die Trennleistung der glasartigen Membranen allerdings sekundär [6, 42, 62]. Je nach

Trennaufgabe und Zusammensetzung des Gasgemisches muss das Membranmaterial gewählt werden. Dabei ist zu erwähnen, dass aufgrund der auf alle Komponenten wirkenden Triebkraft während des Prozesses eine Abtrennung von Spuren aus Gemischen mit dichten Polymermembranen problematisch ist. Es gibt daher keine universelle Membran für alle Trennaufgaben.

Das folgende Beispiel soll die unterschiedliche Permeation zweier Gase in einem gummiartigen und in einem glasartigen Polymer verdeutlichen: Helium ist aufgrund seiner geringen kritischen Temperatur schlecht löslich in Polymermembranen, weist aber aufgrund des geringen kinetischen Durchmessers sehr hohe Diffusionskoeffizienten auf. Im Vergleich dazu ist CH_4 gut löslich, zeigt aber wegen seiner Molekülgröße geringe Diffusionskoeffizienten in Polymermembranen. In gummiartigen Membranen ist es daher möglich, dass größere Methanmoleküle schneller durch die Membran permeieren als kleinere Heliumatome. In glasartigen Polymeren ist im Vergleich mit gummiartigen Polymeren die Kettenbeweglichkeit wesentlich geringer. Das führt zu Diffusionskoeffizienten, die um Größenordnungen niedriger ausfallen (vgl. Abb. 4 und Abb. 6). Dementsprechend spielt die Molekülgröße für die Permeabilität in glasartigen Polymeren eine größere Rolle als in gummiartigen Polymeren. Daraus folgt, dass in einem glasartigen Polymer Helium schneller permeiert als CH_4 .

Um die Membraneigenschaften zu bestimmen, werden die Membranen in ein Modul verbaut. Mittels verschiedener Verfahren, z. B. dem Dead-End-Betrieb, können die Membranen anschließend charakterisiert werden. Der Dead-End-Betrieb wird meist in Laboranwendungen genutzt. Die Membran wird dabei solange mit Gas beaufschlagt, bis sich ein stationärer Zustand der Permeabilität eines Gases durch die Membran eingestellt hat (vgl. Abb. 67 im Anhang). In Abb. 7 ist schematisch ein Membranmodul mit Flachmembran dargestellt. Feed bezeichnet dabei das beaufschlagte Gas. Das Permeat ist der Anteil des Gases, der durch die Membran permeiert.

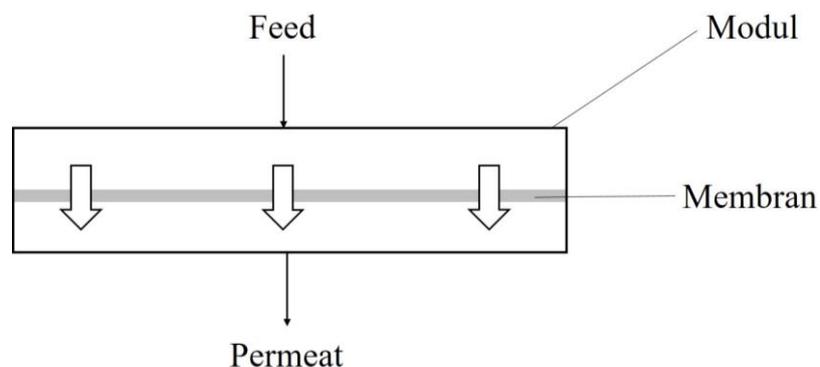


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Membranmoduls für Flachmembranen im Dead-End-Betrieb. Die drei Pfeile im Modul stellen die Richtung der angelegten Triebkraft dar.

2.3.2 Trennfaktor vs. Selektivität

Um die Trennleistung einer Membran zu quantifizieren, wird häufig ein idealer Trennfaktor angegeben. Dieser wird oft fälschlicherweise synonym mit dem Begriff Selektivität verwendet [20]. Bei Permeabilitätsmessungen mit einzelnen Gasen lässt sich die maximal mögliche Trennleistung einer Membran bestimmen. Aus den einzelnen Permeabilitäten P der Gase i und j wird der Quotient gebildet und so der ideale Trennfaktor α_{ij} einer Membran bestimmt.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (5)$$

Alternativ wird daher auch der Begriff Permselectivität verwendet. Für die Gastrennung mit porösen Membranen ist der ideale Trennfaktor von den molaren Massen M der Gase i und j abhängig [22]:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (6)$$

Die Selektivität S trifft eine Aussage über die Fähigkeit einer Membran, Gasgemische zu trennen. Dazu wird die Zusammensetzung des Feeds und des Permeats ins Verhältnis gesetzt. Gleichung (7) setzt die Massenanteile ins Verhältnis. Es ist auch üblich, Molanteile zu verwenden, um die Selektivität zu berechnen [20, 21].

$$S_{ij} = \frac{m_{iP}/m_{jP}}{m_{iF}/m_{jF}} \quad (7)$$

m_{iP} und m_{iF} bezeichnen die jeweilige Masse an Komponente i im Permeat und im Feed. m_{jP} und m_{jF} bezeichnen die jeweilige Masse der Komponente j im Permeat und im Feed.

Der Unterschied bei der Messung von einzelnen Gasen und Gasgemischen besteht darin, dass bei Gasgemischen weichmachende Effekte einiger Gase, wie CO_2 oder H_2O , auf die Membran beachtet werden müssen [63]. Wird z. B. eine Membran von CO_2 weichgemacht, steigt das freie Volumen der Membran, wodurch die Diffusionskoeffizienten aller im Gasgemisch befindlichen Gase steigen. Insbesondere bei glasartigen Polymeren als Membranmaterial ist dieser Einfluss erheblich. Die Weichmachung führt zu einem starken Anstieg der Permeabilität aller Gase im Gemisch und gleichzeitig zu einer Verringerung der Selektivität der Membran [64–67]. Aus diesem Grund können der ideale Trennfaktor und die Selektivität einer Membran stark voneinander abweichen [68]. Allerdings sind äußere Einflüsse auf die Weichmachung wie Betriebsdruck und -temperatur nicht zu vernachlässigen. In dieser Arbeit angegebene Werte

bezüglich der Trennleistung von Membranen geben ausschließlich den idealen Trennfaktor wieder. Das liegt daran, dass es für die Fragestellungen dieser Arbeit nicht notwendig war, Selektivitäten zu bestimmen.

2.4 Membranbildung

Die Membranbildung kann über verschiedene Verfahren herbeigeführt werden. Allgemein bekannt und häufig verwendet sind die Verfahren nichtlösungsmittelinduzierte Phasenseparation (NIPS; vom Engl. *non-solvent induced phase separation*), temperaturinduzierte Phasenseparation (TIPS; vom Engl. *temperature-induced phase separation*), verdampfungsinduzierte Phasenseparation (EIPS; vom Engl. *evaporation-induced phase separation*) und dampfinduzierte Phasenseparation (VIPS; vom Engl. *vapour-induced phase separation*). Alle Verfahren beruhen darauf, dass ein Membranpolymer in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem gelöst wird. Die so entstandene Gießlösung wird zu einem Polymerfilm (Protomembran) verarbeitet und anschließend nach den vorgenannten Verfahren verarbeitet. Bei NIPS und VIPS wird das Polymer aus der Gießlösung jeweils mit einem Nichtlösungsmittel gefällt. Beim VIPS-Verfahren liegt das Nichtlösungsmittel als Dampf vor. Im NIPS-Verfahren wird ein flüssiges Medium verwendet. Das TIPS-Verfahren beruht auf der Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur. Wird die heiße Polymerlösung abgekühlt (meist in einem flüssigen Medium), beginnt das Polymer auszufallen [69]. EIPS stellt im Labormaßstab das apparatetechnisch einfachste Verfahren dar, weil in diesem Verfahren lediglich das Lösungsmittel aus der Gießlösung verdampft. Durch Erhöhung der Temperatur oder Spülung des Gasraumes über der Protomembran mit einem Gas kann der Verdampfungsschritt beschleunigt werden.

Auch eine Kombination aus NIPS und EIPS ist geläufig. Diese Methode nennt sich Trocken-nass-Phaseninversionsprozess. Hierbei kommt es vor der Fällung der Protomembran zu einem definierten Verdampfungsschritt des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelsystems. Diese Methode der Membranbildung soll fehlerstellenfreie Gastrennmembranen erzeugen, weshalb dieser Herstellungsprozess im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

In der Literatur wird die Membranbildung aus einem Polymerfilm kontrovers diskutiert. Speziell für das NIPS-Verfahren sind unzählige Literaturquellen zu finden, die die Erfahrungen aus mehreren Jahrzehnten wiedergeben [8, 70–91]. Am häufigsten wird die Entstehung einer Membran aus einer Gießlösung beim Fällen in einem Nichtlösungsmittel folgendermaßen beschrieben: Der noch nasse Polymerfilm (Protomembran) wird in das Fällbad getaucht,

wodurch es zu einem Lösungsmittelaustausch kommt. Das bedeutet, dass das Lösungsmittel beginnt, aus der Protomembran in das Fällbad zu diffundieren, während die Moleküle des Fällmediums in die Protomembran diffundieren [92, 93]. Da die meisten Membranpolymere nicht wasserlöslich sind, wird häufig Wasser als Fällmedium verwendet. Das Wassermolekül ist im Vergleich zu organischen Lösungsmittelmolekülen kleiner und sehr polar. Das führt dazu, dass die Diffusion der Wassermoleküle in den Polymerfilm um 1 bis 2 Größenordnungen schneller abläuft als die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle aus dem Polymerfilm in das Fällbad [6, 87]. Durch Variation des flüssigen Fällmediums sowie der Zusammensetzung der Gießlösung können bei NIPS, im Vergleich zu den Verfahren TIPS, VIPS und EIPS komplexere Membranstrukturen eingestellt werden (vgl. Kap. 2.5). Auch die Wahl des Lösungsmittels und des Fällmediums beeinflussen maßgeblich die entstehende Membranstruktur, wie in Abb. 8 und Abb. 10 (S. 21) zu erkennen ist [74–76, 82–84, 86–88, 90, 91, 94]. Dennoch sind ebenfalls bei Membranen, die mittels EIPS erzeugt werden, geringe Strukturunterschiede im REM zu erkennen (vgl. Abb. 8).

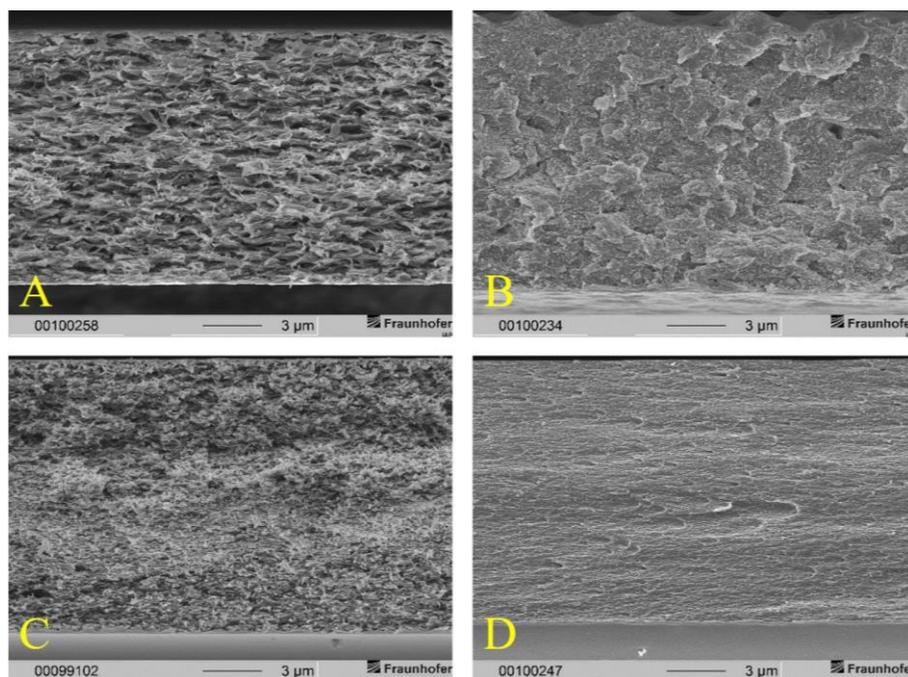


Abb. 8: Celluloseacetatmembranen, ohne Füllstoffe, hergestellt aus einer 15 Ma-% Gießlösung via EIPS. Verwendete Lösungsmittel: A: DMAc, B: DMSO, C: DMAc und Aceton, D: THF.

Entscheidender ist jedoch, dass auch die Trennleistung der gezeigten Membranen abhängig vom verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelsystem ist. Die beste Trennleistung erzielte die in Abb. 8 A dargestellte Membran für das Gaspaar CO_2/CH_4 mit einem idealen Trennfaktor von 44,4. Die Membran in Abb. 8 D zeigt für das gleiche Gaspaar einen idealen Trennfaktor von 16,4, während der Trennfaktor der Membran in Abb. 8 B bei einem Wert von

6,7 lag. Keine Trennleistung erzielte die Membran in Abb. 8 C, da diese während der ersten Messung riss. Es wird vermutet, dass die unterschiedlichen Werte mit der Sprödigkeit der Membranen zusammenhängen. Die Membranen waren in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels unterschiedlich spröde. Die aus mit dem Lösungsmittel THF hergestellte Membran war am sprödesten. Es wird daher vermutet, dass sprödere Membranen eher zu Defekten neigen und folglich keine Gastrennung ermöglichen.

2.5 Membranstrukturen

Die Variationsbreite an Membranstrukturen durch Fällung erzeugter Membranen sowie die Ursachen ihrer Entstehung während der Fällung werden in der Literatur seit Jahrzehnten kontrovers diskutiert. Daher wird in dieser Arbeit nicht detailliert auf die Membranbildung und auf alle Einflüsse währenddessen eingegangen. Dennoch soll an diesem Punkt knapp die Fällung von Polymerlösungen in Nichtlösungsmitteln diskutiert werden, um ein grundlegendes Verständnis der in dieser Arbeit hergestellten Membranen zu vermitteln.

Um einen hohen Gasfluss durch eine Membran zu erzielen, wird diese so dünn wie möglich gefertigt. Aus diesem Grund wird meist das Lösungsgießen mit anschließender Verarbeitung zu einer Protomembran und der Fällung der Protomembran in einem Nichtlösungsmittel als Prozess zur Membranherstellung gewählt. Diese Art der Membranherstellung wurde erstmals 1963 von Loeb und Sourirajan beschrieben [94]. In Kap. 2.4 wurde bereits der Fällprozess eines Polymerfilms in einem Nichtlösungsmittel kurz erläutert (NIPS-Verfahren). Der Vorteil des NIPS-Verfahrens besteht im Gegensatz zur Verdampfung des Lösungsmittels (EIPS) darin, dass eine sehr dünne trennaktive Deckschicht erzeugt werden kann. Diese sehr dünne Deckschicht sorgt für die Gastrennung und gibt daher die Trennleistung einer Membran vor. Diese Schicht ist auf einer während der Fällung entstehenden Trägerstruktur zu finden. Dieser Aufbau garantiert u. a. die mechanische Stabilität der gesamten Membran. Meist sind die trennaktiven Deckschichten der nach dem NIPS-Verfahren hergestellten Membranen nur einige Dutzend bis 100 nm dünn und müssen gestützt werden [82, 95, 96].

In Abb. 9 wird zur Entstehung der Strukturen durch das NIPS-Verfahren ein grober Überblick gegeben. Allgemein gilt, dass ein schneller Lösungsmittelaustausch zu Strukturen, wie sie in Abb. 9 zu sehen sind, führt. Ein langsamerer Lösungsmittelaustausch führt zu Strukturen, die eher eine schwammartige Stützstruktur aufweisen (vgl. Abb. 10 D und F auf S. 20) [86, 97].

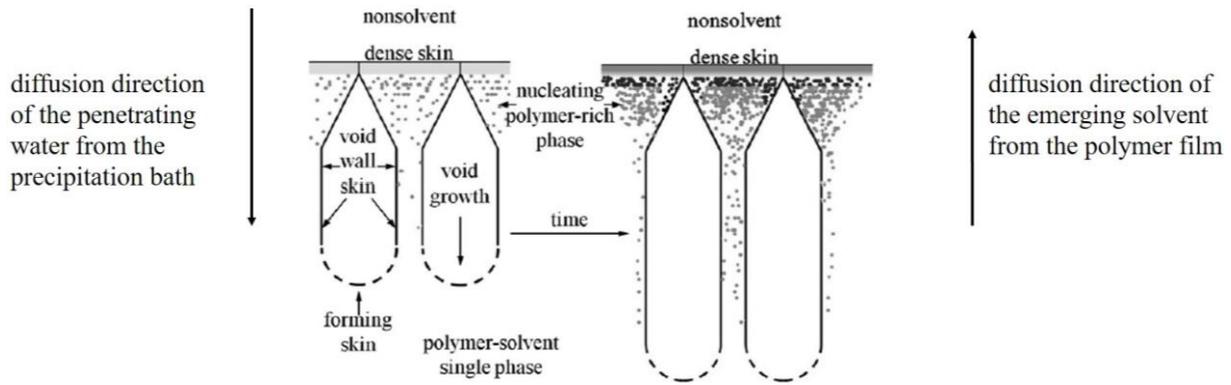


Abb. 9: Entstehung von Kavernen (in der Darstellung als void bezeichnet) während der Fällung einer Protomembran in einem Nichtlösungsmittel. Als dense skin ist die spätere trennaktive Deckschicht der Membran gekennzeichnet. Bearbeitet nach [87].

Wie in Kap. 2.4 erwähnt, wird als Fällmedium häufig Wasser verwendet, das um Größenordnungen schneller in die Protomembran eindringt, als Lösungsmittel aus der Protomembran in das Fällbad diffundieren können. Dies liegt daran, dass der osmotische Druck des Wassers während der Fällung, theoretisch, bis zu 100 bar erreichen kann [6]. Dementsprechend wird die Polymerlösung vor der Verfestigung durch den Lösungsmittelaustausch vom eindringenden Wasser in Eindringrichtung verschoben [83]. Die Ausmaße der Kavernen nehmen mit größerer Entfernung zum Fällbad zu, da sich dort die polymerarme Phase der Protomembran befindet. Die polymerreiche Phase findet sich dort, wo das Lösungsmittel vor der Fällung der Protomembran verdampft. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kommt es zur Anreicherung von Polymer in dieser Schicht. Folglich steigt in der polymerreichen Phase die Viskosität, was häufig als gelieren bezeichnet wird.

Da Strukturen mit großen Kavernen nur bedingt druckstabil sind, kann über die Zusammensetzung der Gießlösung und durch Änderungen der Fällbedingungen die Struktur (auch: Morphologie) der entstehenden Membranen variiert werden [71, 97]. So kann z. B. die Polymerkonzentration in der Gießlösung erhöht werden oder Vernetzer hinzugegeben werden. Beides erhöht die Viskosität der Gießlösung, was die Bildung der Kavernen durch das eindringende Nichtlösungsmittel unterdrückt. Es ist ebenso möglich, Nichtlösungsmittel in die Gießlösung zu geben oder das Fällbad zu kühlen [83, 97]. Diese Änderungen der Fällbedingungen sollen jeweils den Lösungsmittelaustausch verlangsamen, wodurch die Bildung von Kavernen unterdrückt wird. Durch einen längeren Verdampfungsschritt vor der Fällung kann die oberste Schicht der Protomembran beginnen zu gelieren. Das bedeutet, dass durch den Verlust von Lösungsmittel die Viskosität in dieser Region der Protomembran steigt. Dadurch wird der Lösungsmittelaustausch während der Fällung verlangsamt. Als Resultat

entstehen so ebenfalls Strukturen ohne Kavernen. Eine Übersicht zu einstellbaren Membranstrukturen zeigt Abb. 10.

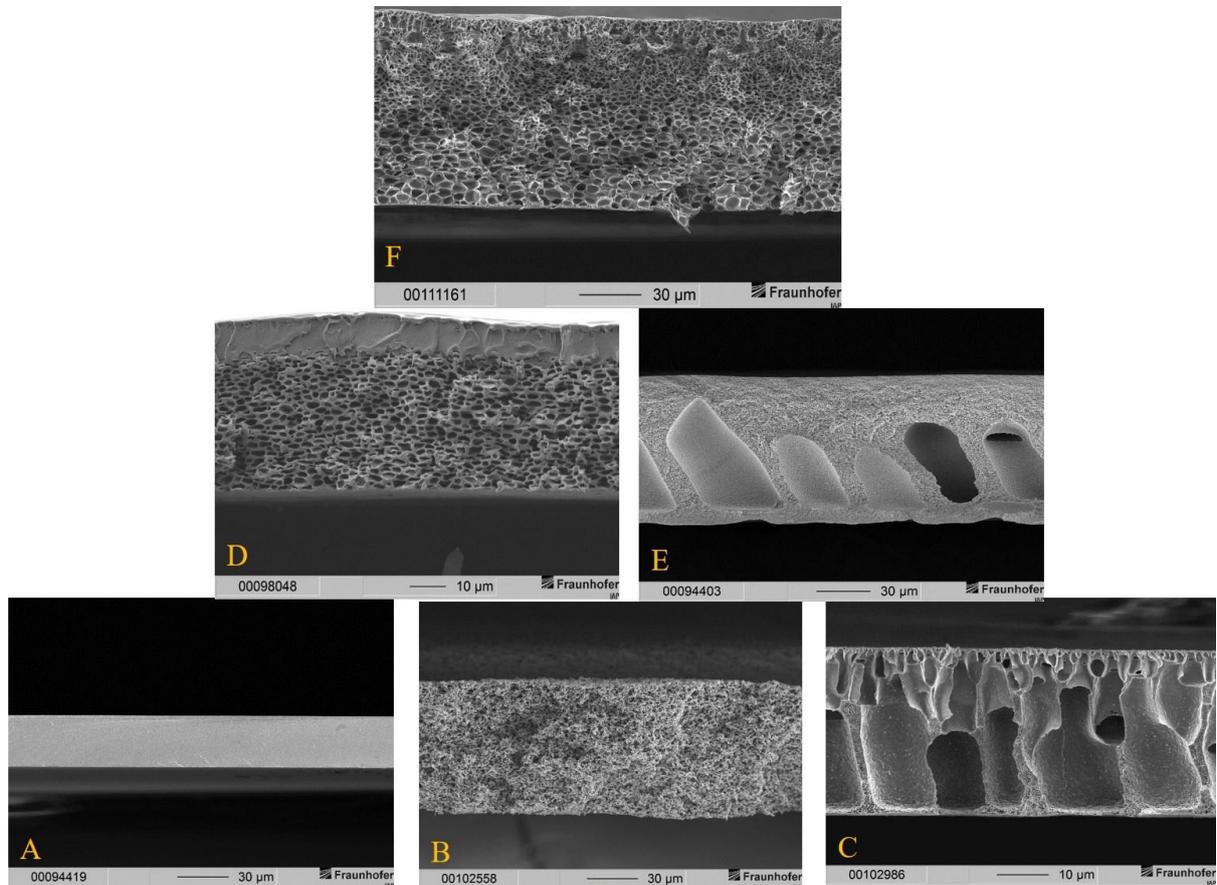


Abb. 10: Einstellbare Membranstrukturen durch Variation der Gießlösung bzw. der Fällbedingungen. A: dichte Membran aus Polyacrylnitril; B: poröse, symmetrische Membran aus Celluloseacetat (Schwammstruktur); C: poröse, asymmetrische Membran mit Kavernen (Polyvinylidenfluorid); D: Schichtkombination aus A und B (PSU); E: Kombination aus B und C (Polyacrylnitril); F: dünne Deckschicht aus E mit Schwammstruktur aus D (PSU). Alle dargestellten Membranen wurden jeweils aus einer Gießlösung in einem Schritt hergestellt. Da der Fokus auf der Membranstruktur liegt, variiert die Skalierung in C und D zur besseren Veranschaulichung der Strukturen.

Abb. 10 A und B zeigen mittels EIPS hergestellte Membranen. Mit dem verwendeten Lösungsmittelsystem konnte eingestellt werden, ob die Membran dicht oder porös wird. Die Membranen in Abb. 10 C-F wurden durch NIPS hergestellt. Durch die Wahl des Lösungsmittelsystems und des Fällmediums konnte die Struktur eingestellt werden. Dadurch ist auch steuerbar, ob die Membranen porös oder dicht vorliegen. Die Membranen in Abb. 10 C und E sind porös. An diesen Membranen sind die Kavernen gut zu erkennen, die während der Fällung entstanden sind (vgl. Abb. 9). In Abb. 10 D und F sind dichte Gastrennmembranen zu sehen. Hier konnte durch geeignete Wahl des Lösungsmittelsystems die Bildung von Kavernen weitgehend unterdrückt werden. Im oberen Teil der Membran aus Abb. 10 F sind

kleine Kavernen zu erkennen. Um auch die Bildung dieser kleinen Kavernen zu unterdrücken, muss die Austauschgeschwindigkeit der Lösungsmittel noch weiter gesenkt werden. Dies könnte durch eine Kühlung des Fällmediums realisiert werden. Für die in dieser Arbeit hergestellten MMMs wurde die Struktur aus Abb. 10 D eingestellt. Aufgrund der dicken trennaktiven Deckschicht (etwa 6 bis 15 μm) ist es möglich, unterschiedliche Füllstoffe einzubetten. Da die Membranen durch die Einbettung von Füllstoffen allerdings spröder werden, ist die Stützfunktion der Unterstruktur essenziell. Würden die spröden Membranen nicht gestützt werden, würden sie während der Gaspermeationsmessungen zerreißen. Strukturen mit wesentlich dünneren trennaktiven Deckschichten (einige Dutzend bis 100 nm), wie in Abb. 10 C, E und F, erschweren die Erzeugung defektfreier MMMs, da durch die Einbettung der Füllstoffe diese dünne trennaktive Deckschicht häufig durchbrochen wird. An den Durchbruchstellen entstehen so Bypässe, die die Membran derart beschädigen, dass keine Gastrennung mehr möglich ist.

Wie bereits erwähnt, kann nicht ein Membranmaterial alle Trennaufgaben lösen. Ebenso signifikant wie die Struktur einer Membran ist also das gewählte Membranmaterial. Im Folgenden wird daher auf Membranmaterialien eingegangen.

2.6 Membranmaterialien

2.6.1 Polymermembranen

Polymermembranen sind die derzeit am häufigsten verwendeten Membranen. Sie sind oft in Anwendungen zu finden, da sie kostengünstig in der Herstellung und einfach im Betrieb sind [6, 20]. Von den zahlreich verfügbaren Polymeren werden derzeit etwa zehn Polymere industriell für Membrantrennprozesse verwendet: Celluloseacetat (CA), Polysulfon (PSU) bzw. Polyethersulfon (PES), Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol (PVA), Polymethylpenten (PMP), Polyethylenoxid (PEO), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyacrylnitril (PAN) [6, 21, 98–100]. Die genannten Polymere werden verwendet, um dichte oder poröse Membranen herzustellen. Die Anwendung dichter Membranen reicht von der Flüssigkeits- und Gastrennung über die Aromatenrückgewinnung in der Lebensmittelindustrie bis hin zur Blutoxygenierung [5, 21]. Dabei findet sich PDMS in der hydrophoben und PVA in der hydrophilen Flüssigkeitstrennung [101, 102]. PMP wird zur Blutoxygenierung verwendet. Die Polymere CA, PSU, PEO sowie PDMS werden häufig in der Gastrennung eingesetzt. Außerdem werden dichte

Umkehrosmosemembranen (auch RO-Membranen; vom Engl. *reverse osmosis*) aus CA großtechnisch verwendet, um Meerwasser zu entsalzen [99, 103]. Alle genannten Trennaufgaben haben die Gemeinsamkeit, dass die Komponenten in der Mischung durch den Lösungs-Diffusions-Mechanismus in der Membran getrennt werden (vgl. Kap. 2.3.1).

Polymere für poröse Membranen sind hauptsächlich PSU bzw. PES, PAN, PVDF und PTFE. Membranen aus diesen Polymeren werden als Filter in den Verfahren Mikro-, Ultra- und Nanofiltration eingesetzt, die anhand der Porengröße der verwendeten Membranen eingeteilt werden (vgl. Abb. 11). Mit der Mikrofiltration ist es möglich, Feststoffe aus Flüssigkeiten abzutrennen. Die Ultrafiltration eignet sich für die Entfernung von Mikroplastik aus Wasser. Möglich ist auch die Filtration von Bakterien und Viren aus Luft. Mittels Nanofiltration wird derzeit die Lösungsmittelfiltration umgesetzt [6, 22, 99].

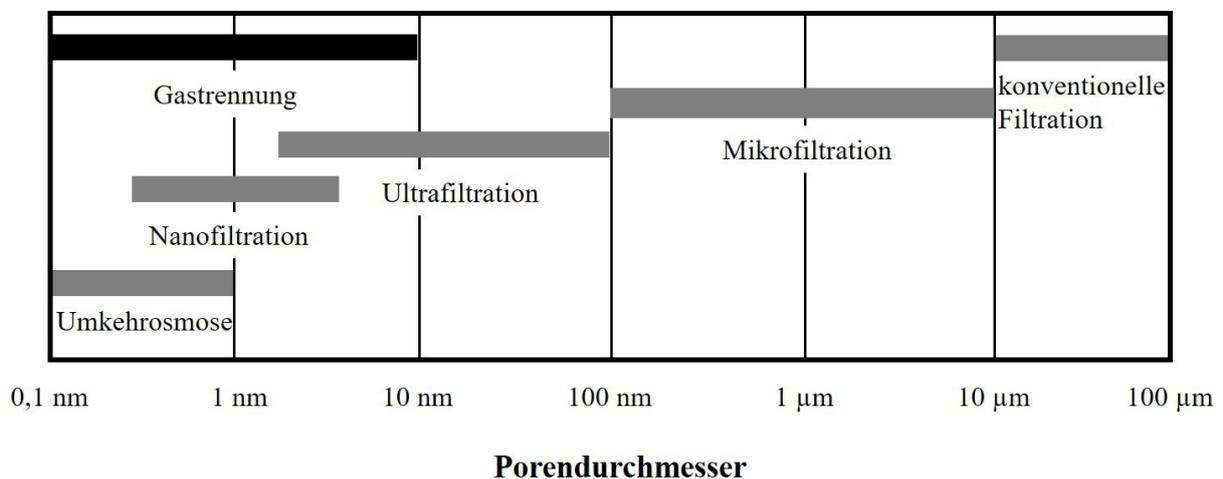


Abb. 11: Größenordnung der Poren in Membranen mit Einordnung der jeweiligen Trennverfahren. Bearbeitet nach [22].

Je nach Trennaufgabe gilt es dementsprechend, ein geeignetes Polymer zu finden. Die verwendeten Polymere müssen filmbildende Eigenschaften besitzen und für die Trennaufgabe die gewünschten chemischen und mechanischen Stabilitäten aufweisen. Für kommerzielle Zwecke sollte zudem die Herstellung einfach und kostengünstig sein. Synthetische Polymermembranen erfüllen diese Anforderungen. Doch auch Biopolymere rücken in den Fokus aktueller Forschung [104].

Ein genereller Nachteil von Polymermembranen stellt ihre Selektivität dar. Diese fällt in keramischen Membranen wesentlich höher aus. Die Ursache dafür ist der Trennmechanismus. Keramische Membranen können Moleküle nach ihrer Größe trennen, während die Gastrennung in Polymermembranen aufgrund von Unterschieden in der Löslichkeit und der Diffusionskoeffizienten der Gase in der Membran erfolgt. Dadurch ist der Lösungs-Diffusions-

Mechanismus in Polymermembranen nicht so selektiv wie der Molsieb-Effekt in keramischen Membranen.

Ein weiteres Kriterium bei Anwendung von Membranverfahren ist der Transportmechanismus. Die konfigurale Diffusion von keramischen Membranen führt zu höheren Permeabilitäten als der Lösungs-Diffusions-Mechanismus in Polymermembranen. Daher werden in manchen Anwendungen trotz höherer Kosten keramische Membranen bevorzugt.

2.6.2 Anorganische Membranen

Aus den zuvor als aktive Füllstoffe bezeichneten Materialien können anorganische Membranen hergestellt werden. Neben Membranen aus diesen Materialien finden auch metallische Membranen (z. B. Palladium zur Herstellung hochreinen Wasserstoffs nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus [21]) Verwendung. Für die Entwässerung von Lösungsmitteln sowie als Gastrennmembranen werden z. B. keramische Membranen auf Basis von Zeolithen eingesetzt, die als poröse Membranen vorliegen [4, 105, 106]. Die verwendeten Zeolithe für poröse keramische Membranen zeigen oft Porengrößen unter 1 nm. Zu den hauptsächlich für Trennaufgaben eingesetzten Zeolithen zählt der LTA (Linde Typ A) mit verschiedenen eingelagerten Kationen. Durch die unterschiedlichen Kationen ergeben sich verschiedene Größen der Porenöffnungen (0,38 nm = 3A-LTA; 0,41 nm = 4A-LTA; 0,48 nm = 5A-LTA). Ebenso verwendet werden FAU (Zeolith X bzw. Y) mit 0,73 nm großen Porenöffnungen. Außerdem finden Zeolithe vom Typ ZSM-5 (Zeolite Socony Mobile 5) mit einer Porenöffnung von 0,6 nm und SAPO-34 (Silicoaluminophosphat-34) mit 0,38 nm großen Porenöffnungen Verwendung [11, 23, 107–112]. Alle genannten Zeolithe trennen Komponenten aus Gemischen über die konfigurale Diffusion bzw. Oberflächendiffusion [113, 114]. Keramische Membranen weisen generell hohe Permeabilitäten auf und sind zudem chemisch, thermisch und mechanisch stabiler als Polymermembranen. Bei der Herstellung keramischer Membranen besteht die Schwierigkeit darin, defektfreie Oberflächen zu erzeugen, da diese oft aus einem Sol als Kristalle auf einem Träger wachsen [16, 115].

Ähnliche Strukturen und Porengrößen wie Zeolithe weisen Metal-Organic-Frameworks (MOF) auf. Diese bestehen aus Metallkationen, die über negativ geladene, organische Linkermoleküle zu einem 3-D-Netzwerk verbunden sind. Eine häufig verwendete Gruppe innerhalb der MOFs sind Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF). Der Name ergibt sich daraus, dass ZIFs mit Zeolithen strukturisomorph sind [116–118]. Bei ZIFs setzen sich die porösen Strukturen auch

aus Metallkationen und organischen Linkern zusammen. Für die Gastrennung werden oft ZIF-7 und ZIF-8 mit Porenöffnungen von 0,24 bzw. 0,34 nm Größe eingesetzt [118–121].

Ein genereller Nachteil anorganischer Membranen besteht darin, dass sie aufwendig und kostenintensiv produziert werden müssen. Ein großer Teil der Kosten fällt dabei auf die keramischen Träger ab, für die hohe Herstellungstemperaturen erforderlich sind [105, 122, 123]. Die Träger sind für keramische Membranen jedoch zwingend notwendig, da diese sonst nicht in Module verbaut werden können. Dies liegt an der geringen Schichtdicke der keramischen Membranen von einigen μm (vgl. Abb. 12). Daraus folgt eine geringe mechanische Stabilität, die einen Träger für die Anwendung voraussetzt. Auch anorganische Membranen aus ZIFs benötigen aufgrund ihrer geringen Schichtdicke einen Träger.

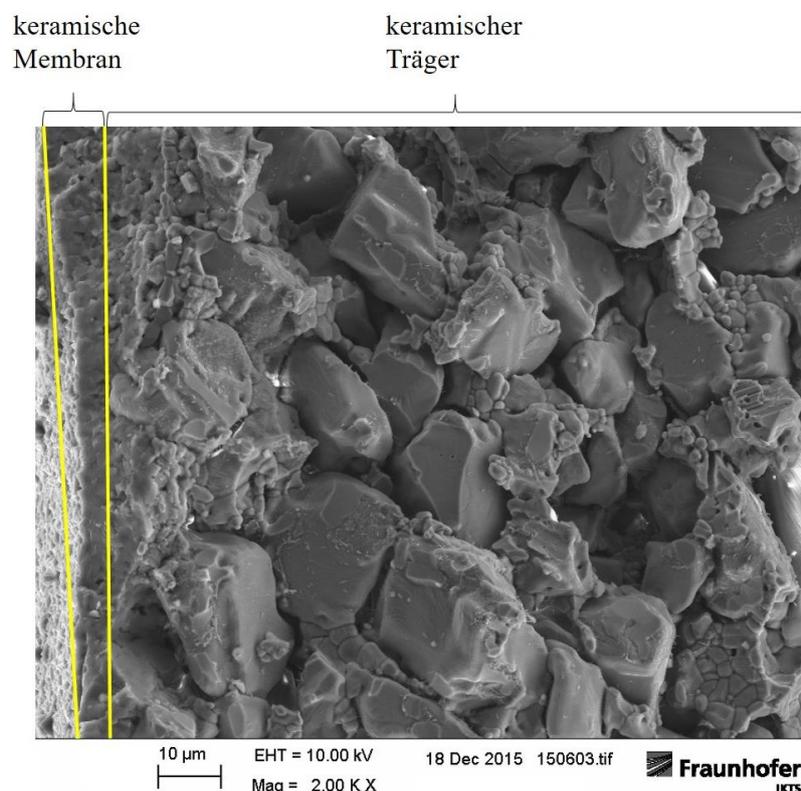


Abb. 12: Keramische Membran (4A-LTA) auf einem Träger aus Aluminiumoxid. Zwischen der Kennzeichnung befindet sich die keramische Membran. Rechts neben der Membran zeigt sich der keramische Träger. Mit freundlicher Genehmigung des Fraunhofer IKTS, Abteilung Nanoporöse Membranen.

2.6.3 Kompositmembranen

Kompositmembranen sind der erste Ansatz, in der Membranforschung die Vorteile mehrerer Werkstoffe zusammenzuführen. Dabei zählen zu den Kompositmembranen u. a. Mehrschichtsysteme und MMMs [15]. Polymere Kompositmembranen sind hauptsächlich aus

einer porösen Trägermembran und einer dünnen trennaktiven Membran von wenigen μm Dicke aufgebaut [124]. Der Trägermembran kommt, wie den Trägern bei anorganischen Membranen, nur eine Stützfunktion zu. Die trennaktive Membran wird dünn prozessiert, um den Transportwiderstand der permeierenden Stoffe so gering wie möglich zu halten. Dadurch verliert sie jedoch an mechanischer Stabilität und muss gestützt werden. Hinzu kommt eine Schutzschicht (meist aus PDMS) auf der trennaktiven Membran. Eine nachträgliche Beschichtung mit PDMS ist bei industriellen Gastrennmembranen üblich und dient dem Verschluss von mikroskopischen Defekten ohne Einfluss auf die Trennleistung der darunterliegenden trennaktiven Deckschicht zu nehmen [125–128]. Selbst Defekte in der Größenordnung von 5 bis 10 \AA in der trennaktiven Deckschicht führen bereits zu einer deutlichen Verringerung des idealen Trennfaktors [128]. Die Defekte erzeugen permanente Poren in der trennaktiven Deckschicht. Permanentgase (wie CO_2 und CH_4) diffundieren folglich nicht durch das Membranmaterial, sondern durch die Defekte. Es kommt dadurch zur starken Erhöhung der Permeabilität aller Gase und zur drastischen Verringerung des idealen Trennfaktors. In Abhängigkeit der Defektgröße tritt Knudsen-Diffusion oder viskoser Fluss auf (vgl. Kap. 2.2). Pinnau und Koros beschreiben, dass der Gastransport durch die zusätzliche PDMS-Schicht vernachlässigbar ist, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- I. Die Defektzahl ist sehr gering ($< 10^{-6}$).
- II. Die Permeabilität der PDMS-Schicht ist wesentlich höher als die der PSU-Membran.
- III. Die PDMS-Schicht ist gegenüber der trennaktiven Deckschicht hinreichend dünn.

Treffen diese Konditionen zu, wird nur der ideale Trennfaktor des Membranmaterials bzw. der MMM ermittelt, ohne Einfluss der PDMS-Beschichtung [82].

2.7 Mixed-Matrix-Membranen

MMMs bestehen aus einer kontinuierlichen Polymermatrix, in der meist anorganische Füllstoffe eingebettet sind. Vorzugsweise werden hochporöse Materialien mit einem hohen Gewichtsanteil in der Membran in Bezug auf die Polymermatrix verwendet, wie Zeolithe [15, 129]. Die Polymermatrix bezeichnet eine Polymermembran (vgl. Kap. 2.6.1), in der die Füllstoffe eingebettet werden. Die hohe Porosität der eingebetteten Füllstoffe soll die Permeabilität der MMM erhöhen. Dies ist darin begründet, dass poröse Füllstoffe einen anderen Transportmechanismus aufweisen als die umgebende Polymermatrix (vgl. Kap. 2.2) [130, 131]. Damit dieser Effekt zum Tragen kommt und einen entscheidenden Vorteil zu unbeladenen Polymermembranen erbringt, ist eine möglichst hohe Beladung mit porösen (aktiven)

Füllstoffen anzustreben. Abb. 13 zeigt den erwarteten Diffusionspfad der Gase durch eine MMM. Durch die Darstellung wird ebenfalls die Bedeutung der Menge an Füllstoff in einer MMM verdeutlicht.

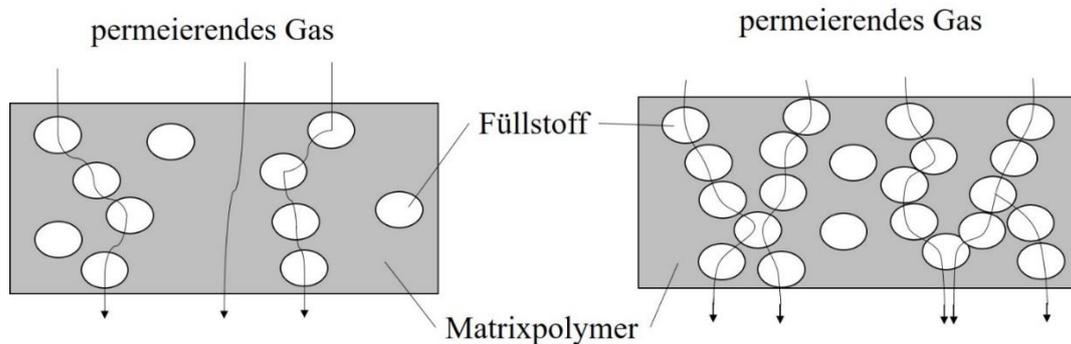


Abb. 13: Erwartete Pfade permeierender Gase durch MMMs mit unterschiedlicher Beladung an porösen Füllstoffen.

Stand der Technik ist die Verwendung von Zeolithen und MOFs in MMMs [132, 133]. Mit der Kombination dieser Füllstoffe und eines Polymers wird das Ziel verfolgt, die Permeabilität und die Selektivität sowie die Stabilität im Vergleich zu unbeladenen Polymermembranen zu steigern. Gleichzeitig soll der Preis gegenüber anorganischen Membranen gering gehalten werden, indem kein teurer keramischer Träger, sondern ein kostengünstiges Polymer als Trägermaterial zum Einsatz kommt [16, 122, 124].

1991 zeigte Robeson, dass es bei Polymermembranen einen Zusammenhang zwischen Permeabilität und Selektivität gibt. Es können bei Polymermembranen nicht gleichzeitig die Permeabilität für Gase und die Selektivität grenzenlos gesteigert werden. Dieser Zusammenhang wird auch als *Trade-off* bezeichnet. Dies führt zu einem oberen Limit für Polymermembranen für das Verhältnis zwischen idealem Trennfaktor und Permeabilität (vgl. Abb. 14 *Robeson Upper Limit*). Dieses Limit ist individuell für jedes Gaspaar [134]. Es zeigt sich darin, dass Polymermembranen entweder hohe Selektivitäten bei geringen Permeabilitäten aufweisen (z. B. Polyimide) oder geringe Selektivitäten bei hohen Permeabilitäten (z. B. PDMS). Ebenso möglich sind moderate Selektivitäten bei moderaten Permeabilitäten (z. B. PSU) [25]. 2008 aktualisierte Robeson dieses Wissen. Durch die Entwicklung neuer Polymere für Membrananwendungen konnte das Limit ein wenig nach oben verschoben werden. Das bedeutet, dass Membranen aus den neuentwickelten Polymeren höhere Permeabilitäten und höhere Selektivitäten zeigten [135]. Allerdings erreichten die Membranen aus den neuentwickelten Polymeren nicht den kommerziell attraktiven Bereich für Membrananwendungen. In diesem Bereich liegen anorganische Membranen (grüner Bereich in

Abb. 14). Ein Ziel von MMMs ist es, das *Robeson Upper Limit* zu überwinden und in den kommerziell attraktiven Bereich zu gelangen [123]. Abb. 14 zeigt schematisch die Idee hinter der Steigerung der Trennleistung mittels MMMs.

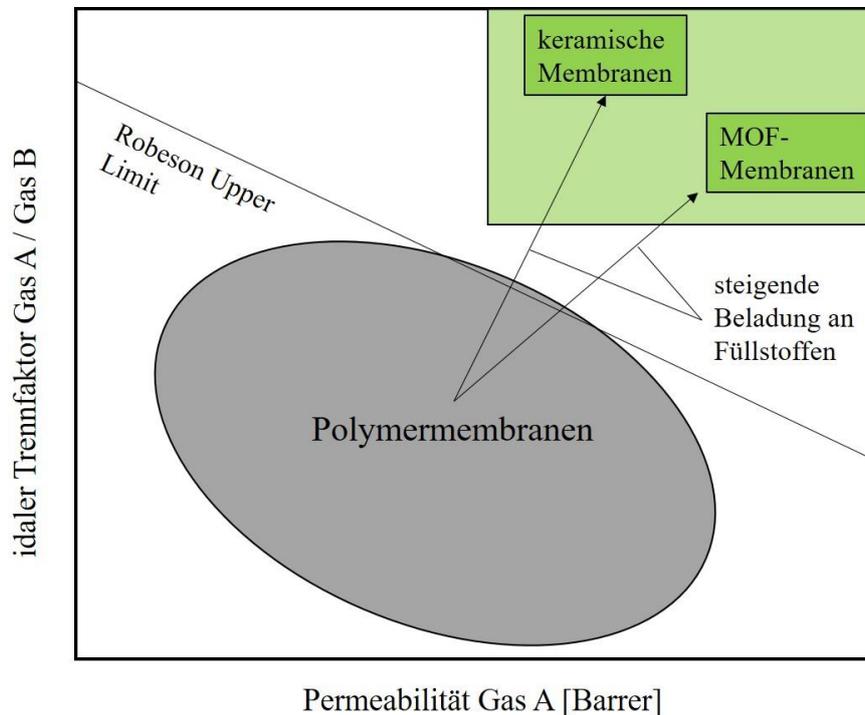


Abb. 14: Beispielhaftes Robeson-Diagramm, das die Trennleistung unterschiedlicher Membranmaterialien zeigt. In der Theorie lässt sich die Trennleistung von Polymermembranen entlang der Pfeile zu den anorganischen Membranen mit steigender Beladung von Zeolithen bzw. MOFs in einer MMM verbessern. Zeolithe und MOFs liegen im kommerziell attraktiven Bereich der Gastrennung mit Membranen (hellgrün dargestellt). Die Linie stellt das Limit von Polymermembranen zwischen Trennleistung und Permeabilität dar.

Durch die Verwendung von MMMs soll eine kommerziell attraktive Region im Robeson-Diagramm erreicht werden. In dieser Region stellen Membranprozesse ernstzunehmende Alternativen zu bestehenden Trennverfahren dar, wie der Druckwechseladsorption oder der kryogenen Destillation. Zeolithe und MOFs erreichen die gewünschte Trennleistung zwar, sind aber für den kommerziellen Einsatz oft zu teuer und nicht alternativlos.

Mit der Modellgleichung nach Maxwell wurde versucht, Vorhersagen über die Trennleistung von MMMs zu treffen [12].

$$P_{\text{eff}} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\varphi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \varphi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (8)$$

P_{eff} steht dabei für die effektive Permeabilität der MMM, also die Summe der Permeabilitäten aus Matrixpolymer und eingebettetem Füllstoff, φ für den Volumenanteil der eingebetteten Füllstoffe und die tiefgestellten Buchstaben c und d stehen für die Polymermatrix (*Continuous Phase*) bzw. die eingebetteten Füllstoffe (*Dispersed Phase*). Aus Gleichung (8) geht hervor,

dass P_{eff} für jedes Gas separat berechnet werden muss. Experimentell konnte die Modellgleichung nach Maxwell keine zuverlässige Vorhersage für die Trennleistung von MMMs geben [12].

Duval beschrieb 1993, dass für jedes System einer MMM ein eigenes Modell erstellt werden muss. Er wies nach, dass die Permeabilität eines Gases in einem Zeolithen davon abhängt, in welchem Polymer dieser eingebettet ist. Die Permeabilität eines Gases in einem Zeolithen kann somit nicht als Materialeigenschaft betrachtet werden. Außerdem hielt Duval fest, dass das Permeationsverhalten der Einzelkomponenten, Polymer und Zeolith, nicht unabhängig voneinander ist und daher die bisherigen Permeabilitätsmodelle für mit Zeolith gefüllte Polymermembranen nicht zutreffend sind [136]. Ein Beispiel hierfür wird in Abb. 15 anhand einer MMM aus Polyvinylacetat, beladen mit dem Zeolith 4A-LTA gegeben.

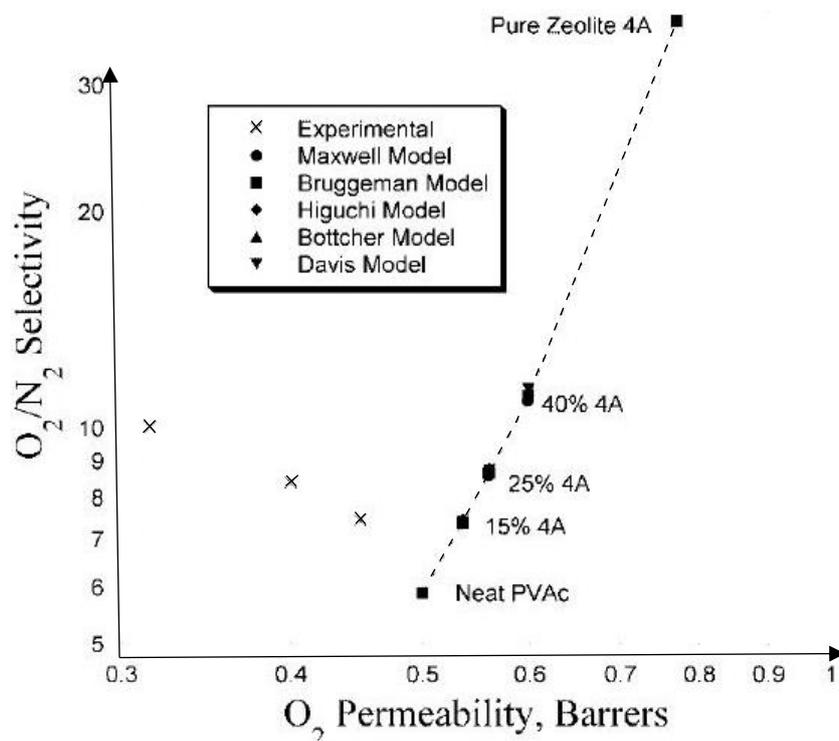


Abb. 15: Vergleich der vorhergesagten und experimentell ermittelten Permeabilität und Selektivität eines O_2 - N_2 -Gemisches in einer MMM, bestehend aus Polyvinylacetat und 4A-LTA. Verglichen wurden klassische Modelle mit experimentell erhaltenen Werten. Entnommen aus [12].

Diese Ergebnisse wurden in mehreren Arbeiten von Moore et al. dokumentiert und zeigen, dass kein Standardmodell den experimentellen Verlauf zuverlässig vorhersagen kann [12]. Dennoch konnte in verschiedenen Arbeiten ein Permeabilitätsanstieg bei gleichzeitiger Steigerung der Selektivität in MMMs gezeigt werden.

Das Review von Vinoba et al. aus dem Jahr 2017 fasst MMMs und die damit erhaltenen Ergebnisse zusammen. Um die Daten genauer zu präsentieren, wurden Permeabilitäts- und

Selektivitätsfaktoren eingeführt. Die Faktoren stellen das Verhältnis der Permeabilität von CO₂ und der Selektivität (CO₂/X) zwischen MMMs und der jeweiligen Polymermembran ohne Beladung her [14]. Hierfür wurde PSU mit unterschiedlichen Mengen ZIF-8 beladen. Der Anteil an ZIF-8 betrug 0,5, 24 und 32 Ma-%, wobei der Selektivitätsfaktor von 1,19 über 1,04 zu 1,03 mit steigender Beladung immer geringer wurde. Die Permeabilitätsfaktoren wurden zu 1,37 (0,5 Ma-% ZIF-8), 4,80 (24 Ma-% ZIF-8) und 4,00 (32 Ma-% ZIF-8) ermittelt [137–140]. Es muss ergänzt werden, dass die PSU-MMMs bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gemessen wurden, was die Aussagekraft der Daten mindert.

Zornoza et al. untersuchten eine PSU-MMM mit einer kombinierten Beladung aus 8 Ma-% ZIF-8 und 8 Ma-% Silicalit-1 (hydrophober LTA). Es zeigte sich eine Verdoppelung der CO₂-Permeabilität bei einem Selektivitätsfaktor von 0,75 für CO₂/CH₄ und von 0,58 für CO₂/N₂ [106]. Guo et al. wiesen für eine MOF-beladene PSU-MMM nach, dass bei einer Beladung von 20 Ma-% die CO₂-Permeabilität stark anstieg, während sich die Selektivität für CO₂/CH₄ nur geringfügig erhöhte. Bei einer Beladung von 30 Ma-% sank die Selektivität hingegen bei einer leicht höheren CO₂-Permeabilität stark ab [141]. Karatay et al. beschrieben für in PES eingebetteten SAPO-34 einen Anstieg der CO₂-Permeabilität bei einer Verringerung der CO₂-CH₄-Selektivität. Eine weitere Probe aus dieser Arbeit zeigte ein gegenteiliges Verhalten: Die CO₂-Permeabilität sank im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran, während die Selektivität für das Gaspaar CO₂/CH₄ signifikant anstieg [142].

2005 erkannten Moore et al., dass die Richtung, in die sich die Trennleistung von MMM im Robeson-Diagramm mit steigender Beladung an aktiven Füllstoffen entwickeln kann, einem Schema folgt [12]. In Abb. 16 werden diese Ereignisse in Kombination mit theoretischen Modellen am Beispiel einer mit 4A-LTA beladenen Polyetherimidmembran veranschaulicht.

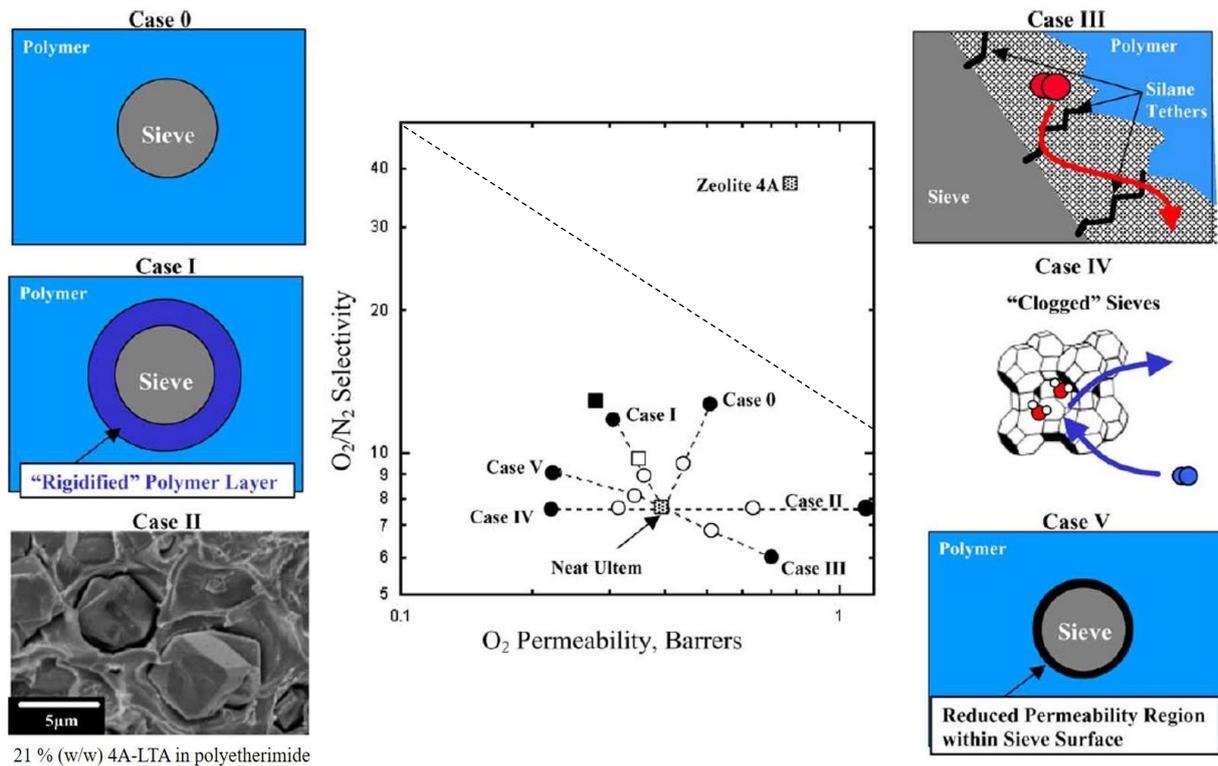


Abb. 16: Mögliche Ereignisse bei der Integration von 4A-LTA in Polyetherimid. Offene Symbole stellen eine 15 Ma-% Beladung dar, ausgefüllte Symbole eine Beladung von 35 Ma-%. Entnommen aus [12]. Die gestrichelte Linie zeigt das Robeson Upper Limit für das Gaspaar O_2/N_2 [135].

Die Modelle beschreiben zunächst Case 0, in dem die aktiven Füllstoffe perfekt in eine fehlstellenfreie Polymermatrix eingebettet wurden. Dieser Verlauf der Permeabilitäts- und Selektivitätssteigerung ist in Abb. 16 als Case 0, in Richtung einer Membran aus reinem 4A-LTA zu erkennen. Wie den erwähnten Literaturstellen zu entnehmen ist, tritt dieser Fall nicht auf, lässt sich aber durch klassische Modelle beschreiben. Wesentlich häufiger treten Case I und Case II, wie in Abb. 16 dargestellt, auf.

Case I beschreibt eine Versteifung der Polymerketten, die sich in der Nähe der Oberfläche der aktiven Füllstoffe befinden (Interphase). Dadurch kann der Zugang zu den Füllstoffen stark gemindert werden [143]. Die Bildung dieser Interphase ist bedingt durch die Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff [144]. Ohrt et al. beschreiben, dass die Interphase einige 10 nm weit in das Matrixpolymer hineinreichen kann [145, 146]. Moore et al. sowie Ohrt und Kruse konnten zeigen, dass dieser Fall auch dann eintritt, wenn Füllstoffe verwendet werden, die für Gase nicht permeabel sind [12, 36, 145, 146].

Harms und Ohrt zeigten außerdem, dass kleinere Füllstoffabstände einen größeren Anteil der Interphase hervorrufen als größere Abstände bei gleicher Füllstoffbeladung. Damit einher geht eine Verringerung der Diffusionskoeffizienten [37, 146, 147]. In verschiedenen Arbeiten wurde darauf hingewiesen, dass MMMs, die einen Case-I-Verlauf zeigen, eine höhere Löslichkeit für

Gase aufweisen, während der Diffusionskoeffizient sinkt. Der Diffusionskoeffizient ist scheinbar geringer, da gelöste Gase um die versteiften Polymerketten herum permeieren und damit einen längeren Diffusionsweg haben. Zum Teil sinkt der Diffusionskoeffizient tatsächlich, da mit größerer Entfernung zum Füllstoff die Polymerketten zwar beweglicher werden, jedoch nicht im gleichen Maße wie Polymerketten im Bulk der Membran [36, 37, 146, 148]. Die höhere Löslichkeit kann mit einem Sammeln der Gase in Fehlstellen der MMM erklärt werden bzw. mit einer teilweisen Adsorption an den aktiven Füllstoffen.

Des Weiteren ist in Abb. 16 zu sehen, dass in Case I die Permeabilität (aller Gase) verringert wird. Gase mit größerem kinetischen Durchmesser werden allerdings stärker von der Kettenversteifung beeinträchtigt als kleinere. Dadurch steigt die Selektivität im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran.

Case II aus Abb. 16 weist einen freien Raum (*Void*) zwischen den eingebetteten Füllstoffen und dem Matrixpolymer auf. Das führt dazu, dass Gase entlang der Voids diffundieren statt durch die aktiven Füllstoffe oder durch das Matrixpolymer, da hier der Transportwiderstand am geringsten ist. Außerdem steigt durch diese Freiräume scheinbar die Löslichkeit von Gasen in MMMs. Das liegt daran, dass sich die Gase in den Freiräumen sammeln, bevor sie vollständig durch die MMM permeieren. Voids in der Größenordnung von Abb. 16 treten häufig auf und führen zu einer drastischen Minderung der Selektivität von MMMs, wenn sie auch zu Defekten in der trennaktiven Deckschicht der Membran führen. Kommt es zusätzlich zu Füllstoffagglomeraten innerhalb der MMM, entsteht ein großer Zwischenraum. Das führt zur Annahme einer ‚falschen‘ Schichtdicke. Als Ergebnis werden fehlerhafte Werte für die Permeabilität erhalten. Abb. 17 bietet eine Veranschaulichung des Sachverhalts.

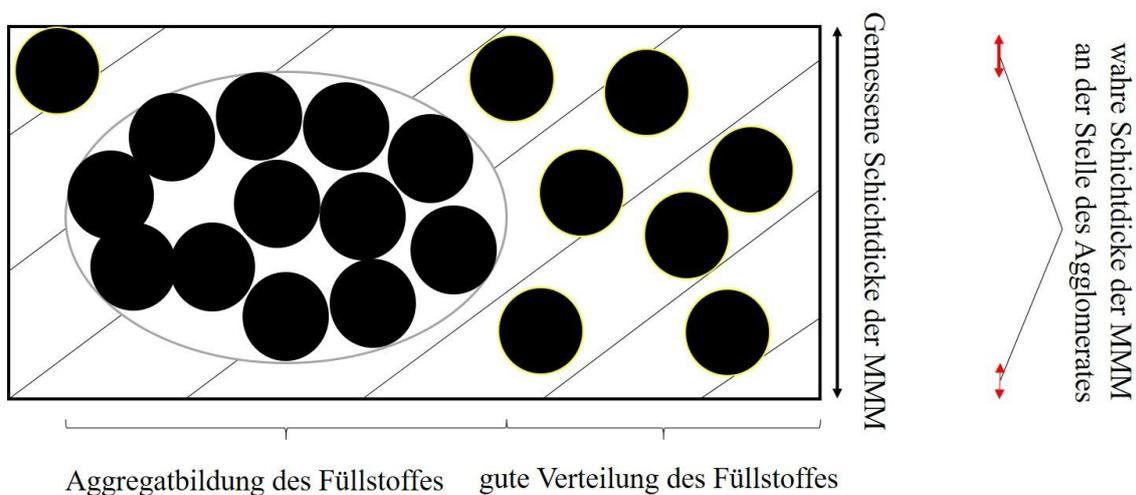


Abb. 17: Veranschaulichung der Agglomeratbildung in einer MMM und der daraus folgend fehlerbehafteten Werte für die Schichtdicke der MMM.

Wenn eine fehlerfreie Oberfläche der MMM vorhanden ist, steigt in diesem Fall scheinbar die Permeabilität, während die Selektivität unverändert bleibt (vgl. Case II in Abb. 16). Permeabilitäten von MMMs sollten daher im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran eher als Tendenz dargestellt werden. Abb. 18 zeigt mögliche Ursachen für die Entstehung von Case I und II. Dabei handelt es sich um Membranen, die via EIPS hergestellt wurden. Jedoch traten diese Effekte auch bei Membranen auf, die durch andere Verfahren, wie NIPS, angefertigt wurden.

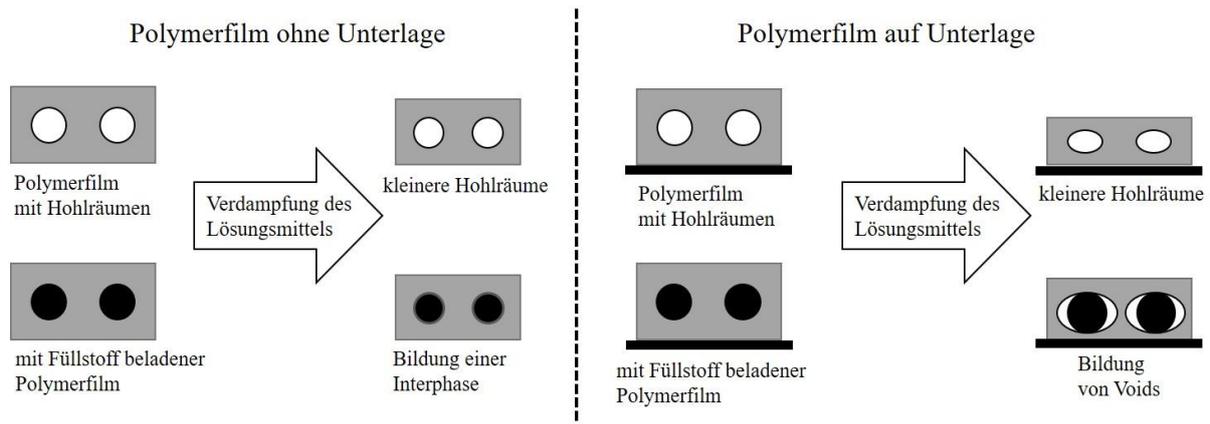


Abb. 18: Möglichkeiten zur Entstehung von Case I und II in MMMs. In dieser Arbeit tritt der Fall rechts neben der gestrichelten Linie ein, da die Polymerfilme stets auf einer Glasplatte gerakelt wurden. Bearbeitet nach [12, 144].

Um Case II zu überwinden, wurden die Oberflächen aktiver Füllstoffe, vor allem von Zeolithen, modifiziert. Meist erfolgte die Modifizierung über ein kurzkettiges Silan, um die Hydrophobie der Zeolithe zu erhöhen und mögliche Interaktionsstellen zwischen Füllstoff und Matrixpolymer zu schaffen. Mahajan zeigte, dass eine Modifizierung dazu führen kann, dass ein Bypass für die Gase in der MMM entsteht. Dadurch verringert sich die Selektivität bei gleichzeitig steigender Permeabilität [149, 150]. In Abb. 16 ist dieses Verhalten als Case III dargestellt. Damit ist Case III als eine ‚Subklasse‘ zu Case II zu betrachten.

Für hydrophile Zeolithe kommt Case IV hinzu, der impermeable Füllstoffe aufgrund blockierter Poren beschreibt. In Zeolithen wird dies häufig durch die Sorption von Wasser oder Methanol hervorgerufen. Der Grund ist in der starken Wechselwirkung dieser Moleküle mit dem Zeolithen zu finden. Vor allem sorbiertes Wasser lässt sich nicht durch Gase aus dem Zeolithen verdrängen. Auch ein Ausheizen von Polyetherimid-MMMs, die mit 4A-LTA beladen waren, bei bis zu 250 °C konnte diesen Effekt nicht mindern [12, 31, 151, 152]. In Case IV sinkt die Permeabilität der Gase aufgrund längerer Diffusionswege in der MMM, während die Selektivität unverändert bleibt. Damit ist Case IV eine ‚Subklasse‘ zu Case I.

Duval und Moore et al. beobachteten ebenfalls, dass Zeolithe innerhalb einer Polymermatrix eine verringerte Permeabilität für Gase zeigen [12, 136]. Gase mit größerem kinetischen Durchmesser, die dennoch in die Poren gelangen, werden von diesem Effekt stärker beeinflusst als Gase mit kleinem kinetischen Durchmesser. Das verursacht eine leichte Erhöhung der Selektivität bei Verringerung der Permeabilität im Vergleich zu einer unbeladenen Polymermembran. In Abb. 16 ist dieses Verhalten durch Case V repräsentiert. Eine eindeutige Erklärung für dieses Verhalten konnte abschließend nicht gegeben werden [12].

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele veränderter Trenncharakteristika von MMMs mit unterschiedlichen Matrixpolymeren und Füllstoffen. Diese Beispiele können den verschiedenen Eigenschaftsänderungen der MMMs aus Abb. 16 zugeordnet werden [13, 153–177]. In Tab.1 werden alle genannten Eigenschaftsänderungen (Case I bis V) zusammengefasst.

Tab. 1: Übersicht zu den möglichen Effekten in MMMs. Der Einfluss auf das Membranpolymer und die daraus folgende Eigenschaftsänderung der MMM sind den jeweiligen Effekten (Case I bis V) zugeordnet. Case I und II sind hervorgehoben, da ihnen die schwerste Gewichtung für Eigenschaftsänderungen in MMMs beigemessen wird.

Effekt	Einfluss auf das Membranpolymer	Eigenschaftsänderung der MMM im Vergleich zur Polymermembran
<u>Case I</u>	Versteifung der Polymerketten, Bildung einer Interphase	höhere Selektivität, geringere Permeabilität
<u>Case II</u>	Bildung von Voids im Membranpolymer	unveränderte Selektivität, höhere Permeabilität
Case III	Bildung von Bypässen um die Füllstoffe	geringere Selektivität, höhere Permeabilität
Case IV	kein direkter Einfluss auf das Polymer, blockierte Poren des Füllstoffes	unveränderte Selektivität, geringere Permeabilität (längere Diffusionswege)
Case V	kein direkter Einfluss auf das Polymer, Füllstoff mit reduzierter Permeabilität	höhere Selektivität, geringere Permeabilität (längere Diffusionswege)

Case I und Case II wird die schwerste Gewichtung für Eigenschaftsänderungen beigemessen. Das liegt daran, dass im Rahmen dieser Arbeit Case III als Subklasse zu Case II und Case IV als Subklasse zu Case I aufgefasst werden. Da sich der Nachweis des Case V als schwierig darstellt und er nur schwierig von Case I zu unterscheiden ist, musste dieses Verhalten im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden. Zudem konnte in der Literatur keine Erklärung für dieses Phänomen gefunden werden. Es wird davon ausgegangen, dass mehrere Effekte

gleichzeitig stattfinden können (z. B. Case I und Case II) und sich diese Effekte überlagern. Eine Überlagerung von Case I und Case II lässt sich auch aus der Arbeit von Ahn et al. ableiten. Hier wurden abhängig von der Füllstoffbeladung das berechnete Void-Volumen und die theoretische Dichte aufgetragen. Die gemessene Dichte des Komposits lag jedoch unter dem theoretischen Wert, was ein Hinweis auf die Bildung einer Interphase in der MMM ist. Da dennoch bereits bei geringen Beladungen von 5 Ma-% Voids in den REM-Aufnahmen dieser Arbeit zu erkennen waren, ist eine Überlagerung von Case I und II nicht auszuschließen [17]. Mithilfe von Gaspermeationsmessungen lässt sich nur grob abschätzen, welches Verhalten überwiegt, da die Summe der Effekte als eine gemeinsame Eigenschaftsänderung der MMM beobachtet wird. Durch die Untersuchung von MMMs mit unterschiedlichen Füllstoffbeladungen kann innerhalb einer Reihe jedoch eine Einschätzung erfolgen. Dadurch lässt sich beispielsweise erkennen, ob es eine Abhängigkeit der Füllstoffbeladung gibt, die das Permeationsverhalten der Gase in den MMMs bestimmt. Der Experimentalteil findet sich im Anhang dieser Arbeit.

3 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 3 sollen die Ergebnisse dieser Arbeit mithilfe von Daten aus der Literatur diskutiert werden. Es wurden zunächst die Eigenschaften des Matrixpolymers charakterisiert. Anschließend wurden die gewählten Füllstoffe untersucht. Es folgen die Ergebnisse der MMMs, um den Einfluss der Füllstoffe auf die Membraneigenschaften der unbeladenen Polymermembran zu bestimmen. Die untersuchten Gase waren CO₂ und CH₄. Dieses Gaspaar wurde gewählt, da es in der Anwendung als bekanntes Trennproblem vorliegt, z. B. in der Biogastrennung. Die für die Gastrennung relevanten Eigenschaften der gemessenen Gase werden in folgender Tabelle aufgeführt:

Tab. 2: Übersicht der relevanten Eigenschaften der untersuchten Gase für die Gastrennung mit Membranen. ^a[178]; ^b[179, 180]; ^c [178]; ^d[22].

Gas	kritische Temperatur [K] ^a	Löslichkeit (in PSU) [cm ³ (STP)/(cm ³ ·bar)] ^b	Löslichkeit (in PDMS) [cm ³ (STP)/(cm ³ ·bar)] ^c	kinetischer Durchmesser [Å] ^d
CH ₄	191,05	0,161	0,42	3,8
CO ₂	304,21	0,547	1,29	3,3

CH₄ weist einen größeren kinetischen Durchmesser auf als CO₂. Zudem wird die Korrelation zwischen kritischer Temperatur und Löslichkeit der Gase in einem Polymer deutlich. Es muss beachtet werden, dass die Löslichkeit eines Gases in der Membran nicht nur vom Material abhängig ist, sondern auch vom Lösungsmittel, aus dem die Membran hergestellt wurde [181]. Zahlenwerte von Löslichkeiten können daher variieren, obwohl dasselbe Material untersucht wurde. Die Trends der Löslichkeit, also die höhere Löslichkeit von CO₂ gegenüber CH₄, bleiben dennoch erhalten. Die Wahl des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelsystems nimmt folglich nicht nur Einfluss auf die entstehende Struktur der Membran (vgl. Abb. 8), sondern auch auf deren Gastrenneigenschaften.

3.1 Untersuchungen am Matrixpolymer PSU

Um den Einfluss der Füllstoffe auf die Eigenschaften der MMMs besser bewerten zu können, sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen des unbeladenen Matrixpolymers PSU gezeigt und diskutiert werden. Durch die Verwendung desselben Lösungsmittelsystems sind die Daten der unbeladenen PSU-Membran und der verschiedenen MMMs untereinander vergleichbar.

3.1.1 Wahl der Membranstruktur

Die Wahl der Membranstruktur war im Rahmen dieser Arbeit essenziell, da für die Einbettung der Füllstoffe eine ausreichend dicke trennaktive Deckschicht erzeugt werden musste. Die Einbettung von Füllstoffen sorgt jedoch dafür, dass MMMs spröde werden. Daher war es zwingend notwendig, Membranen mit Stützstruktur herzustellen, die dem schlagartig einsetzenden Druckunterschied in der Timelag-Apparatur während der Gaspermeationsmessungen trotz hoher Füllstoffbeladungen bis 50 Ma-% standhielten. Vor allem bei hohen Füllstoffbeladungen ab 30 Ma-% konnten Membranen ohne Stützstruktur in der Timelag-Apparatur nicht untersucht werden. Sie wurden aufgrund des schlagartigen Druckunterschiedes beim Öffnen der Ventile in der Apparatur zerrissen.

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, kann die Struktur einer Membran durch Variation der Herstellungsparameter eingestellt werden. Daraus abgeleitet wurde vor der Einbettung von Füllstoffen in Voruntersuchungen über den Trocken-nass-Phaseninversionsprozess gezielt eine passende Membranstruktur erzeugt (vgl. Abb. 19).

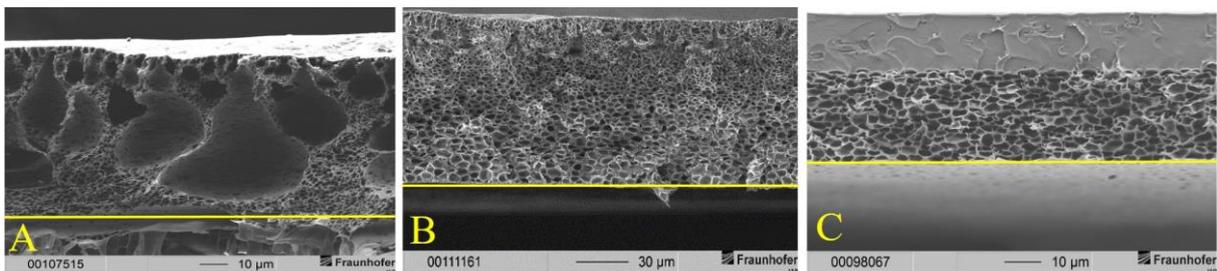


Abb. 19: Durch Variation der Herstellungsparameter gezielt angepasste Strukturen für PSU-Membranen. A: Membran mit sehr dünner trennaktiver Deckschicht und Kavernen aus einer 20 Ma-% Gießlösung mit einem Lösungsmittelverhältnis von 70:30 (THF:DMAc). B: Membran aus einer 25 Ma-% Gießlösung mit einem Lösungsmittelverhältnis von 94:6 (THF:DMAc). C: Membran aus einer 20 Ma-% Gießlösung in THF. Alle gezeigten Membranen wurden in destilliertem Wasser gefällt. Zu beachten ist die unterschiedliche Vergrößerung der Aufnahmen für die bessere Vergleichbarkeit der Membranstrukturen. Die gelben Linien markieren jeweils das untere Ende der Bruchkanten.

In der Literatur finden sich Strukturen, wie sie in Abb. 19 A und Abb. 19 B zu sehen sind [82, 84, 95, 96, 182]. Strukturen wie in Abb. 19 A sollen einen geringen Transportwiderstand gewährleisten, da die trennaktive Deckschicht besonders dünn ist. Die darunter zu erkennenden tropfenförmigen Kavernen sorgen dafür, dass das Gas schnell von der trennaktiven Deckschicht abtransportiert werden kann. Diese Struktur ist jedoch nur bedingt druckstabil. Außerdem kann in die sehr dünne trennaktive Deckschicht kein Füllstoff eingebettet werden. In Abb. 19 B ist durch die schwammartige Struktur zwar die Druckstabilität gegeben, allerdings ist auch hier

eine Einbettung von Füllstoffen in die trennaktive Deckschicht aufgrund der geringen Schichtdicke nicht möglich. Daher wurde über verschiedene Herstellungsparameter gezielt die Struktur in Abb. 19 C erzeugt. Zu den Herstellungsparametern gehören die Variation der Lösungsmittelverhältnisse und die Polymerkonzentration in der Gießlösung sowie die Wahl des Fällmediums. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig eine Pseudo-Kompositstruktur über den Trocken-nass-Phaseninversionsprozess hergestellt werden [97]. Der detaillierte Ablauf zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Membranen findet sich in Kap. 6.4 und 6.5. Abb. 20 zeigt nachfolgend die nach dem Trocken-nass-Phaseninversionsprozess entstandene Struktur.

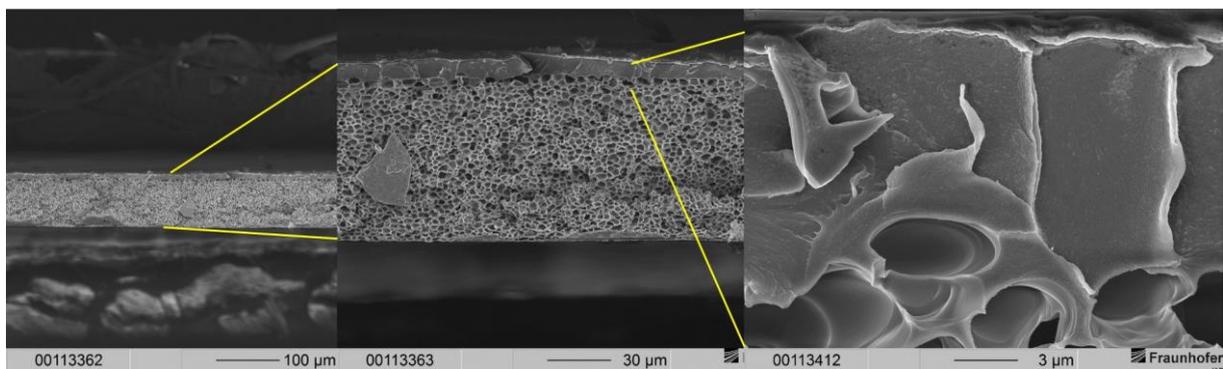


Abb. 20: Struktur der PSU-Membran ohne Füllstoffbeladung. Dargestellt ist eine Membran aus einer 20 Ma-% Gießlösung mit einem Lösungsmittelverhältnis von 80:20 (THF:DMAc). Ein geringeres THF-DMAc-Verhältnis führte zu dünneren trennaktiven Deckschichten. Gefällt wurde die Protomembran in Ethanol.

Durch die Variation des Lösungsmittelverhältnisses konnte die Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht und der Stützstruktur der Membran eingestellt werden. Es wurde im Mittel eine trennaktive Deckschicht von $12 (\pm 3) \mu\text{m}$ eingestellt. Dieser Wert wurde für die Berechnung der Permeabilität genutzt. Die minimal bzw. maximal beobachteten Schichtdicken stellen Extremwerte dar, weshalb sie bei der Berechnung der Permeabilität vernachlässigt wurden.

Nicht alle MMMs zeigten in REM-Aufnahmen eine so deutlich ausgeprägte trennaktive Deckschicht, wie sie in Abb. 20 zu sehen ist. Es konnte folglich nicht zweifelsfrei die Dicke der trennaktiven Deckschicht bestimmt werden. Das machte es nahezu unmöglich, eine aussagekräftige Permeabilität zu berechnen. Daher wurde mittels beobachteter Schichtdicke in Abb. 20 ($12 \mu\text{m}$) die Permeabilität von Helium in unbeladenen PSU-Membranen berechnet. Helium wurde gewählt, da es kaum löslich in PSU ist und keine Wechselwirkungen zwischen Helium und Polymer vermutet werden. Wechselwirkungen zwischen Helium und den später verwendeten Füllstoffen für die MMMs können vernachlässigt werden. Mit der Schichtdicke von $12 \mu\text{m}$ ist für unbeladene PSU-Membranen im Mittel eine Heliumpermeabilität von 13,6 Barrer berechnet worden. In MMMs wurde die Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht

so angepasst, dass eine Heliumpermeabilität von etwa 13,6 Barrer ermittelt wurde. Durch die Normierung der Schichtdicke auf die Heliumpermeabilität sollte die Vergleichbarkeit der Permeabilitätsdaten von CO₂ und CH₄ gewährleistet werden.

3.1.2 Charakterisierung des Matrixpolymers

Anhand der REM-Aufnahmen aus Kap. 2.5 und Kap. 3.1.1 wurde veranschaulicht, dass die Pseudo-Kompositstruktur reproduzierbar eingestellt werden kann. Nachfolgend wird die Gastrennleistung und der Gastransport durch die unbeladene PSU-Membranen diskutiert. Abb. 21 zeigt den Verlauf von Timelag-Messungen mit CO₂ und CH₄ an einer unbeladenen PSU-Membran.

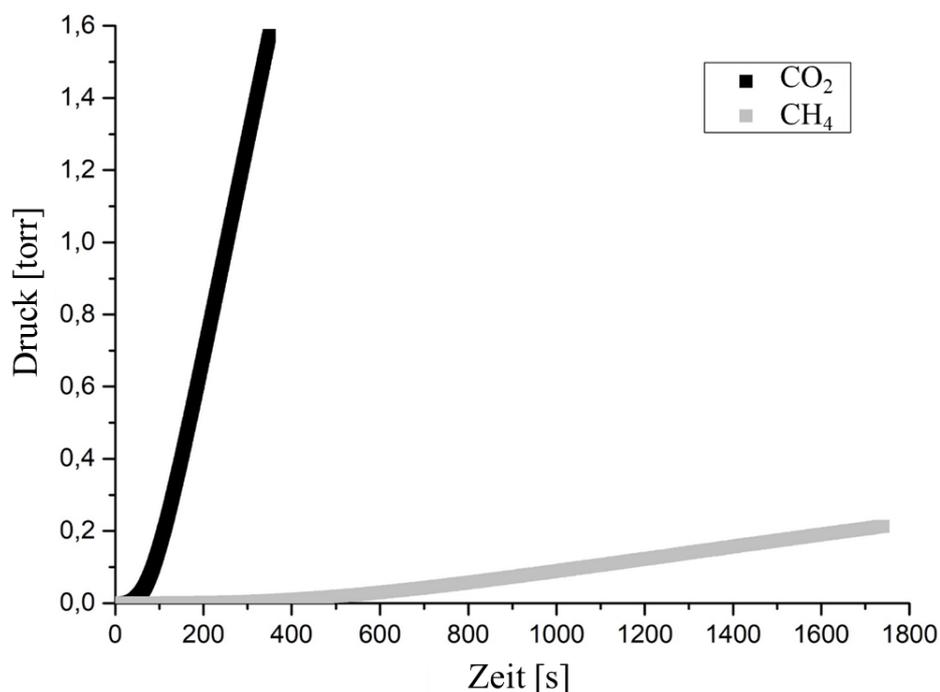


Abb. 21: Verlauf der Permeation von CO₂ und CH₄ durch die PSU-Membran aus Abb. 20. Beide Gase wurden nacheinander gemessen. Der schwarz dargestellte Druckanstieg über der Zeit zeigt das Permeationsverhalten von CO₂. Der grau dargestellte Verlauf zeigt das Permeationsverhalten von CH₄.

Die Abbildung zeigt den typischen Verlauf einer Timelag-Messung. Im instationären Bereich wird die Membran mit Gas gesättigt. Dieser Bereich ist für CH₄ wesentlich größer als für CO₂, was an der schlechteren Löslichkeit von CH₄ im Vergleich zu CO₂ liegt. Im quasistationären Bereich ist die Membran vollständig mit dem permeierenden Gas gesättigt. Es sorbiert auf der Feedseite nur so viel Gas, wie auf der Permeatseite desorbiert. Die aus den Messungen erhaltenen Werte sind in Tab. 3 zusammengefasst und stellen den Ausgangspunkt für diese Arbeit dar.

Tab. 3: Eigenschaften der unbeladenen PSU- und Polydimethylsiloxanmembranen. Der Masseverlust bei PSU bezieht sich auf die TGA-MS-Messungen. Da für die TGA-MS-Untersuchungen an MMMs nur unbeschichtete Proben verwendet wurden, wurde diese Untersuchung für PDMS nicht durchgeführt. * Entnommen aus [25].

Polymer	Eigenschaft	Einheit	Zahlenwert
PSU	Permeabilität CO ₂	Barrer	7,29
	Permeabilität CH ₄	Barrer	0,20
	Diffusionskoeffizient CO ₂	cm ² /s	$5,38 \cdot 10^{-9}$
	Diffusionskoeffizient CH ₄	cm ² /s	$9,89 \cdot 10^{-10}$
	idealer Trennfaktor (CO ₂ /CH ₄)	—	35,9
	Schichtdicke (trennaktive Deckschicht)	µm	12
	T _g	°C	190*
	Masseverlust (bis 190 °C)	%	0,2
PDMS	Permeabilität CO ₂	Barrer	2921
	Permeabilität CH ₄	Barrer	898
	Diffusionskoeffizient CO ₂	cm ² /s	$1,12 \cdot 10^{-5}$
	Diffusionskoeffizient CH ₄	cm ² /s	$1,21 \cdot 10^{-5}$
	idealer Trennfaktor (CO ₂ /CH ₄)	—	3,3
	Schichtdicke	µm	59
	T _g	°C	-123*
PSU + PDMS	Permeabilität CO ₂	Barrer	7,20
	Permeabilität CH ₄	Barrer	0,19
	Diffusionskoeffizient CO ₂	cm ² /s	$4,83 \cdot 10^{-9}$
	Diffusionskoeffizient CH ₄	cm ² /s	$8,27 \cdot 10^{-10}$
	idealer Trennfaktor (CO ₂ /CH ₄)	—	37,1
	Schichtdicke PSU + PDMS	µm	12+2

Anhand dieser Daten wurden die Gastrenneigenschaften der MMMs bewertet. An den Werten für die Diffusionskoeffizienten wird deutlich, dass das glasartige PSU die Gase zum Teil nach ihrer Größe trennt. Im gummiartigen PDMS ist dies kaum der Fall. Aus dem Anstieg im quasistationären Bereich lässt sich nach Gleichung (9) die Permeabilität der Gase berechnen. Es wurden für CO₂ und CH₄ im Mittel Permeabilitäten von 7,20 bzw. 0,19 Barrer berechnet. In der Literatur finden sich für CO₂ (5,6 Barrer) geringere und für CH₄ (0,25 Barrer) höhere Permeabilitäten [61, 183]. Die Ursache liegt im unterschiedlichen Gastransport in den Membranen. Dieser resultiert daraus, dass die Membranen in der Literatur aus anderen Lösungsmittelsystemen hergestellt wurden. Aus dem quasistationären Bereich lässt sich mithilfe des Anstieges der Geraden der ideale Trennfaktor berechnen. Dieser lag für die beschichteten, unbeladenen PSU-Membranen im Mittel bei 37,1. Das bedeutet, dass in der Zeit, in der ein Molekül CH₄ durch die Membran permeiert, durchschnittlich 37,1

Kohlenstoffdioxidmoleküle durch die Membran permeieren. In der Literatur finden sich für PSU im Falle von Flachmembranen ideale Trennfaktoren für das Gaspaar CO₂/CH₄ zwischen 19,5 und 37 [8, 61, 183–187].

Der Timelag selbst korreliert mit der Durchbruchzeit eines Gases durch eine Membran. Der Timelag von CO₂ lag bei den PDMS-beschichteten unbeladenen PSU-Membranen bei 130 bis 140 s. Für CH₄ wurde ein Timelag von etwa 800 s gemessen. Unterschiede im Timelag kommen durch die variierende Dicke der trennaktiven Deckschicht (12±3 µm) zustande. Durch die Korrelation mit der Durchbruchzeit lässt sich aus dem Timelag nach Gleichung (11) der Diffusionskoeffizient berechnen. Für CO₂ wurde für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $4,83 \cdot 10^{-9}$ cm²/s berechnet, im Fall von CH₄ ein Wert von $8,27 \cdot 10^{-10}$ cm²/s.

Die Löslichkeit der Gase wurde, bedingt durch den Messaufbau und durch die gemessenen Daten, nach Gleichung (12) aus der Permeabilität und dem Diffusionskoeffizienten berechnet. Durch die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Permeabilität und dem Diffusionskoeffizienten (vgl. Gleichung (12)) hat sie in dieser Arbeit eine geringe Aussagekraft und wird zur Diskussion der Ergebnisse nicht herangezogen.

Um nachzuweisen, dass die PDMS-Beschichtung keinen Einfluss auf die Trennleistung der MMMs nimmt, wurden drei PDMS-Membranen hergestellt und mittels Gaspermeationsmessungen charakterisiert. Eine Voraussetzung für die Vernachlässigung dieser Schicht ist ein wesentlich schnellerer Gastransport in der PDMS-Beschichtung als in der trennaktiven Deckschicht der PSU-Membranen. Der schnellere Gastransport konnte anhand eigener Messungen nachgewiesen werden. Es zeigen sich in Tab. 3 für die Gase CO₂ und CH₄ Permeabilitäten, die etwa drei Größenordnungen über der der unbeladenen PSU-Membran liegen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass die Defektzahl in der trennaktiven Deckschicht sehr gering ist. Dies zeigt sich anhand kaum veränderter Permeabilitäten zwischen der unbeschichteten und der PDMS-beschichteten PSU-Membran. Wie Tab. 3 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Werte nur geringfügig. Diese Unterschiede liegen im Rahmen der Messunsicherheit. Mit etwa 2 µm Dicke wurde die PDMS-Beschichtung als hinreichend dünn bewertet. Somit wurde vonseiten des Gastransportes die PDMS-Beschichtung bei der Berechnung der Gastrenneigenschaften vernachlässigt.

TGA-MS-Untersuchungen sollten speziell bei den MMMs Hinweise auf blockierte Poren geben. Im Unterschied zur Stickstoffadsorption wurden die Proben nicht vorher ausgeheizt, sodass eventuell vorhandene Lösungsmittelreste oder Feuchtigkeit in den Füllstoffen die Porenöffnungen blockieren könnten. Vor allem Wassermoleküle besetzen in Zeolithen oft die Porenöffnungen [112].

Um einen Einfluss des Matrixpolymers auf die TGA-MS-Untersuchungen auszuschließen, wurden auch an der unbeladenen Membran Messungen durchgeführt. Es zeigte sich im gemessenen Temperaturbereich bis 190 °C ein Masseverlust von 0,2 % (vgl. Abb. 70). Es konnten keine Moleküle im Massenspektrometer detektiert werden. Jedoch könnte es sich bei dem Masseverlust um Wasser handeln. Laut technischem Datenblatt zu PSU kann dieses bis zu 0,2 Ma-% Wasser aufnehmen [188]. Ein späterer Einfluss des Matrixpolymers auf die TGA-MS-Untersuchungen der MMMs wird daher vernachlässigt. PDMS wurde in diese Untersuchungen nicht miteinbezogen, da der Fokus auf den Eigenschaften der MMMs lag.

3.2 Verwendete Füllstoffe

Die zur Herstellung von MMMs verwendeten aktiven Füllstoffe waren SAPO-34 und ZIF-8 (Abb. 22).

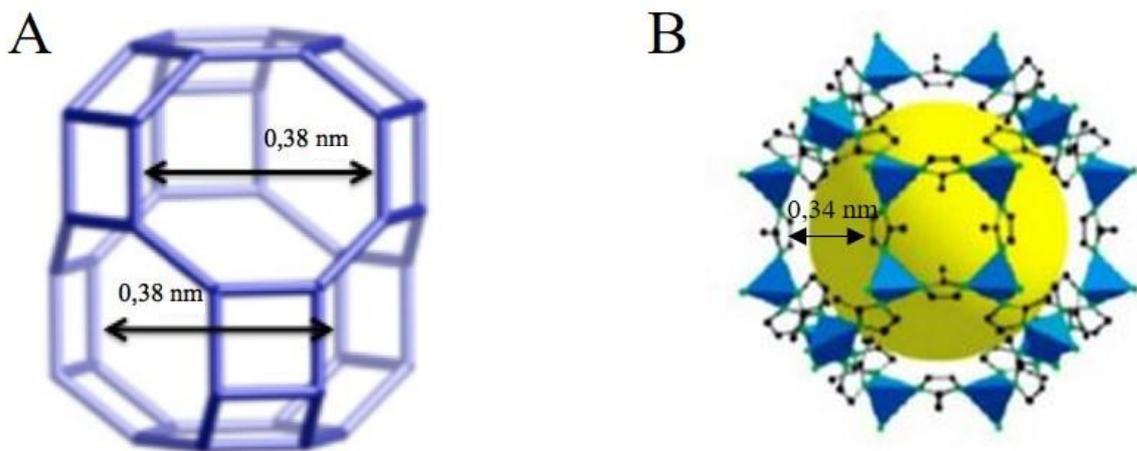


Abb. 22: Elementarzellen der aktiven Füllstoffe. A: SAPO-34. B: ZIF-8. Die Größe der Porenöffnungen ist mit dargestellt. Entnommen aus [189, 190].

Aus beiden Füllstoffen können jeweils Gastrennmembranen mit sehr guten Trenneigenschaften gefertigt werden, da die Porenöffnungen eine Art Siebfunktion besitzen. Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser unterhalb der Porenöffnung können durch den Füllstoff diffundieren. Gase mit größerem kinetischen Durchmesser werden zurückgehalten. Die Größe der Porenöffnungen beträgt bei SAPO-34 0,38 nm. ZIF-8 besitzt eine Porenöffnung von 0,34 nm. Für ZIFs ist allerdings bekannt, dass die Porenöffnungen nicht starr sind: Die Imidazolium-Linker können sich entlang einer Achse zwischen zwei Metallkationen drehen (vgl. Abb. 23), wodurch das Porenfenster vergrößert vorliegen kann.

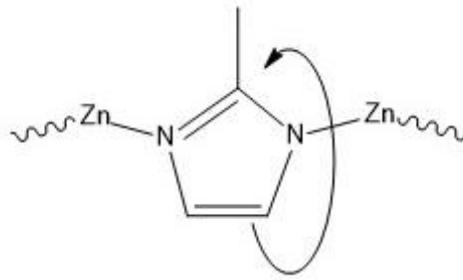


Abb. 23: Schematische Darstellung der freien Drehbarkeit der Imidazolium-Linker.

Das bedeutet letztendlich, dass auch Atome oder Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser über 0,34 nm in die Poren von ZIF-8 gelangen können. Dieses Phänomen bei ZIFs ist auch unter dem Begriff ‚Atmung‘ bekannt [124, 191]. Die Permeabilität ist durch den Transportmechanismus (vgl. Kap. 2.2) dieser mikroporösen Materialien wesentlich höher als in Polymermembranen [113, 114, 119–121, 183, 192–194]. Wegen ihrer guten Gastrenneigenschaften werden diese Füllstoffe verwendet, um MMMs herzustellen. So liegt z. B. der ideale Trennfaktor von SAPO-34 für das Gaspaar CO₂/CH₄ in der Literatur zwischen 80 und 120 [192, 195]. Die Trennleistung der Füllstoffe soll so genutzt werden, ohne dabei den teuren keramischen Träger verwenden zu müssen.

Da SAPO-34 und ZIF-8 Materialien darstellen, die in der Lage sind, Gase zu trennen, werden diese als aktive Füllstoffe bezeichnet. Um die Einbettungsmöglichkeit und die Möglichkeit des molsiebenden Effektes der aktiven Füllstoffe zu verdeutlichen, wurden diese charakterisiert. Bei ZIF-8 wurden zwei Chargen verwendet. Eine Charge stellt ZIF-8 (Basolite Z1200) der Firma BASF SE dar, der kommerziell vertrieben wird. Über bedingt komplexe Syntheseruten konnte in dieser Arbeit eine zweite Charge ZIF-8 selbst hergestellt werden (vgl. Kap. 6.3.1) [138, 196–198]. Die selbsthergestellte Charge ZIF-8 hat einen Füllstoff mit denselben chemischen Eigenschaften wie Z1200 bei verringerter spezifischer Oberfläche hervorgebracht. Somit sollte der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Transporteigenschaften der MMMs untersucht werden. Um die beiden Chargen besser unterscheiden zu können, wird für Basolite Z1200 im Folgenden dessen kommerzielle Bezeichnung Z1200 verwendet.

Messungen mittels Röntgenbeugung (XRD) gaben Aufschluss über die Kristallstruktur des selbst synthetisierten ZIF-8 und darüber, ob es sich tatsächlich um ZIF-8 handelte oder um Polymorphe. Polymorphe können bei der Synthese entstehen. Sie stellen ein Material dar, das in verschiedenen Modifikationen vorkommt. Das bedeutet, dass das Material aus den gleichen Atomen aufgebaut ist, aber sich die räumliche Anordnung unterscheidet. Das führt zu unterschiedlichen Eigenschaften der Materialien. Sowohl Diamant als auch Grafit sind beispielsweise Polymorphe, wobei Diamant einen Isolator darstellt, während Grafit ein

anisotroper Leiter ist. Die Daten der Voruntersuchungen an den aktiven Füllstoffen zeigt Abb. 24.

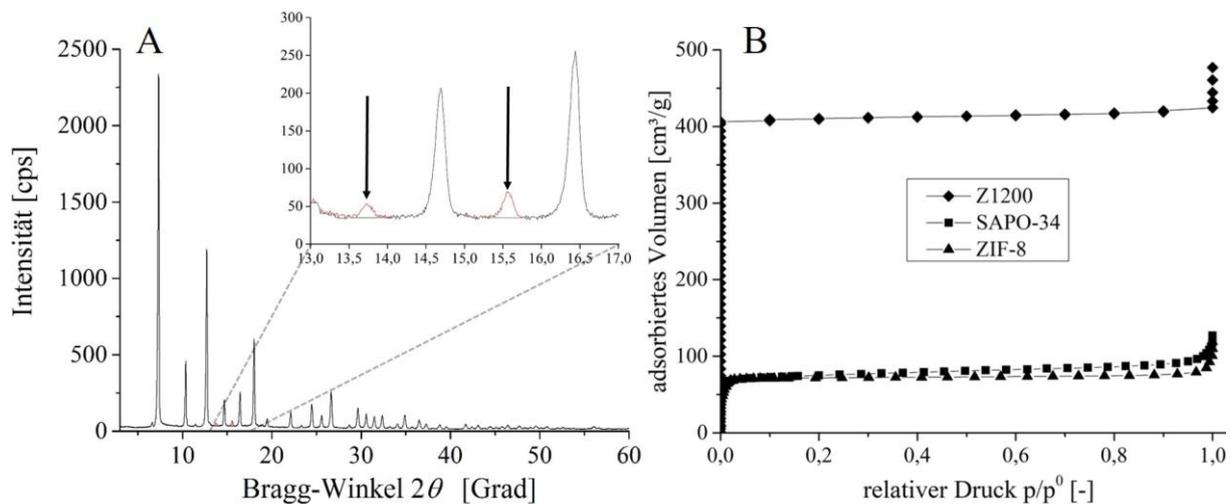


Abb. 24: Ergebnisse der Röntgenbeugung und der Stickstoffadsorption. A: Diffraktogramm der Untersuchung an ZIF-8. Zu sehen sind die gemessene (rot) und die modellierte (schwarz) Streukurve. Die Pfeile im Bildausschnitt in A zeigen zusätzliche Röntgenreflexe in der gemessenen Streukurve. B: Adsorptionsisothermen von SAPO-34, ZIF-8 und Z1200.

Anhand des Diffraktogramms in Abb. 24 A zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den in der Datenbank hinterlegten Röntgenreflexen. Lediglich die Röntgenreflexe bei Bragg-Winkeln von 13 und 15,6° weisen auf Polymorphie hin. Sollten sich die Polymorphie in den Poren des ZIF-8 gebildet haben, so ist ein Großteil der spezifischen Oberfläche nicht für die Adsorption von Molekülen bzw. Atomen verfügbar.

Abb. 24 B stellt die Ergebnisse der Stickstoffadsorption dar. Alle Füllstoffe zeigen den Verlauf einer Typ-I-Isotherme, was auf mikroporöse Materialien mit Poren bis 2 nm Durchmesser hinweist [199, 200]. Dies entspricht dem für Materialien wie ZIFs und Zeolithe erwarteten Verlauf. Bei kleinen Drücken konnte ein starker Anstieg des adsorbierten Gases beobachtet werden, gefolgt von einem Plateau bis zur Kapillarkondensation des N₂ nahe dem Sättigungsdampfdruck. Ein leichter Anstieg des Plateaus weist auf vorhandene Mesoporen (2 bis 50 nm) hin [200]. Z1200 zeigt ein wesentlich höheres adsorbiertes Volumen als die anderen aktiven Füllstoffe. Daraus resultiert eine spezifische Oberfläche von 1874 m²/g. Dieser Wert stimmt mit Literaturwerten überein [201]. SAPO-34 und ZIF-8 besitzen mit 330 bzw. 316 m²/g eine ähnliche spezifische Oberfläche. Die spezifischen Oberflächen von SAPO-34 und ZIF-8 liegen unter den in der Literatur angegebenen Werten. Für SAPO-34 finden sich Werte von 510

bis 652 m²/g, für ZIF-8 1630 bis 1844 m²/g [118, 195, 201–203]. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen an den aktiven Füllstoffen zusammengefasst.

Tab. 4: Übersicht der Eigenschaften der eingesetzten aktiven Füllstoffe. V_{total} = gesamtes Porenvolumen; V_{mikro} = Mikroporenvolumen; D50 bzw. D90 = 50 bzw. 90 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert. Der Masseverlust und die dabei detektierten Moleküle beziehen sich auf TGA-MS-Untersuchungen.

	SAPO-34	ZIF-8	Z1200
S_{BET} [m²/g]	330	316	1874
V_{total} (bei p/p₀ = 0,95) [mL/g]	0,1510	0,1208	0,6540
V_{mikro} [mL/g]	0,1210	0,1060	0,6288
D50 [µm]	0,20	5,20–5,41	15,33–15,82
D90 [µm]	0,34	9,92–10,21	53,96–54,50
Masseverlust [%]	23,31	15,72	0,45
detektierte Moleküle	N ₂ , H ₂ O, O ₂	N ₂ , H ₂ O, O ₂	N ₂ , H ₂ O, O ₂

Die geringere spezifische Oberfläche von ZIF-8 gegenüber Z1200 kann mit den durch Röntgenbeugung identifizierten Polymorphen erklärt werden. Es kann angenommen werden, dass diese einen Teil der Poren von ZIF-8 blockieren, sodass während der Stickstoffadsorption weniger N₂ adsorbiert werden kann als bei Z1200. Die, verglichen mit Literaturwerten, kleine spezifische Oberfläche von SAPO-34 konnte nicht abschließend geklärt werden. Es ist jedoch möglich, dass bei der Synthese des Materials die entstehenden Kristallgitter teilweise ineinander gewachsen sind. Somit wäre ein Teil der spezifischen Oberfläche von SAPO-34 nicht für Gase zugänglich.

Z1200 zeigt im Vergleich zu SAPO-34 und ZIF-8 große Werte für die Partikelgröße. D50 und D90 bedeutet, dass 50 bzw. 90 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Es wird vermutet, dass die hohen Werte für D50 und für D90 zustande kommen, weil sich während der Partikelgrößenbestimmung Agglomerate bildeten. Dieses Phänomen tritt häufig bei sehr kleinen Partikeln auf.

Trotz der kleinen spezifischen Oberfläche von SAPO-34 und ZIF-8 machen die Mikroporenvolumina V_{mikro} mit 80 bzw. 88 % einen Großteil des gesamten Porenvolumens V_{total} aus. Daher wird vermutet, dass der molsiebende Effekt dieser Materialien dennoch vorhanden sein muss. In Z1200 macht das Mikroporenvolumen etwa 96 % des gesamten Porenvolumens aus.

TGA-MS-Messungen zeigten den Masseverlust der aktiven Füllstoffe und die dabei detektierten Moleküle. Abb. 25 zeigt den Masseverlust der aktiven Füllstoffe mit zunehmender Temperatur.

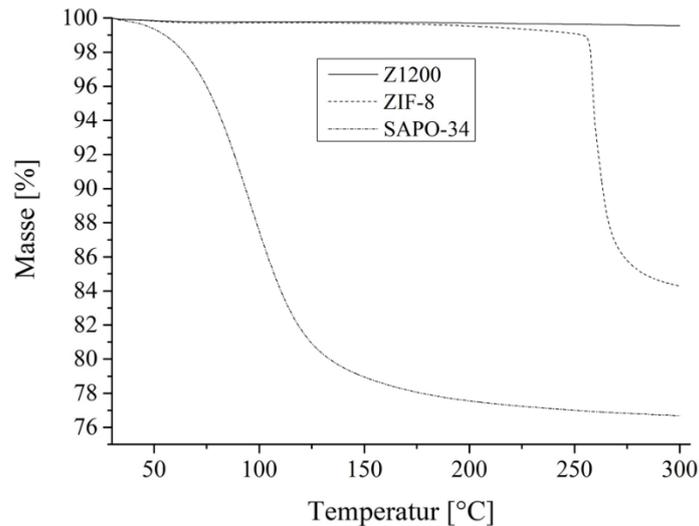


Abb. 25: TGA-Untersuchungen der aktiven Füllstoffe. Dargestellt ist der Masseverlust in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Untersuchung von SAPO-34 ergab einen Masseverlust von 23,3 %. Bei ZIF-8 zeigte sich bis zu einer Temperatur von 255 °C ein Masseverlust von etwa 1 %. Ab 260 °C zeigte sich eine Verringerung der Masse von etwa 13 %. Bei Z1200 ist lediglich ein Masseverlust von unter 0,5 % zu erkennen. Mittels Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, welche Moleküle die untersuchten Proben beim Erhitzen durch die TGA verließen (Abb. 26).

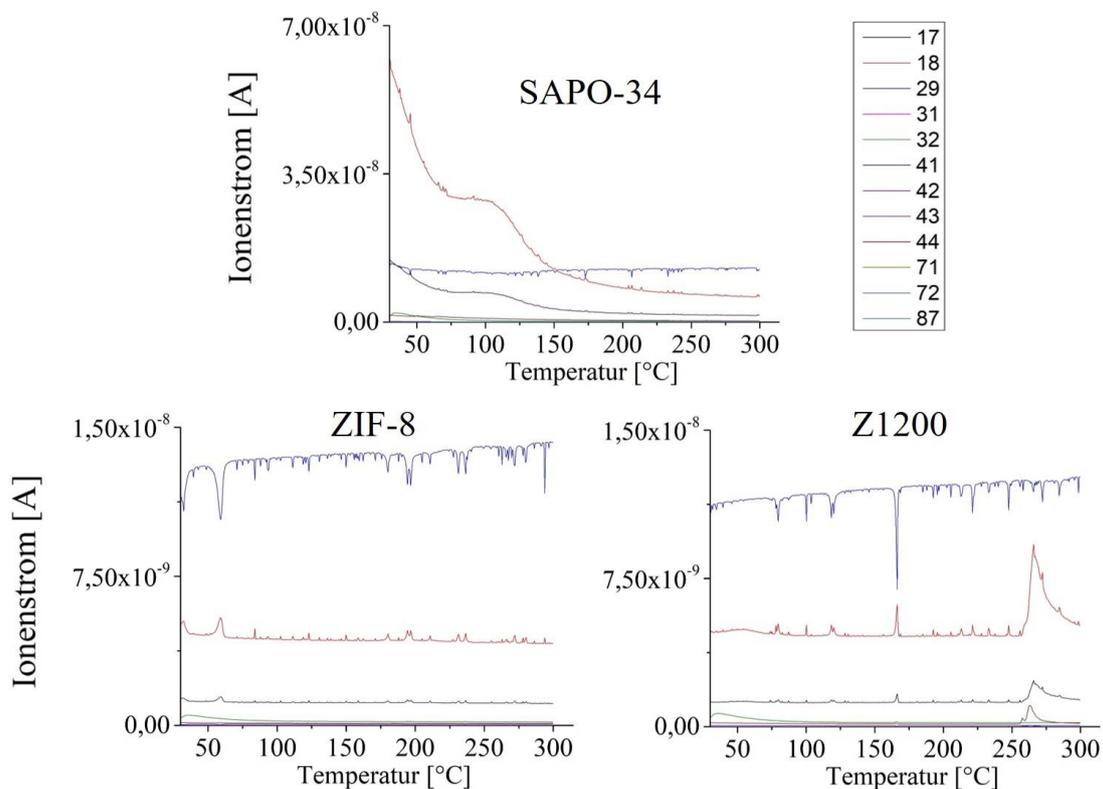


Abb. 26: Ergebnisse der Massenspektrometrie der aktiven Füllstoffe. Dargestellt ist der Ionenstrom in Abhängigkeit der Temperatur. Oben rechts stehen die für diese Messungen einbezogenen Massenzahlen als Farblegende. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

Wasser mit Massenzahlen (MZ) von 17 bzw. 18 machte den Hauptteil des Masseverlustes bei SAPO-34 aus. Ein kleines Signal für O₂ (MZ = 32) ist in allen untersuchten Proben zu finden, was durch den Messaufbau bedingt nicht gänzlich zu vermeiden war. Zudem findet sich N₂ mit der Massenzahl von 29. Die Massenzahl kommt zustande, da N₂ in diesem Fall aus den stabilen Isotopen ¹⁴N und ¹⁵N zusammengesetzt ist. N₂ wurde als Spülgas verwendet und tritt daher in allen Messungen auf. In der Probe ZIF-8 konnten O₂ (MZ = 32) und Wasser (MZ = 17 und 18) nachgewiesen werden. O₂ trat auch hier als Verunreinigung nur zu Beginn der Messung auf. Ab einer Temperatur von etwa 260 °C setzte ein starker Verlust von Masse bei ZIF-8 ein. Die vermehrte Detektion von Wasser (MZ = 17 und 18) und Molekülen mit der Massenzahl 44 lässt die Vermutung zu, dass es sich um die Zersetzung des Materials handelte. CO₂ weist die Massenzahl 44 auf, aber auch ein Fragment von Dimethylacetamid (DMAc) zeigt diese MZ im Massenspektrometer (MS). Für die Synthese von ZIF-8 wurde allerdings kein DMAc verwendet. Zudem würden sich für DMAc auch Fragmente mit den Massenzahlen 43 und 87 zeigen. Dies ist allerdings nicht der Fall. Daher kann davon ausgegangen werden, dass im MS CO₂ detektiert wurde. Daraus folgt, dass sich das Material ab 260 °C zersetzte, was mit Werten aus der Literatur übereinstimmt. Bei der Probe Z1200 konnten im MS Wasser und O₂ detektiert werden. Auch hier ist O₂ messtechnisch bedingt und ist nur zu Beginn der Messung festzustellen. Eine Zersetzung des Materials, wie bei ZIF-8, konnte für die kommerzielle Probe Z1200 nicht beobachtet werden. Der Umstand der unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen wurde bereits von anderen Forschern beobachtet [204–206].

3.3 MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff

3.3.1 Voruntersuchungen zur Einbettung von SAPO-34 in die Polymermatrix

SAPO-34 wurde als Füllstoff verwendet, da reine SAPO-34-Membranen sehr hohe Selektivitäten für das Gaspaar CO₂/CH₄ aufweisen [192–194, 207]. Dies sollte dazu führen, dass MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff bessere Trenneigenschaften zeigen als die unbeladene PSU-Membran.

Wie in Kap. 6.4 und 6.5 im Anhang beschrieben, wurden MMMs mit verschiedenen Beladungen von SAPO-34 in PSU und eine unbeladene PSU-Membran hergestellt. Um die Einbettung des Füllstoffes zu bewerten, wurden REM-Bilder aufgenommen. Abb. 27 zeigt Ergebnisse der Einbettung von SAPO-34 in die trennaktive Deckschicht der PSU-Membran.

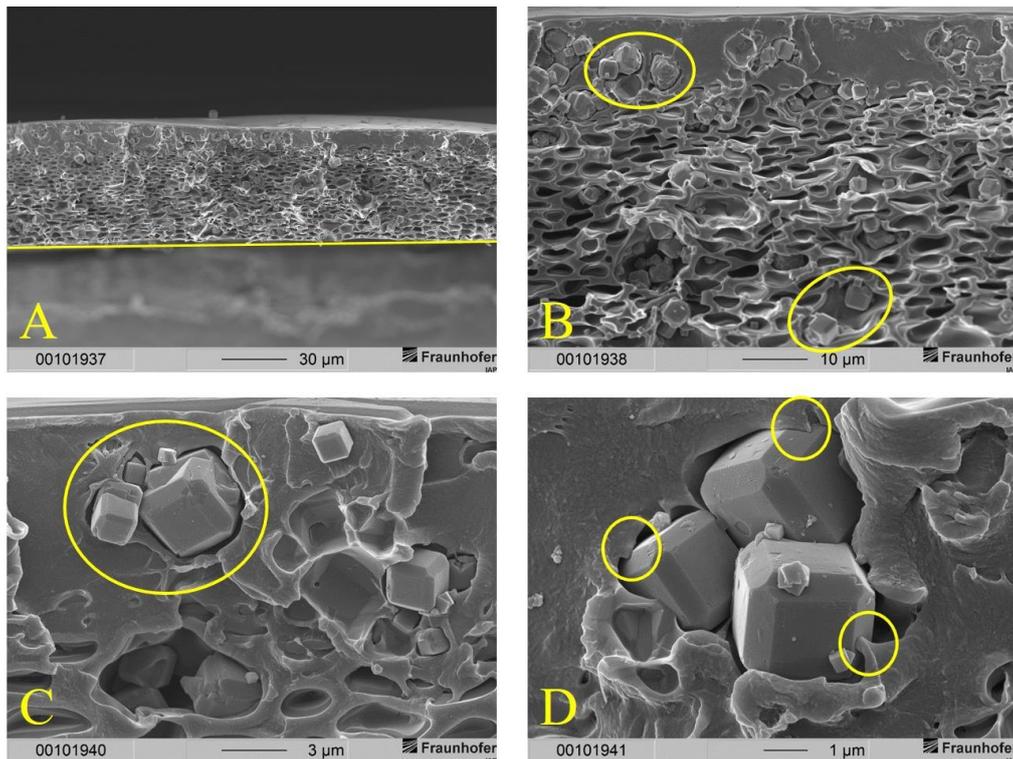


Abb. 27: PSU-MMM mit 10 Ma-% SAPO-34 beladen, in verschiedenen Vergrößerungen. A: Übersicht zur Membranstruktur. Die trennaktive Deckschicht mit der darunterliegenden Stützstruktur ist zu erkennen. Die Markierung kennzeichnet das untere Ende der Bruchkante. B: Die SAPO-34-Partikel sind in der trennaktiven Deckschicht und der Stützstruktur darunter eingebettet. C: SAPO-34-Partikel in der trennaktiven Deckschicht der Membran. Die markierten SAPO-34-Partikel zeigen ein Case-II-Verhalten mit Voids zwischen Füllstoff und Polymer. D: An einigen Stellen gibt es Verbindungspunkte zwischen Füllstoff und Polymer.

In Abb. 27 A ist zu erkennen, dass die angestrebte Membranstruktur auch für MMMs erhalten werden konnte. Das bedeutet, die trennaktive Deckschicht der Membran wurde von einer schwammartigen, porösen Unterstruktur gestützt. Zudem sind keine makroskopischen Defekte der trennaktiven Deckschicht auszumachen. In Abb. 27 B wurden die eingebetteten SAPO-34-Partikel durch Markierungen hervorgehoben. Hier ist zu sehen, dass sich die Partikel nicht nur in der trennaktiven Deckschicht, sondern auch in der porösen Stützstruktur befinden. In der Stützstruktur sollte jedoch kein Trenneffekt des Füllstoffes zum Tragen kommen, da zu viele Bypässe bestehen und permeierende Gase eher um die Füllstoffe herum diffundieren; sie folgen dem Weg des geringsten Transportwiderstandes. Des Weiteren kann durch die diffuse Verteilung des Füllstoffes in der trennaktiven Deckschicht und der Stützstruktur nicht genau quantifiziert werden, wie hoch der Anteil an SAPO-34 in der trennaktiven Deckschicht ist. Änderungen der Gastrenneigenschaften sind daher im Kontext der Messreihe zu betrachten. Abb. 27 C zeigt, dass die Einbettung von SAPO-34 ein klassisches Case-II-Verhalten hervorruft, also die Entstehung von Voids. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei der Membranbildung, nach der Fällung, eine Spannung im Polymerfilm entstand [208]. In

Abb. 27 D sind Verbindungspunkte zwischen Füllstoff und Polymer zu erkennen. Diese sind nicht ausreichend, um den Füllstoff adäquat einzubetten, sodass eine Gastrennung durch den Füllstoff erfolgen kann. Durch den Verlust des Lösungsmittels beim Trocknen verringerte sich das Volumen und es entstanden Spannungen im Polymer. Diese Spannung führten zu einem Ablösen der Polymermatrix vom Füllstoff. Es entstanden Voids. In noch nicht veröffentlichten Untersuchungen des Autors konnte für andere Membransysteme ein Restlösungsmittelgehalt von 60 Ma-% nach der Fällung einer Membran in Wasser aus einer Gießlösung mit 10 Ma-% Polymer und 90 Ma-% Lösungsmittel nachgewiesen werden [209]. Nach dem Lösungsmittelaustausch lag die Membran gequollen vor. Im Polymer gelöste Lösungsmittelreste wirkten als Weichmacher. Aufgrund der Quellung ist es denkbar, dass zum Zeitpunkt der Fällung bzw. wenige Minuten danach noch keine Voids (Case II) vorhanden waren. Durch die anschließende Trocknung der Membran verdampfte das Fällmedium sowie etwaige Lösungsmittelreste und die Membran lag nicht mehr im gequollenen Zustand vor. Somit fand auch keine Weichmachung mehr statt und es kam zu Spannungen im Polymer, die dazu führten, dass sich Voids um die Partikel ausprägten. Es ist zu beachten, dass in den Gießlösungen dieser Arbeit etwa 80 Ma-% Lösungsmittel vorhanden waren, sodass ein entsprechend großes Volumen allein durch das Lösungsmittelsystem in der Gießlösung eingenommen wurde.

Um dem Umstand des Ablösens des Polymers vom Füllstoff entgegenzuwirken, wurde ein Haftvermittler gesucht. Dieser sollte eine bessere Haftung zwischen Polymer und Füllstoff erzielen und damit die Voidbildung unterdrücken.

3.3.2 Optimierung der Einbettung von SAPO-34 in die Polymermatrix

Ein verbreiteter Ansatz, um die Entstehung von Voids in MMMs zu unterdrücken, liegt in der Oberflächenfunktionalisierung der Füllstoffe. Hierzu finden sich verschiedene Ansätze, speziell zur Verbesserung der Einbettung von Zeolithen [106, 144, 210–213]. Häufig werden unterschiedliche Silane verwendet, um die äußere Oberfläche der Zeolithe zu hydrophobieren und funktionelle Gruppen einzuführen, wodurch Interaktionsstellen zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix geschaffen werden sollen. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass die Auswahl der Silane essenziell ist, um die Poren der Füllstoffe nicht zu blockieren [150].

Da die Silanisierung der Zeolithoberflächen in der Literatur ausreichend beschrieben ist und Erfolge zeigte, wurde dieser Ansatz auch in der vorliegenden Arbeit genutzt. Die Funktionalisierung der Partikeloberflächen zur Schaffung von Bindungsstellen stand dabei

weniger im Fokus als die Steigerung der Hydrophobie, um eine stärkere Wechselwirkung zwischen SAPO-34 und PSU hervorzurufen, damit die Bildung von Voids unterdrückt wird. Die von Evonik zur Verfügung gestellten Silane Dynasylan® 9896, Dynasylan® AMEO und Dynasylan® 1189 wurden zur Silanisierung verwendet. Das Vorgehen bei der Silanisierung der Zeolithoberflächen ist dem Experimenterteil (Kap. 6.3.2) zu entnehmen. Der Einbau von SAPO-34 nach der Funktionalisierung mit verschiedenen Silanen ist in Abb. 28 dokumentiert.

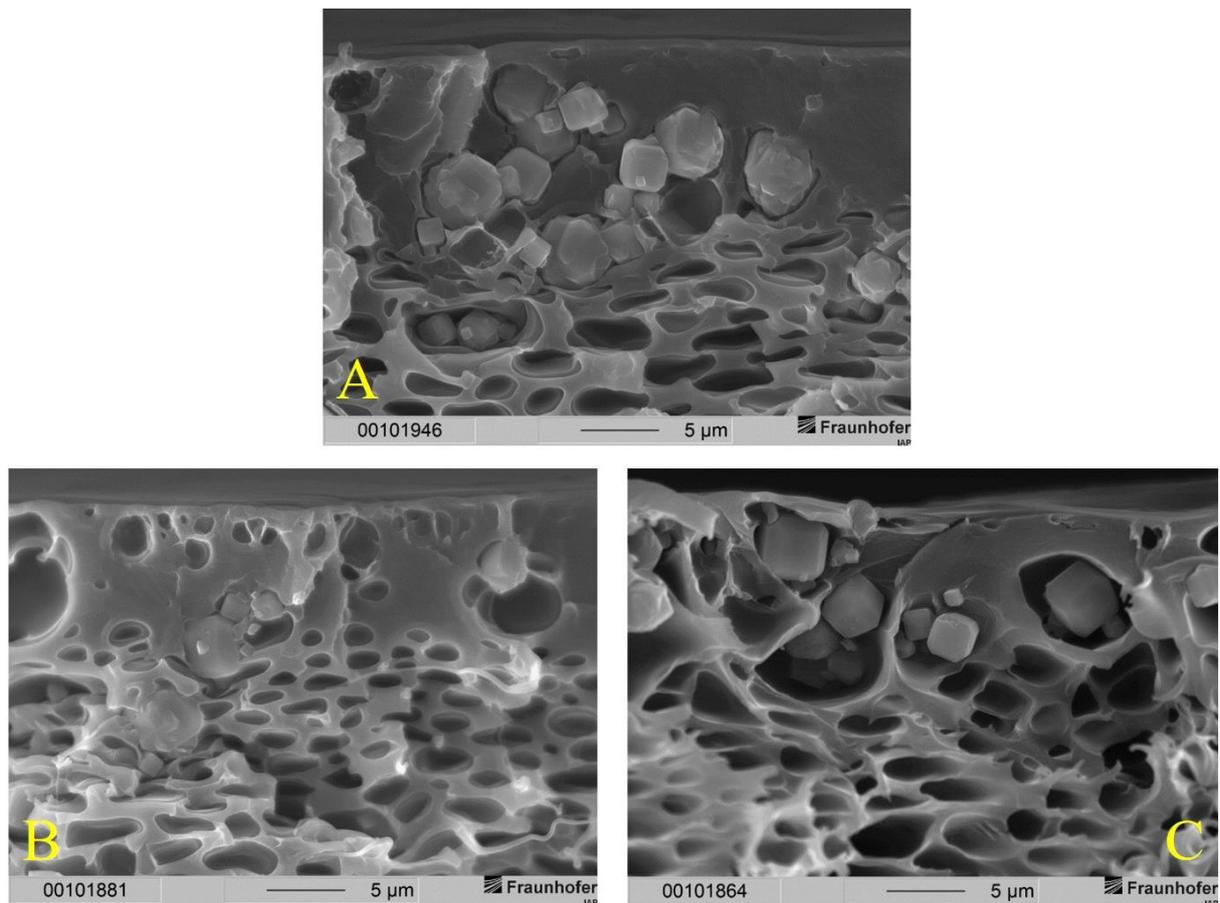


Abb. 28: PSU-MMMs mit 10 Ma-% SAPO-34 beladen, die mit verschiedenen Silanen funktionalisiert wurden. A: mit Dynasylan® 9896 modifizierter SAPO-34. B: mit Dynasylan® AMEO funktionalisierter SAPO-34. C: mit Dynasylan® 1189 modifizierter SAPO-34.

Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich die Einbettung der SAPO-34-Partikel, die mit verschiedenen Silanen funktionalisiert wurden, beurteilen. Die Verwendung von oberflächenfunktionalisierten Zeolithen scheint keinen Einfluss auf die Membranstruktur der MMMs zu haben. Es bildet sich die gleiche Struktur wie bei den unbeladenen Polymermembranen und den MMMs mit unmodifiziertem SAPO-34.

Abb. 28 zeigt keine wesentliche Verbesserung der Haftung zwischen SAPO-34 und PSU. Es sind immer noch Voids zwischen Füllstoff und Polymer zu erkennen. Der Umstand des trotz Silanisierung nicht wesentlich besseren Einbaus der Füllstoffe in die Polymermatrix deutete

darauf hin, dass die Oberfläche des Zeoliths eventuell nur ungenügend funktionalisiert wurde. Daher wurden die silanisierten SAPO-34-Partikel mittels Stickstoffadsorption charakterisiert. Eine geringfügige Abnahme der spezifischen Oberfläche würde auf eine erfolgreiche Silanisierung hindeuten, sodass weiterführende Untersuchungen eindeutig die Funktionalisierung bestätigen könnten.

Die Stickstoffadsorption an den silanisierten Füllstoffen zeigte eine erhebliche Reduzierung der spezifischen Oberfläche. Dieser Effekt ist auch in der Literatur belegt [214]. Tab. 5 gibt dazu einen Überblick am Beispiel eines mit Dynasylan® AMEO funktionalisierten SAPO-34.

Tab. 5: Spezifische Oberfläche (S_{BET}), gesamtes Porenvolumen (V_{total}) und Mikroporenvolumen (V_{mikro}) der mit Dynasylan AMEO funktionalisierten SAPO-34 Proben und Vergleich mit nichtfunktionalisiertem SAPO-34.

	S_{BET} [m ² /g]	V_{total} [mL/g]	V_{mikro} [mL/g]
SAPO-34 unmodifiziert	330	0,1510	0,1210
SAPO-34 + Dynasylan® AMEO	16,1	0,0121	0,0050
SAPO-34 + Dynasylan® AMEO (II)	15,7	0,0101	0,0036

Die Stickstoffadsorption an silanisierten Zeolithen lässt erkennen, dass die Poren durch die Funktionalisierung blockiert wurden, also ein Case-IV-Verhalten vorlag. Eine Folge daraus ist, dass Gasmoleküle in einer MMM nicht durch den Füllstoff diffundieren können und daher die Trennleistung von SAPO-34 nicht genutzt wird.

Aufgrund der ungenügenden Einbettungsqualität in Verbindung mit der starken Verringerung der spezifischen Oberfläche der mit verschiedenen Silanen funktionalisierten SAPO-34-Partikel wurde ein anderer Ansatz zur Haftvermittlung zwischen Füllstoff und Polymermatrix verfolgt. Dafür fand das in Abb. 29 dargestellte Triblockcopolymer Pluronic L-35 Verwendung.

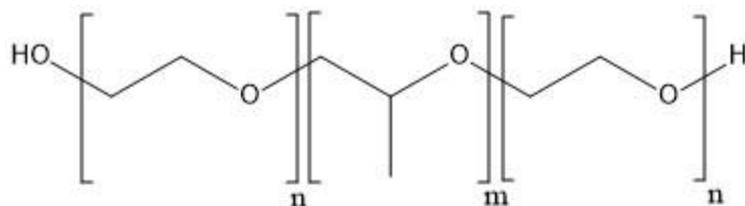


Abb. 29: Als Haftvermittler zwischen Füllstoff und Polymermatrix genutztes Triblockcopolymer Pluronic L-35.

Pluronic L-35 besteht aus einem Polypropylenglykolblock umgeben von zwei Polyethylenglykolblöcken an den Kettenenden mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von 1900 g/mol. Die Verwendung dieses Haftvermittlers sollte durch einen Selbstassemblierungsprozess in der Gießlösung dazu führen, dass die hydrophoben Blöcke dem Polymer zugewandt vorliegen und die hydrophilen Blöcke dem Zeolithen zugewandt. Dabei sollte außerdem eine Adsorption des Triblockcopolymer auf der Zeolithoberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden. Wasserstoffbrückenbindungen können z. B. auftreten, wenn hydrophile Polymere wie PEO und Silanolgruppen an Feststoffen in Kontakt treten [215].

Als Triebkraft zur Adsorption kann die Verminderung der Oberflächenspannung genannt werden. Durch die Adsorption wird die zusätzliche Energie der Atome an der Festkörperoberfläche im Vergleich zu Atomen im Festkörperinneren verringert [216]. Es wurden REM-Aufnahmen herangezogen, um die Qualität der Einbettung zu beurteilen. Abb. 30 zeigt exemplarisch die Integration von SAPO-34 in PSU unter der Verwendung von Pluronic L-35 als Haftvermittler.

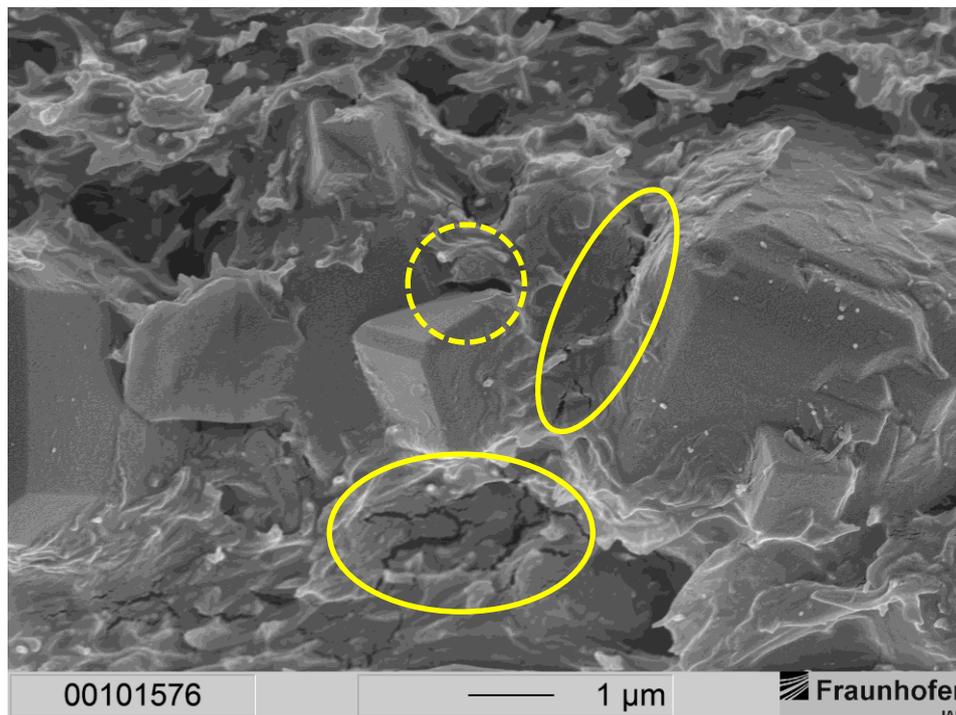


Abb. 30: Integration von SAPO-34 in PSU. Als Haftvermittler zwischen Zeolith und Matrixpolymer kam das Triblockcopolymer Pluronic L-35 zum Einsatz. Die gestrichelte Markierung zeigt einen Defekt, der möglicherweise auf die Probenpräparation für die REM-Untersuchung zurückzuführen ist und daher kein Void darstellt. Durchgezogen markiert sind Risse in der Polymermatrix, die aufgrund des Elektronenstrahls während der Untersuchung mittels REM entstanden sind. Diese Strahlungsschäden sind ebenfalls keine Voids, da sie auch bei unbeladenen Membranen während REM-Untersuchungen zu beobachten waren.

Es ist in dieser Abbildung ein verbesserter Einbau des Füllstoffes zu erkennen als bei der Verwendung von Silanen zur Haftvermittlung bzw. ohne Funktionalisierung der Zeolithoberfläche. Es sind keine Voids in der Abbildung auszumachen, mit Ausnahme der durch einen gestrichelten Kreis markierten Stelle. Dieser Defekt könnte jedoch auch eine Folge des Kryo-Bruches sein. Die MMMs mit nichtfunktionalisiertem SAPO-34 bzw. mit silanisierten Oberflächen zeigten Bindungsstellen zwischen Polymer und Füllstoff (vgl. Abb. 28), während bei der Verwendung von Pluronic L-35 die gesamte Partikeloberfläche mit Polymer umhüllt wurde. Weiterhin sind in den durchgezogenen Markierungen Defekte gekennzeichnet, die erst durch die Untersuchung mittels REM auftreten. Diese Strahlungsschäden entstehen aufgrund der Fokussierung des Elektronenstrahls, wodurch Spannungsrisse im Polymer entstehen. Somit ist an der Bindungsstelle zwischen Zeolith und Polymer kein Void zu erkennen, sondern ein durch die Untersuchung mittels Elektronenmikroskop bedingter Defekt. Diese Effekte wurden auch bei der Untersuchung unbeladener Polymermembranen beobachtet. Die Ergebnisse mit Pluronic L-35 lassen den Schluss zu, dass dieser Haftvermittler geeignet ist, um weitgehend voidfreie MMMs herzustellen. Daher wurden im Verlauf der Untersuchungen dieser Arbeit Gießlösungen mit SAPO-34 und Glaskügelchen, die sehr hydrophile Oberflächen besitzen, stets mit diesem Triblockcopolymer additiviert.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit SAPO-34

Für die Bewertung der Einbettungsqualität wurden REM-Bilder angefertigt. REM-Aufnahmen nehmen eine zentrale Rolle in der Aufklärung ein, ob die veränderten Trenneigenschaften in MMMs gegenüber unbeladenen Polymermembranen passive Effekte der Füllstoffe sind. Nur ein bildgebendes Verfahren kann Aufschluss bringen, da es sich bei den Gastransporteigenschaften der Membranen um die Summe verschiedener Effekte handelt. Die Daten zum Gastransport geben kein eindeutiges Bild, wodurch sich eine MMM wie eine Art ‚Blackbox‘ verhält [136]. REM-Aufnahmen können zeigen, ob eine MMM Voids beinhaltet. Dadurch wird ein besseres Verständnis für den Gastransport in den MMMs erlangt. Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen werden in Abb. 31 dargelegt. Es werden die unbeladene PSU-Membran sowie die mit SAPO-34 beladenen PSU-MMMs gezeigt.

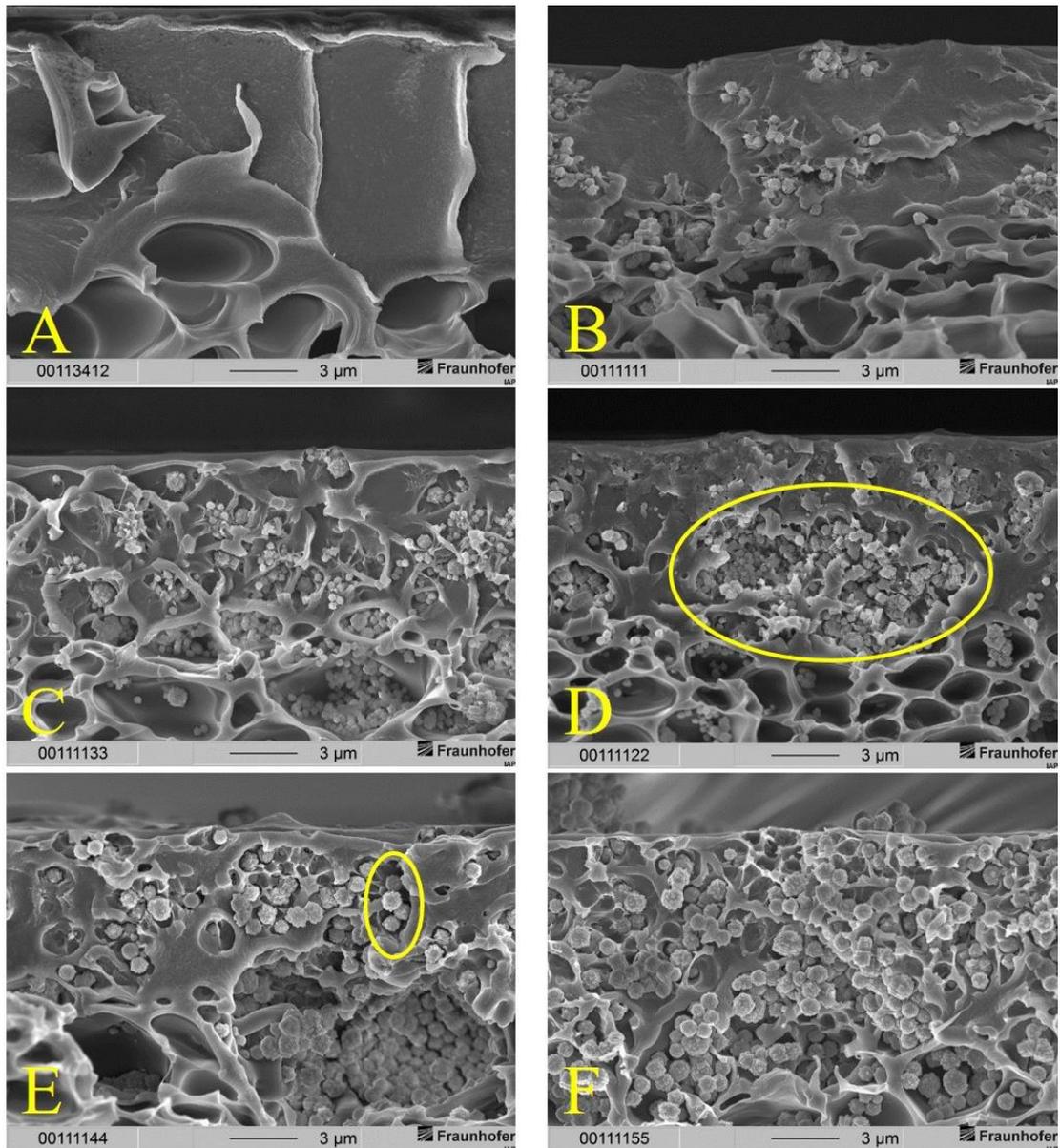


Abb. 31: REM-Aufnahmen der reinen PSU-Membran (A) und der MMMs mit unterschiedlichen Beladungen an SAPO-34: B = 10 Ma-%; C = 20 Ma-%; D = 30 Ma-%; E = 40 Ma-%; F = 50 Ma-%. Die Aufnahmen zeigen jeweils die trennaktive Deckschicht der Membranen mit Teilen der Unterstruktur (vgl. Abb. 10).

Abb. 31 A zeigt die Deckschicht der PSU-Membran ohne Beladung. In Abb. 31 B ist eine MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung zu sehen. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass bereits geringe Beladungen mit SAPO-34 dazu führen, dass sich Partikelagglomerate bilden. Damit könnten längere Diffusionswege durch die Membran entstehen, sofern der Füllstoff für Gase nicht permeabel ist. Voids waren an dieser Stelle der MMM nicht auszumachen, was eine leichte Verringerung der Permeabilität bei leicht steigendem idealem Trennfaktor zur Folge hätte (Case I). In Abb. 31 C sind mehr Agglomerate zu erkennen. Außerdem fand sich Füllstoff in der Stützstruktur der Membran, wo er keinen Einfluss auf die Trennleistung nehmen kann. Diffundierende Gase hätten die Möglichkeit, den Füllstoff mit weniger Transportwiderstand zu umgehen. In der Markierung in Abb. 31 D ist zu sehen, dass weniger Agglomerate vorzufinden

waren, die allerdings größer waren. Ebenso ist hier eine höhere Anzahl an Voids auszumachen. Dadurch steigt scheinbar die Permeabilität, da die wahre Dicke der trennaktiven Deckschicht nicht fehlerfrei bestimmt werden kann. Die Markierung in Abb. 31 E kennzeichnet ein großes Void um ein Füllstoffagglomerat, wodurch ein Bypass durch die Membran geschaffen wurde. Das würde einen Anstieg der Permeabilität für alle gemessenen Gase bedeuten. Da Voids freie Räume in der Membran darstellen, ist dort kein Transportwiderstand vorhanden. Werden diese von außen nicht sichtbaren Voids nicht in die Berechnung der Permeabilität einbezogen, werden zu hohe Werte für die Permeabilitäten erhalten. Diese Werte resultieren aus einer geringeren wahren Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht. Dieser Umstand ist auch in Abb. 31 F bei einer Beladung von 50 Ma-% dargestellt. Hier sind durch Voids verursachte Bypässe zu erkennen. Bei der Berechnung der Permeabilität würde sich daher ein noch höherer Wert ergeben. Auffällig ist außerdem, dass die trennaktive Deckschicht ab einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% dünner auszufällt. Eine Erklärung dafür konnte an dieser Stelle nicht gefunden werden. Es wird jedoch vermutet, dass die hohe Füllstoffbeladung einen Einfluss auf die Membranherstellung hat. So könnte das Abdampfen der Lösungsmittel vor der Fällung verlangsamt worden sein. Ein Grund dafür könnte ein gehemmter Stofftransport der Lösungsmittel durch die dispergierten Füllstoffpartikel in der Protomembran sein. Dadurch würde die oberste Schicht der Protomembran vor der Fällung nicht zu gelieren beginnen. Als Folge ist der Lösungsmittelaustausch bei der Fällung nicht verlangsamt, was zu dünneren trennaktiven Deckschichten führt.

Weil mit REM-Aufnahmen nur ein kleiner Teil der Membranfläche abgebildet werden kann, ist der Anteil an Voids in der trennaktiven Deckschicht nur grob abschätzbar. Das gilt auch für die Abschätzung zum Ausmaß der Bypassbildung bei Füllstoffbeladungen über 30 Ma-%. Daher ist eine korrekte Berechnung der Permeabilität in MMMs nicht möglich. Die erhaltenen Tendenzen geben dennoch Aufschluss über das Transportverhalten der permeierenden Gase in einer MMM bei unterschiedlichen Füllstoffbeladungen.

3.3.4 Gaspermeationsmessungen an MMMs mit SAPO-34

Nach den Optimierungsversuchen zur Einbettung von SAPO-34 wurden Gaspermeationsmessungen durchgeführt. Diese Messungen lassen Rückschlüsse auf den Gastransport in den Membranen und damit auch über die Gastrenneigenschaften zu. Durch das unterschiedliche Transportverhalten der Gase in den Membranen kam die Trennleistung zustande. Diese soll im Folgenden genauer diskutiert werden.

Da der ideale Trennfaktor ein Verhältnis zwischen den Permeabilitäten zweier Gase bildet, ist dieser Wert unabhängig von der Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht. Dieser Wert besitzt daher eine hohe Aussagekraft über die Fähigkeit einer Membran, Gase zu trennen. Die Ergebnisse der MMMs mit SAPO-34 zeigt Abb. 32.

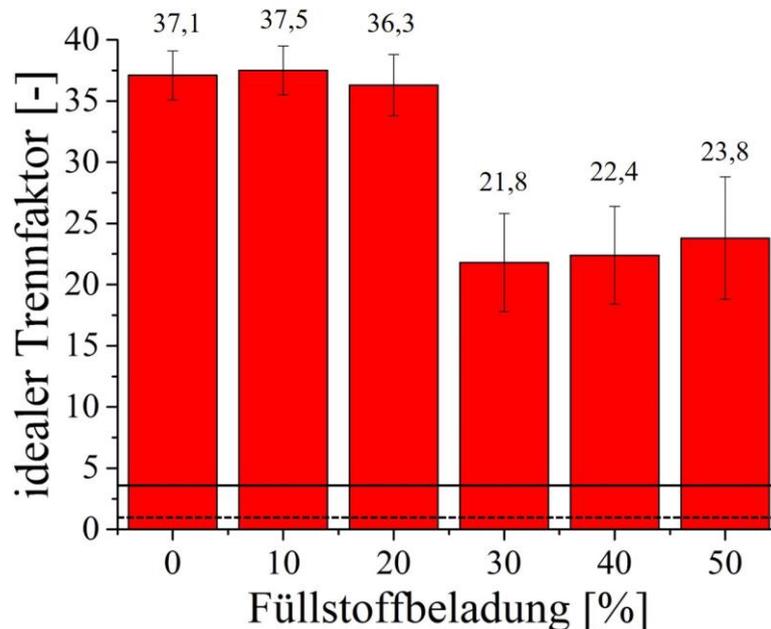


Abb. 32: Idealer Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (SAPO-34). Die durchgezogene Linie zeigt die Trennleistung der PDMS-Beschichtung, die gestrichelte Linie den idealen Trennfaktor bei vorhandenen Defekten (Knudsen-Diffusion).

Aus Abb. 32 ist abzulesen, dass die idealen Trennfaktoren bis zu einer Beladung von 20 Ma-% auf einem Plateau von etwa 36 bis 37 lagen. Innerhalb der Messunsicherheit der Methode ergaben sich daher keine signifikanten Unterschiede der idealen Trennfaktoren in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung. Geringfügige Unterschiede der idealen Trennfaktoren sind auf das Permeationsverhalten der Gase zurückzuführen, das wiederum von der Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten der Gase in den MMMs abhängig ist. In der Literatur finden sich für PSU im Falle von Flachmembranen ideale Trennfaktoren für das Gaspaar CO_2/CH_4 zwischen 19,5 und 37 [8, 61, 183–187].

Ab einer Beladung von 30 Ma-% bildete sich ein zweites Plateau im Bereich von etwa 22 bis 24 aus, was durch einen stärkeren Anstieg der Permeabilität von CH_4 gegenüber CO_2 erklärt werden kann. Eine Erhöhung des idealen Trennfaktors im Vergleich zur unbeladenen PSU-Membran konnte unabhängig von der Beladung nicht festgestellt werden. Die Trennleistung der MMM blieb bis zu einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% im Vergleich zur unbeladenen PSU-Membran annähernd gleich. Im Elektronenmikroskop war eine Agglomeratbildung des Füllstoffes ab 30 Ma-% Beladung zu erkennen. Die Agglomeratbildung führte vermutlich zu

Bypässen und damit zu einem starken Anstieg der CH₄-Permeabilität. Die Permeabilität von CO₂ ist vermutlich ebenfalls gestiegen. Da die Änderung der CH₄-Permeabilität jedoch einen größeren Einfluss auf den Wert des idealen Trennfaktors hat als die CO₂-Permeabilität, sinkt in Konsequenz der ideale Trennfaktor, obwohl CO₂ in Folge der Bypassbildung ebenfalls schneller permeiert.

Da die Standardabweichung der Messwerte ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% größer ist, als der leichte Anstieg des idealen Trennfaktors bis zu einer Beladung von 50 Ma-%, ist der Anstieg zu vernachlässigen. Hier könnte sich innerhalb der Standardabweichung ebenfalls ein sinkender Trend zeigen. Im Folgenden wird das Permeationsverhalten von CO₂ und CH₄ in unbeladenem PSU und PSU-MMMs mit SAPO-34 gezeigt und diskutiert.

Abb. 33 zeigt deutlich den Unterschied der Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ in den PSU-Membranen. Unabhängig von der Füllstoffbeladung waren die Permeabilitäten von CO₂ stets etwa eine Größenordnung höher als die von CH₄.

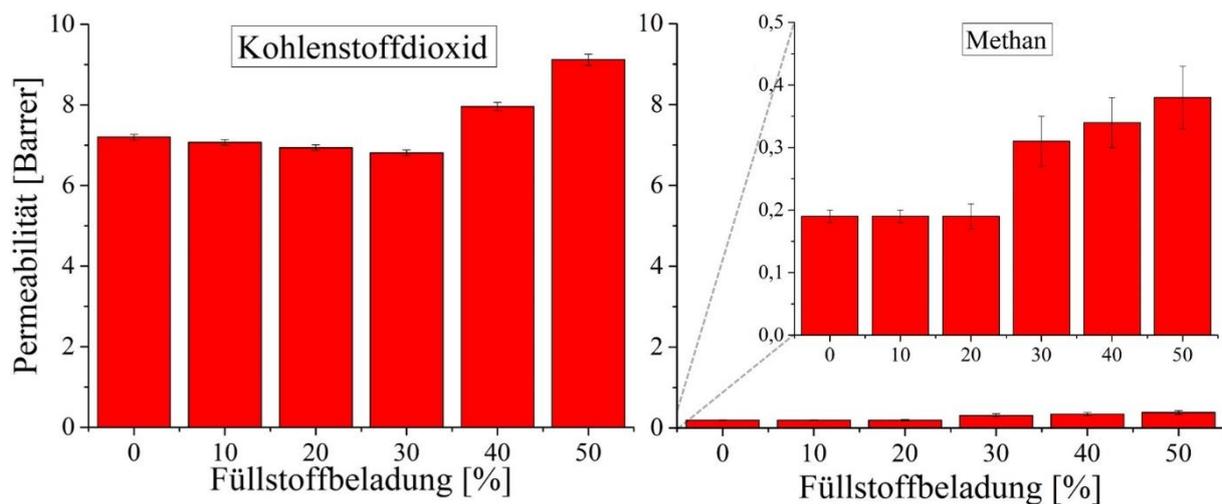


Abb. 33: Permeabilitäten der PSU-MMM in Abhängigkeit von der Füllstoffbeladung. Gezeigt sind die Permeabilitäten für CO₂ und CH₄. Die unterschiedlichen Permeabilitäten der dargestellten Gase wird durch die Skalierung deutlich. Durch die Permeabilitäten der Gase CO₂ und CH₄ wird der ideale Trennfaktor berechnet.

In Tab. 6 sind die Zahlenwerte der Permeabilitäten im Detail aufgeführt.

Tab. 6: Zahlenwerte der Permeabilitäten für mit SAPO-34 beladene PSU-MMMs sowie unbeladene PSU-Membran.

FÜLLSTOFFBELADUNG [MA-%]	0	10	20	30	40	50
P_{CO2} [BARRER]	7,20	7,07	6,94	6,81	7,96	9,12
P_{CH4} [BARRER]	0,19	0,19	0,19	0,31	0,34	0,38

Aus Abb. 33 und Tab. 6 ist ersichtlich, dass die Füllstoffbeladung einen Einfluss auf das Transportverhalten der Gase in der Membran und damit auf die Permeabilität hat.

Für CO₂ ist bis zu einer Beladung von 30 Ma-% eine geringfügige Verringerung der Permeabilität von 7,20 auf 6,81 Barrer zu erkennen. Die Verminderung der Permeabilität betrug etwa 5 % zwischen der unbeladenen PSU-Membran und der MMM mit 30 % Füllstoffbeladung. Dabei muss allerdings auf die Schwierigkeit zur Bestimmung der exakten Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht hingewiesen werden. Da sich der Trend über alle Beladungen mit geringer Standardabweichung zeigt, wird ihm jedoch eine geringe Bedeutung angerechnet. Die geringe Abnahme der Permeabilität wäre somit ein Hinweis auf eine Kettenversteifung des Matrixpolymers, was ein Case-I-Verhalten bedeuten würde. Ab einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% steigt die Permeabilität mit 10,5 % (40 Ma-% Beladung) bzw. 27 % (50 Ma-% Beladung) für CO₂ stärker. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf Voids innerhalb der Membran, was auf ein Case-II-Verhalten hinweist. Durch die Anwesenheit von Voids wäre die tatsächliche Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht verringert. Das bedeutet, dass die Permeabilität nur scheinbar steigen würde. Wären die Membranen mit Beladungen ab 40 Ma-% beschädigt, würde die um Größenordnungen höhere Permeabilität der PDMS-Beschichtung in den Werten zu erkennen sein. Für CO₂ liegt die Permeabilität in PDMS nach eigenen Messungen bei etwa 2700 bis 3200 Barrer. In der Literatur finden sich für PDMS Werte von 2700 bis 3800 Barrer [178, 183]. Somit können Defekte der trennaktiven Deckschicht der PSU-Membranen ausgeschlossen werden.

Für CH₄ zeigte sich bis zu einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% keine signifikante Veränderung der Permeabilität, die bei 0,19 Barrer lag. Sollte auch CH₄ aufgrund der Kettenversteifung in den MMMs eine Verringerung der Permeabilität um etwa 5 % aufweisen, so würde diese mit < 0,01 Barrer unter der Nachweisgrenze der Timelag-Apparatur liegen und wäre damit in den Daten über die Permeabilität nicht zu erkennen.

Ab einer SAPO-34-Beladung von 30 Ma-% ist ein sprunghafter Anstieg der CH₄-Permeabilität von 0,19 auf 0,31 Barrer zu verzeichnen. Die Permeabilität stieg mit höherer Beladung weiter auf 0,34 Barrer (40 Ma-% Beladung) und 0,38 Barrer (50 Ma-% Beladung). Im Gegensatz dazu stieg die CO₂-Permeabilität erst ab einer Beladung von 40 Ma-% an. Auffällig ist dabei, dass sich auch der sprunghafte Anstieg der Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ um eine Größenordnung unterscheidet. So stieg die Permeabilität von CO₂ um etwa 1,1 Barrer, während die Permeabilität von CH₄ um etwa 0,1 Barrer stieg. Dieser Umstand lässt die Vermutung zu, dass sich ab einer bestimmten Füllstoffbeladung Case-I- und Case-II-Verhalten in den MMMs überlagern. Je nach Gas überwiegt ein Verhalten und führt mit steigender Beladung an SAPO-34 zu einem unterschiedlichen Ergebnis in der Veränderung der Permeabilitäten. Es wird vermutet, dass bei einer Beladung von 30 Ma-% nur kleine bzw. wenige Voids vorhanden

waren, die aufgrund der geringen Zahlenwerte bereits einen großen Einfluss auf das Permeationsverhalten von CH₄ hatten. Da CH₄ ohnehin geringe Permeabilitäten in PSU aufweist, verursachen bereits kleinere Fehlstellen und Voids große Änderungen der Permeabilität. Das zeigt sich ebenfalls im idealen Trennfaktor der MMMs.

Da ab einer Beladung von 40 Ma-% auch die CO₂-Permeabilität signifikant stieg, überwog für das Gastransportverhalten von CO₂ ab dieser Beladung das Case II-Verhalten. Mit steigender Füllstoffbeladung ist die Wahrscheinlichkeit für Voids immer größer, wodurch auch die Permeabilität für alle Gase stetig ansteigt. Das lässt den Schluss zu, dass Beladungen über 50 Ma-% noch höhere Permeabilitäten aller Gase für PSU-MMMs zeigen würden.

Um genauere Aussagen über das Eintreten von Case-I- und Case-II-Verhalten bei den gezeigten PSU-MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff treffen zu können, wird nachfolgend das Diffusionsverhalten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung betrachtet. Die Glasübergangstemperatur T_g der Membranen kann keinen Aufschluss über die Bildung einer Interphase (Case I) geben. T_g ist unabhängig von der Füllstoffkonzentration [19, 146]. Indrakanti et al. und Moll et al. erklären diese Unabhängigkeit mit einer Art Entkopplung von Interphase und Bulkpolymer. Es kommt infolgedessen nicht im selben Zeitrahmen zur Relaxation der Interphase wie beim Bulkpolymer, da durch die Kettenversteifung die Relaxation in der Interphase mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Relaxation im Bulkpolymer. Daher zeigte sich in DSC-Untersuchungen von Indrakanti et al. und Moll et al. lediglich die unveränderte T_g des Bulkpolymers [217, 218].

Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert wurde, sind die erhaltenen Werte für die Diffusionskoeffizienten nicht mit denen in der Literatur zu vergleichen, da dafür dasselbe Lösungsmittelsystem genutzt werden müsste. Unterschiedliche Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelsysteme ergeben verschiedene Membraneigenschaften, sodass auch der Gastransport in Membranen aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelsystemen nicht direkt vergleichbar ist [181, 182]. Da das hier verwendete Lösungsmittelsystem nicht in der Literatur auffindbar war, wird auf einen Vergleich der Diffusionskoeffizienten mit Literaturwerten in allen Versuchsreihen verzichtet.

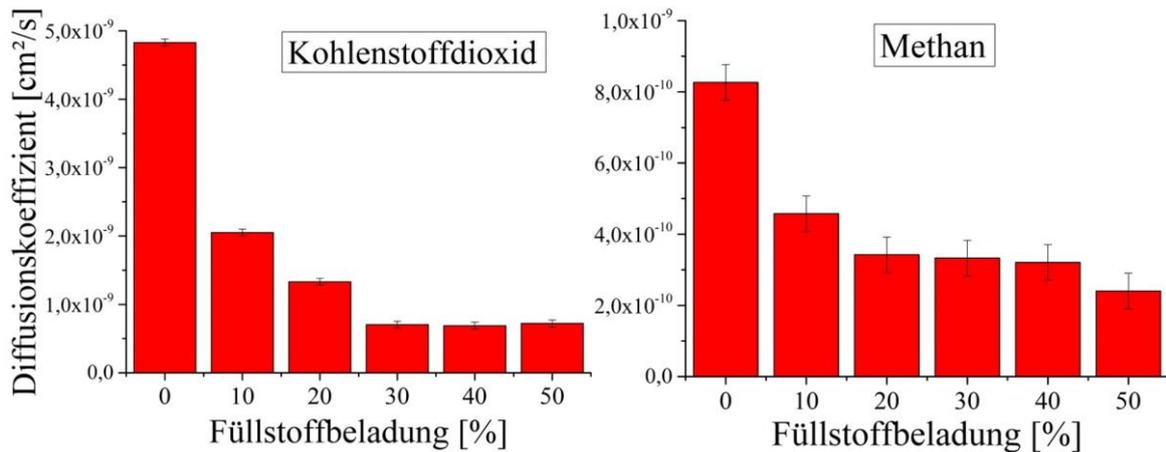


Abb. 34: Diffusionskoeffizienten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung.

Anhand von Abb. 34 wird ersichtlich, dass sich mit der Integration von SAPO-34 die Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran scheinbar stark verringern.¹ Bei einer Partikelbeladung von 10 Ma-% verringert sich der Diffusionskoeffizient von CO₂ um 58 %. Damit ist zu erklären, weshalb die Permeabilität für CO₂ abnimmt. Es ist möglich, dass die Tortuosität² in der MMM höher ist als in der Polymermembran. Permeierende Gase hätten dann längere Diffusionswege, da sie um Partikel innerhalb der Polymermatrix herum diffundieren müssten. Die Ursache dafür ist die Bildung einer Interphase um den Füllstoff. Eine Veranschaulichung dessen liefert Abb. 35.

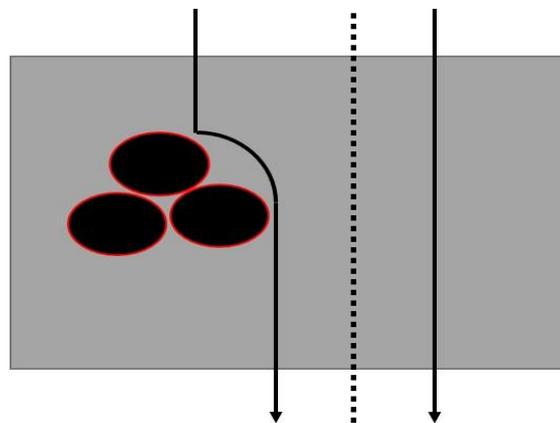


Abb. 35: Der linke Pfeil stellt schematisch einen längeren Diffusionsweg für Gase in einer MMM dar, weil der Füllstoff bzw. die Interphase eine nicht permeable Region bilden. Die Umrandung um den Füllstoff stellt den Bereich der Kettenversteifung (Interphase) im Polymer dar. Dadurch können Gase nicht zwischen den Füllstoffpartikeln hindurch diffundieren. Der rechte Pfeil markiert schematisch den Diffusionsweg von Gasen durch eine unbeladene Polymermembran.

¹ Es ist eine scheinbare Verringerung, da durch die Einbettung von Füllstoffen in die Membran längere Diffusionswege für die Gase entstehen. Der Diffusionskoeffizient der Gase im Material selbst ändert sich nicht.

² Tortuosität beschreibt das durchschnittliche Verhältnis des effektiven Diffusionsweges zum direkten (geraden) Diffusionsweg.

Innerhalb der Interphase ist der Diffusionskoeffizient tatsächlich verringert, wenn diese permeabel sein sollte. Da beide Effekte gleichzeitig auftreten, ist es unmöglich, eine Aussage darüber zu treffen, welcher Effekt überwiegt und wie groß die Anteile der Kettenversteifung und die der erhöhten Tortuosität an der beobachteten scheinbaren Verringerung des Diffusionskoeffizienten sind. Die absoluten Zahlenwerte der CH₄-Permeabilität fielen gering aus. Die Unterschiede der CH₄-Permeabilität lagen innerhalb der Messunsicherheit der Methode und waren nicht signifikant. Die Änderung der Diffusionskoeffizienten gaben hingegen verlässlichere Ergebnisse. Der Diffusionskoeffizient von CH₄ verringerte sich bei einer Beladung von 10 Ma-% scheinbar um 45 %. Bei einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% sank der Diffusionskoeffizient scheinbar noch weiter. Ab dieser Beladung wird ein Plateau ausgebildet. Dieses Verhalten ist mit der Bildung von Bypässen durch Partikelagglomerate zu erklären. Die Bypässe bewirken einen gegenteiligen Effekt zur Tortuosität. Es liegt damit der Schluss nahe, dass Bypässe in den MMMs die höhere Tortuosität ausgleichen, sodass der scheinbare Diffusionskoeffizient mit steigender Füllstoffbeladung nur noch leicht sank. Diese scheinbare Abnahme ist damit zu erklären, dass das CH₄-Molekül einen größeren kinetischen Durchmesser als das CO₂-Molekül besitzt und daher stärker von der Kettenversteifung und der Tortuosität bei hoher Beladung betroffen war als CO₂.

CO₂ zeigte ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% keine weitere scheinbare Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es tatsächlich zur Bildung einer Interphase durch Kettenversteifung im Polymer mit der Einbettung von SAPO-34 kam. Wäre dieser Fall nicht aufgetreten, wäre der Füllstoff für die Gase zugänglich gewesen. Dann hätten sich aufgrund des schnelleren Transportmechanismus in SAPO-34 höhere Permeabilitäten der MMMs zeigen müssen. Zusätzlich wäre ein höherer idealer Trennfaktor ermittelt worden. Dieser wäre durch die bessere Trennleistung von SAPO-34 gegenüber dem Matrixpolymer zustande gekommen. Da beide Effekte nicht eingetreten sind, war der Füllstoff mutmaßlich nicht für die Gase zugänglich.

Dieser Umstand könnte jedoch auch mit einer Blockade der Poren des Füllstoffes zu erklären sein. Um eine eventuelle Blockade der SAPO-34-Poren auszuschließen, wurden TGA-MS-Untersuchungen angestellt. Mittels TGA-MS können eventuell vorhandene Lösungsmittelreste oder adsorbiertes Wasser nachgewiesen werden. Die Lösungsmittel könnten durch die Membranherstellung in die Poren des Füllstoffes gelangt sein. Wasser hingegen könnte aufgrund des hydrophilen Charakters von SAPO-34 in den Poren adsorbiert worden sein oder als Kristallwasser vorliegen.

3.3.5 TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit SAPO-34

Mithilfe von TGA-MS-Messungen sollte gezeigt werden, ob die Poren des Zeoliths mit Wasser oder Lösungsmittelresten der Membranherstellung blockiert waren. Dazu wurden die in der Gaspermeation eingesetzten Membranen ohne PDMS-Beschichtung mittels TGA-MS untersucht (vgl. Abb. 36).

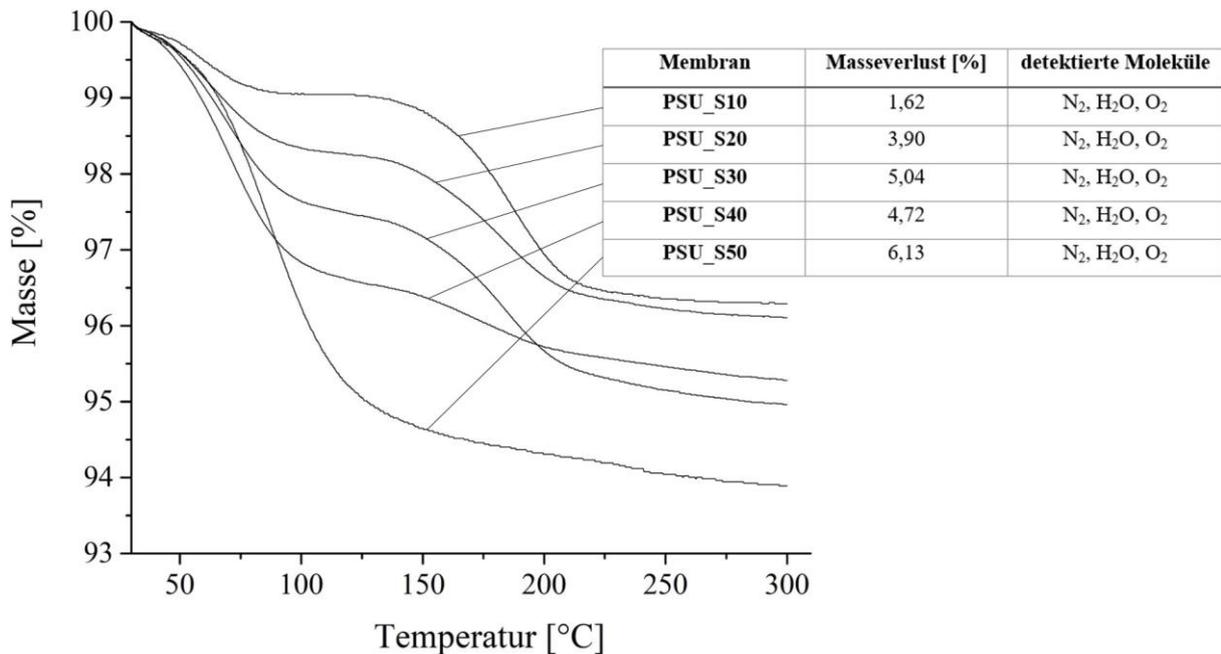


Abb. 36: TGA-Kurven der SAPO-34-MMMs. Mit aufgeführt ist der Masseverlust der Proben als Zahlenwert und die im Massenspektrometer detektierten Moleküle.

Die Abbildungen zur Massenspektrometrie sind im Anhang hinterlegt (Abb. 71 bis Abb. 75). Die MMMs zeigten mit steigender Füllstoffbeladung einen steigenden Masseverlust bei den TGA-Messungen. Die für die Membranherstellung verwendeten Lösungsmittel THF und DMAc konnten nicht im MS nachgewiesen werden. Der Masseverlust konnte im MS zum einen als Wasser mit den Massenzahlen 17 und 18 identifiziert werden. Die detektierten Massenzahlen 29 und 32 weisen zum anderen auf Methanol hin. Dieses wurde als Co-Lösungsmittel ebenfalls in der Membranherstellung verwendet. Da die Intensität des Signals für die Massenzahl 32 jedoch unabhängig von der Füllstoffbeladung war, könnte es sich auch um O₂ handeln. Bedingt durch den Messaufbau war es möglich, dass zu Beginn einer Messung auch O₂ in der Probenkammer des Massenspektrometers vorhanden war. Mit steigender Temperatur wurde dieses Signal immer schwächer. Dies kann damit erklärt werden, dass das anfänglich vorhandene O₂ durch das Spülgas verdrängt wurde. Daher ist der Verlauf dieses Signals für alle untersuchten Proben nahezu identisch. Auch die Intensität des Signals für die

Massenzahl 29 ist unabhängig von der Füllstoffbeladung. Daher handelt es sich bei diesem Signal mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Spülgas (N_2) für die Messungen. Damit kann Methanol als detektiertes Molekül ausgeschlossen werden.

Grundlegend kann ausgesagt werden, dass sich Wasser in den Poren von SAPO-34 befand. Das Wasser konnte erst oberhalb von 30 °C verdrängt werden. Diese Temperatur wurde bei den Gaspermeationsmessungen nicht erreicht. Das legt den Schluss nahe, dass die Poren zu Beginn der Gaspermeationsmessungen zumindest teilweise mit Wasser gefüllt waren. Die Blockade kommt zustande, da sich Wassermoleküle im Zentrum der Porenfenster befinden [112]. Damit sind die Poren für diffundierende Gase blockiert, weil sich das Wasser während der Gaspermeationsmessungen nicht durch die gemessenen Gase verdrängen ließ [151]. In den MMMs vorhandenes Wasser ließ sich zudem nicht vollständig durch den Evakuierungsschritt (90 min bei 30 °C und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar) vor den Gaspermeationsmessungen entfernen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass nur ein Teil der Poren blockiert sein muss, um die Permeabilität eines Gases in der MMM erheblich zu senken [31]. Der Widerspruch zu den Ergebnissen der Stickstoffadsorption ist damit zu erklären, dass die Proben direkt vor diesen Untersuchungen evakuiert und ausgeheizt wurden. Vor den Gaspermeationsmessungen und vor den TGA-MS-Messungen kam es jedoch nicht zu einem Ausheizen der Probe, wodurch nicht die komplette spezifische Oberfläche von SAPO-34 für die Adsorption zur Verfügung stand.

3.3.6 Schlussfolgerungen zu MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff

Bei der Verwendung von SAPO-34 als Füllstoff konnten MMMs mit Beladungen bis zu 50 Ma-% mit weitgehend defektfreier trennaktiver Deckschicht hergestellt werden. Eine Optimierung der Einbettung fand statt, indem das Triblockcopolymer Pluronic L-35 als Haftvermittler zwischen Zeolith und PSU verwendet wurde. Durch den Haftvermittler ließen sich Voids bis zu einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% weitestgehend vermeiden, wie REM-Aufnahmen und Gaspermeationsdaten zeigen konnten. Ab einer Beladung von 30 Ma-% konnte die Bildung von Voids und damit Bypässen durch die trennaktive Deckschicht der Membran nicht mehr in Gänze erfolgreich unterdrückt werden. Dadurch stiegen scheinbar die Permeabilitäten der gemessenen Gase und der ideale Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 sank von einem Plateau um 36 bis 37 auf ein Plateau um 22 bis 24. Anhand der erhaltenen Gaspermeationsdaten, der REM-Aufnahmen sowie der Daten aus den TGA-MS-Untersuchungen konnte trotz Verwendung kleiner Partikel (D_{90} lag bei etwa 340 nm) und der erfolgreichen Nutzung eines polymeren Haftvermittlers (Pluronic L-35) keine verbesserte

Trennleistung der MMM gegenüber der unbeladenen PSU-Membran festgestellt werden. Dieser Umstand konnte mit der festgestellten Kombination aus Case-I-, Case-II- und Case-IV-Verhalten in den untersuchten MMMs erklärt werden.

Das bedeutet, dass auch eine erfolgreiche Einbettung von SAPO-34 in PSU keine Vorteile in der Trennleistung gegenüber der unbeladenen Polymermembran aus PSU mit sich bringt, da sich keine Annäherung an die hohe Trennleistung reiner SAPO-34-Membranen ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ etwa 80 bis 120) zeigte [193, 195].

3.4 MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit ZIF-8

Da ZIF-8 deutlich hydrophober ist als SAPO-34 und zu einem großen Anteil aus organischen Molekülanionen besteht, wurde auf eine Oberflächenfunktionalisierung bzw. auf einen Haftvermittler verzichtet. REM-Aufnahmen bei den Vortests konnten die erfolgreiche Einbettung bestätigen, ohne dass ein Haftvermittler Verwendung fand oder die Oberfläche des selbst synthetisierten ZIF-8 funktionalisiert wurde, wie in Abb. 37 zu sehen ist.

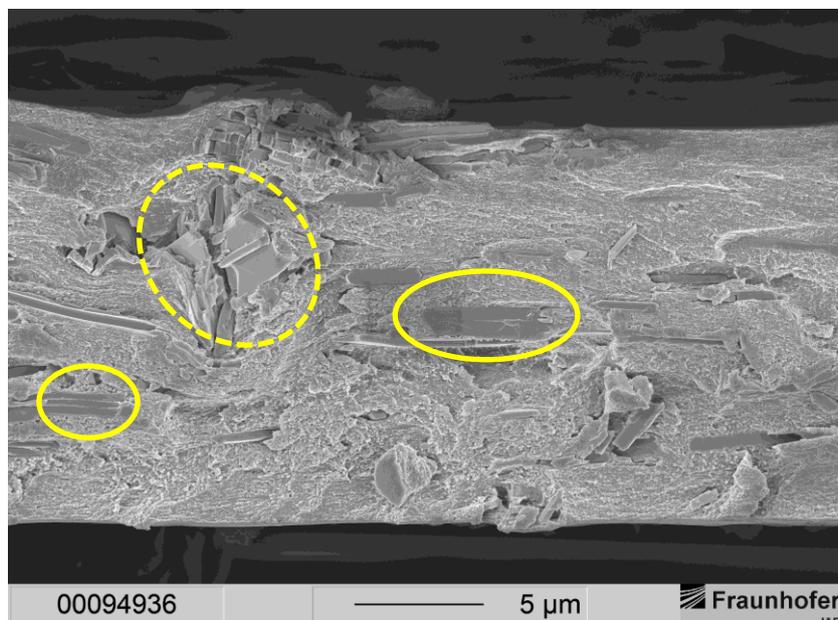


Abb. 37: MMM mit 10 Ma-% ZIF-8 als Füllstoff. Gestrichelt markiert ist eine Agglomeration von Füllstoff mit kleinen Voids. Die Voids könnten allerdings auch bei der Probenpräparation für die REM-Untersuchungen entstanden sein. Mit durchgezogener Linie umrandet sind Beispiele gut integrierter ZIF-8-Partikel.

Die Bilder A bis F in Abb. 38 zeigen den Schichtaufbau der ZIF-8 MMMs mit der trennaktiven Deckschicht und der darunterliegenden porösen Stützstruktur.

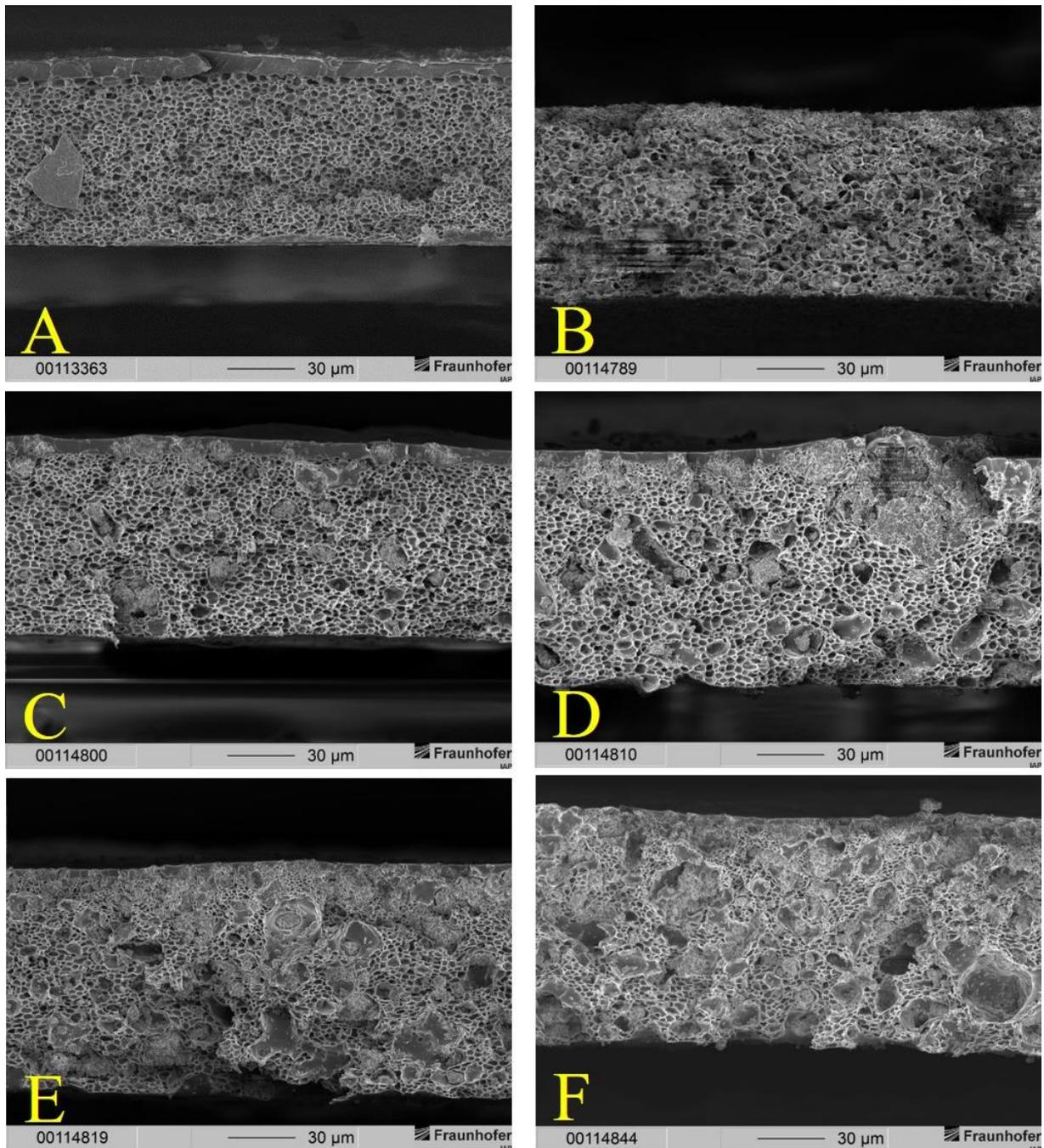


Abb. 38: REM-Aufnahmen der unbeladenen PSU-Membran (A) und der MMMs mit unterschiedlichen Beladungen an ZIF-8: B = 10 Ma-%; C = 20 Ma-%; D = 30 Ma-%; E = 40 Ma-%; F = 50 Ma-%. Die Aufnahmen zeigen jeweils die komplette Bruchkante der Membranen, mit trennaktiver Deckschicht und poröser Stützstruktur. Auffallend sind die Partikelagglomerate, die sich bereits bei geringen Beladungen von 20 Ma-% zeigen.

In den Aufnahmen ist zu sehen, dass sich unabhängig von der Füllstoffbeladung Agglomerate in der trennaktiven Deckschicht und der porösen Stützstruktur bildeten. Dieser Effekt ist bei MMMs nicht erwünscht. Durch die Einbettung in die Stützstruktur kann die Trennleistung der

Füllstoffe nicht genutzt werden. Die Trennleistung kann nicht genutzt werden, weil die poröse Stützstruktur viele Bypässe bildet. Bei der Gaspermeation wird der Füllstoff durch die Bypässe von permeierenden Gasen umgangen. Es bildeten sich auch Partikelagglomerate, die wegen der Freiräume zwischen den einzelnen Partikeln Bypässe für alle permeierenden Gase schufen. Mit steigender Füllstoffbeladung kam es zu immer mehr und immer größeren Agglomeraten, wodurch der Gastransport immer stärker von diesen Regionen in den MMMs beeinflusst werden könnte. Der Gastransport in Voids ist um Größenordnungen schneller als im Matrixpolymer. In den Abb. 38 E und F ist außerdem zu erkennen, dass die trennaktive Deckschicht nur zu einem geringen Anteil aus reinem Polymer bestand. Hinzukommt, dass der Füllstoff in dieser Schicht nicht gut verteilt war, sondern stets Agglomerate auszumachen waren. Damit kann angenommen werden, dass vor allem bei Füllstoffbeladungen von 40 und 50 Ma-% sehr hohe Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten zu erwarten sind. Diese wären jedoch nur scheinbar hoch, da die Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht bei diesen MMMs teilweise sehr dünn ist. Hinzu kommt die Bildung von Bypässen durch die Partikelagglomerate. Dass die Struktur bei MMMs mit hohen Beladungen an ZIF-8 nicht erhalten werden kann, ist ein Hinweis auf einen veränderten Lösungsmittelaustausch bei der Fällung der Membranen. Vermutlich wird der Lösungsmittelaustausch bei hohen Beladungen an ZIF-8 beschleunigt. Wie bei den Membranen mit SAPO-34 könnte durch den hohen Füllstoffanteil das Abdampfen der Lösungsmittel vor dem Fällen der Protomembran verlangsamt worden sein. Dadurch bildet sich nur eine sehr dünne oder keine gelartige Schicht auf der Protomembran. Als Folge konnte das Ethanol des Fällbades schneller in die Protomembran diffundieren, was zur Ausbildung einer dünneren trennaktiven Deckschicht führte (vgl. Kap. 2.4). Diese Hypothese liefert einen Ansatz, um die veränderten Membranstrukturen bei Füllstoffbeladungen von 40 und 50 Ma-% ZIF-8 in PSU-MMMs zu erklären.

Insgesamt konnten auch ohne Verwendung eines Haftvermittlers bei PSU-MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff wenige Voids gefunden werden, allerdings kam es zur Bildung von Agglomeraten. Da die trennaktive Deckschicht jedoch nicht beschädigt zu sein schien, wurden Gaspermeationsmessungen durchgeführt, um diese Beobachtung zu untersuchen.

3.4.2 Gaspermeationsmessungen an MMMs mit ZIF-8

Die Bewertung der Voruntersuchungen ergab eine erfolgreiche Synthese von ZIF-8. Auch die Einbettung von ZIF-8 in die Polymermatrix zeigte eine gute Haftung zwischen Füllstoff und Polymer. Im Folgenden wurden deshalb MMMs aus PSU und ZIF-8 hergestellt und mittels

Gaspermeationsmessungen charakterisiert. Wie für MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff wird im Folgenden die Trennleistung dieser MMMs gezeigt. Anschließend werden die Permeationseigenschaften und Diffusionskoeffizienten der Gase CO_2 und CH_4 diskutiert.

Das unterschiedliche Transportverhalten der Gase CO_2 und CH_4 führte wie in MMMs mit SAPO-34 zur Trennleistung der untersuchten Membranen. Die Ergebnisse der Gaspermeationsmessungen an MMMs mit ZIF-8 zeigt Abb. 39.

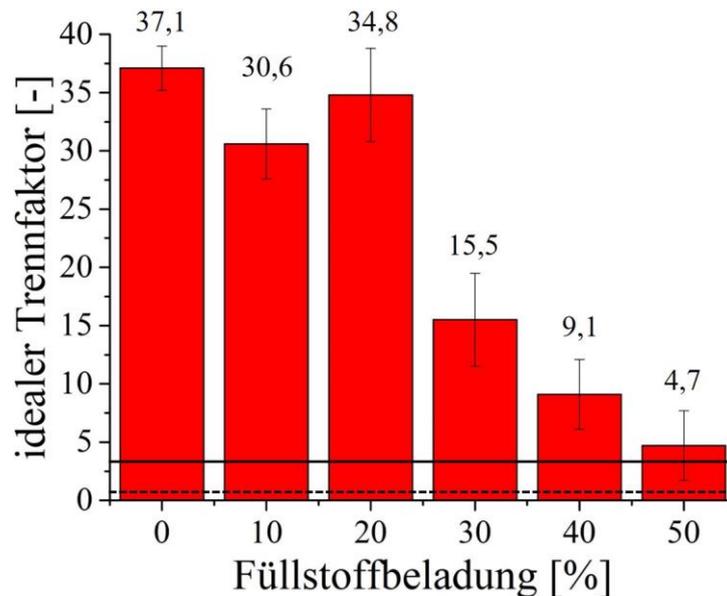


Abb. 39: Idealer Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (ZIF-8). Die durchgezogene Linie zeigt die Trennleistung der PDMS-Beschichtung, die gestrichelte Linie den idealen Trennfaktor bei vorhandenen Defekten (Knudsen-Diffusion).

In Abb. 39 ist, wie zuvor in Abb. 32, ein Plateau mit einem geringeren idealen Trennfaktor bei einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-% erkennbar. Dieser Trennfaktor kam zustande, da die Permeabilität von CH_4 hier von 0,19 auf 0,23 Barrer stieg. Dabei ist zu beachten, dass bereits minimale Unterschiede der CH_4 -Permeabilität aufgrund der geringen Zahlenwerte einen großen Einfluss auf den berechneten idealen Trennfaktor haben. Die gemessene Differenz von 0,04 Barrer zwischen 0 und 10 Ma-% Füllstoffbeladung war sehr gering. Zudem liegt diese Änderung dicht an der Bestimmungsgrenze der Timelag-Apparatur von 0,03 Barrer. Deshalb kann trotz der Abweichung bei 10 Ma-% Beladung innerhalb der Messunsicherheit von einem Plateau gesprochen werden.

Ab einer Beladung von 30 Ma-% nahm der ideale Trennfaktor jedoch schrittweise signifikant ab. Die Erklärung dafür ist ein stärkerer Anstieg der Permeabilität von CH_4 gegenüber CO_2 . Dieser Trend setzt sich bis zur Füllstoffbeladung von 50 Ma-% fort. Für CH_4 kann bei steigender Beladung stets ein stärkerer Zuwachs der Permeabilität relativ zu CO_2 vermutet

werden. Ein zweites Plateau wie bei MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff zeigte sich bei den MMMs mit ZIF-8 nicht.

Als Ursache für den sinkenden idealen Trennfaktor kommen Defekte der trennaktiven Deckschicht infrage. Da mit steigender Beladung die Wahrscheinlichkeit für Defekte immer größer wird, vermindert sich sukzessive die Trennleistung. Die REM-Aufnahmen aus Abb. 38 zeigten, dass ab einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% die Membranstruktur verändert vorlag. Dies bedeutet, dass die trennaktive Deckschicht dünner zu werden schien. Außerdem zeigten sich häufiger Füllstoffagglomerate in der trennaktiven Deckschicht. Beide Phänomene führen zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für Defekte in der trennaktiven Deckschicht. Diese Defekte lassen keine Gastrennung zu, wie im Verlauf der idealen Trennfaktoren zu sehen ist. Defekte in der trennaktiven Deckschicht haben einen wesentlich geringeren Transportwiderstand für Gase als die Polymermatrix. Daher müssen sich im Vergleich zur unbeladenen PSU-Membran deutlich höhere Permeabilitäten und höhere Diffusionskoeffizienten für CO₂ und CH₄ bei Füllstoffbeladungen ab 30 Ma-% zeigen. Im Folgenden werden daher die Permeabilitäten und Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung gezeigt und diskutiert.

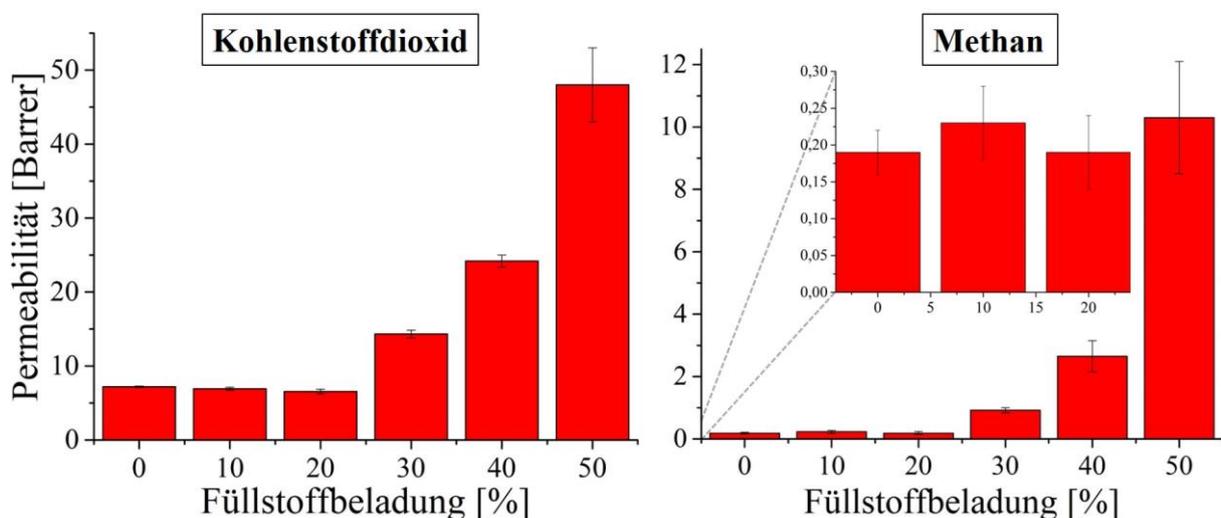


Abb. 40: Permeabilitäten der PSU-MMMs in Abhängigkeit von der Füllstoffbeladung. Es zeigt sich bei beiden Gasen ein Plateau der Permeabilität bis zu einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-%. Bei höheren Beladungen steigen die Permeabilitäten schrittweise stark an.

Die Permeabilitäten von CO₂ sind bei MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff, unabhängig von der Beladung, höher als die von CH₄ (Abb. 40). Auch hier zeigte sich, mit Ausnahme der 50 Ma-%-igen Beladung, dass CO₂ eine Permeabilität aufwies, die etwa eine Größenordnung über der CH₄-Permeabilität lag. Damit zeigte sich bei diesen Beladungen ein ähnliches

Verhalten wie in PSU-MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff. In Tab. 7 wurden die genauen Zahlenwerte der ermittelten Permeabilitäten zusammengefasst.

Tab. 7: Zahlenwerte der Permeabilitäten für mit ZIF-8 beladene PSU-MMMs sowie unbeladene PSU-Membran.

FÜLLSTOFFBELADUNG [MA-%]	0	10	20	30	40	50
P_{CO₂} [BARRER]	7,20	6,92	6,57	14,33	24,20	48,01
P_{CH₄} [BARRER]	0,19	0,23	0,19	0,94	2,65	10,30

In Abb. 40 ist ein Plateau der Permeabilität beider Gase abzulesen. Dabei nimmt die Permeabilität von CO₂ mit steigender Beladung leicht ab. Die Verringerung der Permeabilität liegt bei etwa 9 %. Die Abnahme der Permeabilität liegt außerhalb der Standardabweichung und ist daher signifikant. Damit war eine stärkere Verminderung der Permeabilität als bei den MMMs mit SAPO-34 zu beobachten. Da sich die CH₄-Permeabilität nicht verringerte, wird eine erhöhte Tortuosität in den MMMs ausgeschlossen. Ein erhöhte Tortuosität käme zustande, wenn versteifte Polymerketten (Case I) impermeable Bereiche in der MMM bildeten. Gase müssten um diese Bereiche herumdiffundieren (vgl. Abb. 35), wodurch die Permeabilität aller Gase sinken würde.

Für CH₄ konnte dieser Fall nicht beobachtet werden. Aufgrund der kleinen Zahlenwerte der CH₄-Permeabilität könnten Änderungen innerhalb der Standardabweichung liegen. Da CH₄ einen größeren kinetischen Durchmesser besitzt als CO₂, wäre es allerdings stärker von einer erhöhten Tortuosität der MMM betroffen. Dadurch sollte sich zumindest ein Trend sinkender Permeabilitäten für CH₄ mit steigender Füllstoffbeladung abzeichnen. Dieser Trend konnte nicht erkannt werden. Daher wird eine erhöhte Tortuosität als Folge von Kettenversteifung im Matrixpolymer ausgeschlossen.

Eine mögliche Erklärung für die sinkende CO₂-Permeabilität wäre eine Adsorption des Gases an der ZIF-8 Oberfläche. Dadurch könnte das Gas im Verlauf einer Gaspermeationsmessung in den MMMs immobilisiert werden. Mit steigender Füllstoffbeladung könnte während einer Gaspermeationsmessung mehr CO₂ immobilisiert werden, wodurch der Trend in der Permeabilität verursacht wird. Dieser Trend sollte sich damit auch bei den Diffusionskoeffizienten abzeichnen.

Ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% stieg die Permeabilität für CO₂ und CH₄ deutlich an, was auf Voids (Case II) hindeutete. Dabei zeigte bereits eine Beladung von 30 Ma-% eine Zunahme der CO₂-Permeabilität von etwa 100 %. Die Zunahme der Permeabilität stieg mit den Beladungen von 40 und 50 Ma-% um etwa 240 bzw. 570 %. Da der Einbau von ZIF-8 in den Vortests (Füllstoffbeladung = 10 Ma-%) keine Voids zeigte, lag der Schluss nahe, dass es sich

um Zwischenräume zwischen ZIF-8-Partikeln handelte und nicht um Voids zwischen Füllstoff und Polymermatrix. Das zeigt die deutliche Zunahme der Permeabilität, die in diesem Umfang nicht in MMMs mit SAPO-34 festgestellt wurde. Abb. 41 aus Vortests mit nicht modifiziertem SAPO-34 in CA gibt ein Beispiel für den Umstand der Agglomeratbildung.

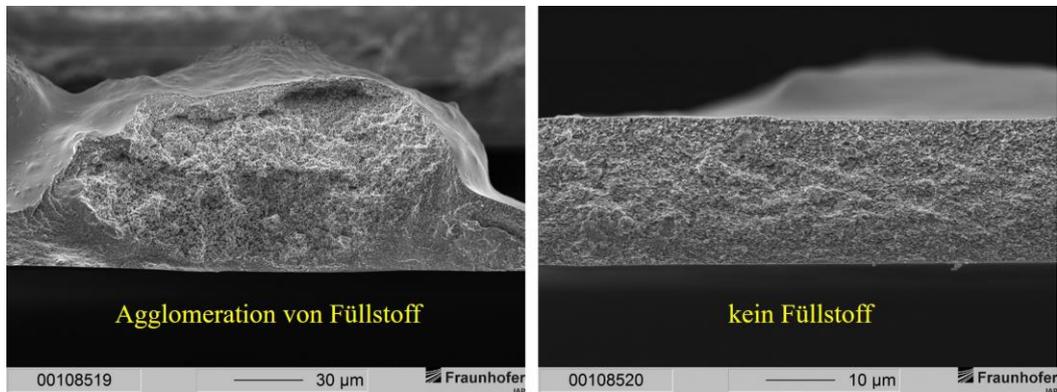


Abb. 41: Im linken Bild ist eine Agglomeration von Füllstoff zu erkennen. Zwischen den einzelnen Partikeln befindet sich kein Polymer, sodass hier ein großer Hohlraum entstand. Im rechten Bild ist dieselbe Membran dargestellt, an einer Stelle, an der kein Füllstoff vorzufinden war.

Auf der linken Aufnahme ist eine Agglomeration von Partikeln zu erkennen, zwischen denen kein Polymer vorhanden ist. Das führte zu einem langen Bypass durch die Membran, wodurch die Permeabilität aller Gase scheinbar deutlich stieg. Zudem verdeutlicht die Abbildung die Schwierigkeit einer gleichmäßigen Verteilung von Füllstoff im Polymer. Diese Situation könnte auch bei der Einbettung von ZIF-8 in PSU eingetreten sein, in Versuchen, in denen die Beladung höher als 20 Ma-% war (vgl. Abb. 38). Untermuert wird diese Vermutung durch den Anstieg der Permeabilität von CH_4 . Bis zu einer Beladung von 20 Ma-% lag die CH_4 -Permeabilität auf einem Niveau um 0,2 Barrer. Bei einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% stieg die Permeabilität sprunghaft um etwa 480 % an. Mit einer höheren Füllstoffbeladung von 40 bzw. 50 Ma-% zeigte sich der Effekt noch deutlicher bei beiden Gasen. Hier nahm die Permeabilität von CH_4 um etwa 1400 bzw. 5400 % zu. Da sich die Permeabilitäten der Gase bis zu einer Beladung von 30 Ma-% jeweils um etwa eine Größenordnung unterschieden, kann davon ausgegangen werden, dass keine Defekte in der trennaktiven Deckschicht vorlagen. Erst bei einer Beladung von 40 Ma-% nahm die Permeabilität von CH_4 stärker zu als die von CO_2 , was ein Hinweis auf Fehlstellen in der trennaktiven Deckschicht der Membran ist.

Um die Verläufe der Permeabilität in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung besser zu verstehen, wird im Folgenden das Diffusionsverhalten der Gase CO_2 und CH_4 betrachtet. Die Diffusionskoeffizienten für CO_2 und CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung sind in Abb. 42 dargestellt.

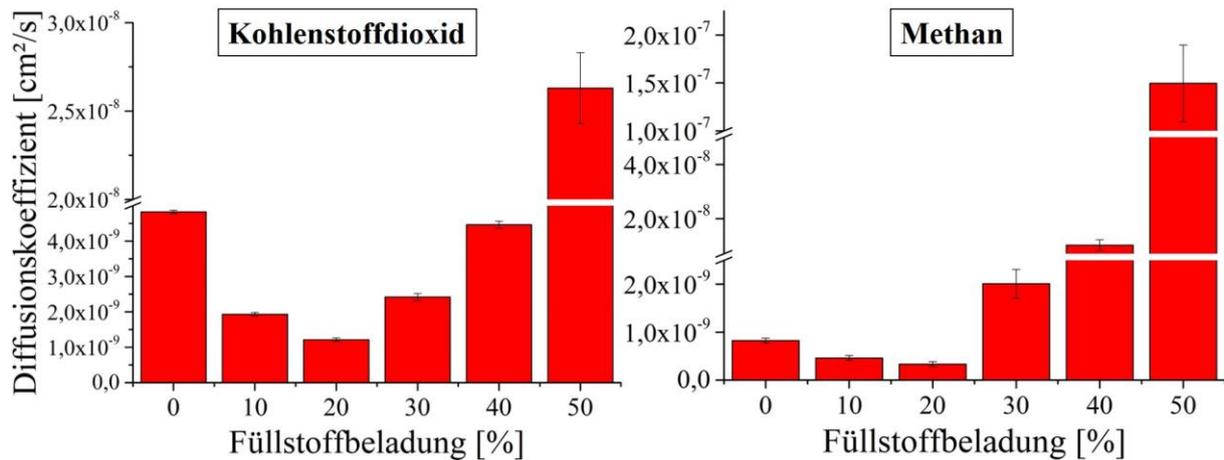


Abb. 42: Diffusionskoeffizienten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (ZIF-8). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung zu Diffusionskoeffizienten anderer Versuchsreihen. Die gezeigte Standardabweichung ist aufgrund der über mehrere Größenordnungen reichenden Diffusionskoeffizienten unterschiedlich dargestellt.

Für CO₂ zeigten sich bis zu einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% ähnliche Diffusionskoeffizienten wie bei MMMs, die mit SAPO-34 beladen waren. Dies bestärkt die Vermutung, dass die Einbettung von Füllstoffen zu einer höheren Tortuosität in den MMMs führt. Die Tortuosität entsteht, da durch die Kettenversteifung um die Füllstoffe im Matrixpolymer die Füllstoffe nicht für Gase zugänglich sind. Deshalb müssen die Gase um die Füllstoffe herumdiffundieren. Die Tortuosität in der Membran abzuschätzen, ist aufgrund der unterschiedlichen Füllstoffe und deren Verteilung im Matrixpolymer schwierig. Die Werte der Diffusionskoeffizienten für MMMs mit SAPO-34 und ZIF-8 liegen bis zu einer Beladung von 20 Ma-% nahe beieinander. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Case-I-Verhalten unabhängig von der Art des Füllstoffes auftritt und MMMs lediglich deshalb veränderte Trenneigenschaften aufweisen, weil die Füllstoffe die Eigenschaften des Matrixpolymers verändern. Diese Vermutung wird durch die Diffusionskoeffizienten von CH₄ unterstützt. Diese ähneln bis zu einer Beladung von 20 Ma-% den Diffusionskoeffizienten von MMMs mit SAPO-34.

Voids waren in den Membranen nur selten zu erkennen, während Füllstoffagglomerate bereits ab Beladungen von 30 Ma-% zu erkennen waren. Ab 30 Ma-% Füllstoffbeladung stiegen für die Gase CO₂ und CH₄ die Diffusionskoeffizienten wieder. Damit wird die Vermutung gefestigt, dass Füllstoffagglomerate Bypässe in der MMM formen können, wodurch die Diffusionskoeffizienten scheinbar stiegen. Während der Diffusionskoeffizient von CO₂ zwischen 20 und 30 Ma-% Beladung verdoppelt wurde, wurde der von CH₄ versechsfacht. Zwischen den Beladungen 30 und 40 Ma-% wurde der Diffusionskoeffizient von CO₂ erneut fast verdoppelt, der von CH₄ verfünffachte sich.

Diese Ergebnisse lassen die Annahme zu, dass eher Bypässe geschaffen wurden, durch die die Diffusionskoeffizienten stark stiegen. CO₂ war davon auch beeinflusst. Zusätzlich adsorbierte CO₂ vermutlich in hohem Maße an ZIF-8 und wurde daher zum Teil immobilisiert. Aus diesem Grund stiegen die Diffusionskoeffizienten von CO₂ trotz Bypässen nicht im selben Maß wie die von CH₄. Angesichts der Messdauer von einigen Minuten (ca. 1,5 bis 6 min, abhängig von der Füllstoffbeladung) während der Gaspermeation wurde ZIF-8 möglicherweise bis zum Ende der Messung nicht vollständig mit CO₂ gesättigt.

Einen weiteren Hinweis für diese Vermutung gab der gemessene Timelag. Der Timelag ist die Zeit, die benötigt wird, um die Membran komplett mit Gas zu sättigen, wodurch bei der Gaspermeationsmessung der quasistationäre Zustand erreicht wird. Deshalb korreliert dieser Wert mit der Durchbruchzeit eines Gases durch die Membran. Das führt dazu, dass der Timelag für CH₄ in unbeladenen PSU-Membranen wesentlich größer als der für CO₂ ist (CH₄: ca. 800 s; CO₂: 130–140 s). Ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% ZIF-8 zeigte sich jedoch ein gleicher bzw. größerer Timelag für CO₂. In Tab. 8 sind diese Daten zusammengefasst:

Tab. 8: Timelag für die Gase CO₂ und CH₄ bei Füllstoffbeladungen ab 30 Ma-%.

Füllstoffbeladung (ZIF-8) [Ma-%]	Timelag (CO₂) [s]	Timelag (CH₄) [s]
30	68–69	69–70
40	36–38	11–26
50	6,1–6,5	~ 1,1

Anhand dieser Daten wird deutlich, dass CO₂ vermutlich am eingebetteten ZIF-8 adsorbiert und deshalb teilweise immobilisiert wurde. CH₄ adsorbiert nicht im selben Maß an ZIF-8, weshalb durch die Bypassbildung bei hohen Beladungen die Durchbruchzeit für CH₄ stetig sank. Dieser Effekt scheint auch bei CO₂ aufzutreten, kann aber die starke Adsorption von CO₂ an ZIF-8 nicht kompensieren. Das führte zu längeren Durchbruchzeiten von CO₂ im Vergleich zu CH₄. Bereits 1954 zeigten Ergebnisse von van Amerongen ein ähnliches Verhalten [219]. Daraufhin untersuchten Paul und Kemp in den Jahren 1969 bis 1974 mit Zeolith gefüllte Membranen. Anhand dieser Ergebnisse postulierten sie eine Immobilisierung von Gasen durch die Einbettung poröser Füllstoffe in eine Polymermatrix [220–222]. Tanioka et al. konnten diesen Effekt bestätigen [223]. Die gängige Theorie in aktueller Literatur besagt, dass durch die Adsorption von CO₂ an Füllstoffen effektiv eine höhere Löslichkeit von Gasen in MMMs gegenüber unbeladenen Polymermembranen zu erwarten ist, was zu einer Verbesserung der Trennleistung (für CO₂/CH₄) durch die Einbettung aktiver Füllstoffe führt. Für ZIF-8 gefüllte

PSU-MMMs konnte damit ein Nachweis für die Theorie von Paul und Kemp erbracht werden. Die Bestätigung der höheren Trennleistung blieb in den bisherigen Versuchsreihen jedoch aus. Ab einer Füllstoffbeladung von 50 Ma-% stiegen die Diffusionskoeffizienten beider Gase im Vergleich zu MMMs mit 40 Ma-% Beladung stark an. Dieser Umstand ist ein Hinweis auf Partikelagglomerate, die Freiräume in der MMM schaffen oder Defekte in der trennaktiven Deckschicht verursachten. Da die Membranen mit PDMS beschichtet wurden, nähern sich die ermittelten Diffusionskoeffizienten der MMM den Werten für PDMS an. Die Diffusionskoeffizienten von PDMS liegen nach eigenen Messungen im Bereich von $0,84$ bis $1,54 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . In der Literatur findet sich ein noch höherer Wert von $2,2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s [178]. Somit könnten Defekte in der trennaktiven Deckschicht der PSU-MMM die Ursache für den starken Anstieg der Diffusionskoeffizienten und der Permeabilitäten sein.

Als Resultat nähert sich auch der ideale Trennfaktor der MMM immer weiter dem idealen Trennfaktor von PDMS an. Der ideale Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 liegt in PDMS nach eigenen Messungen bei 3,2 bis 3,3. In der Literatur findet sich ein Wert von 3,2 bis 3,4 [10, 178, 183]. Bei einer Füllstoffbeladung von 50 Ma-% wurde der ideale Trennfaktor von PDMS teilweise unterschritten. Das bedeutet, dass nicht mehr alle Defekte durch diese zusätzliche PDMS-Schicht verschlossen werden konnten. Damit zeigt sich die Signifikanz einer defektfreien trennaktiven Deckschicht der PSU-Membranen trotz PDMS-Beschichtung.

3.4.3 TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit ZIF-8

Die grafischen Auswertungen der Massenspektrometrie finden sich im Anhang (Abb. 76 bis Abb. 80). In Abb. 43 ist der Masseverlust der Proben während der Messungen dargestellt.

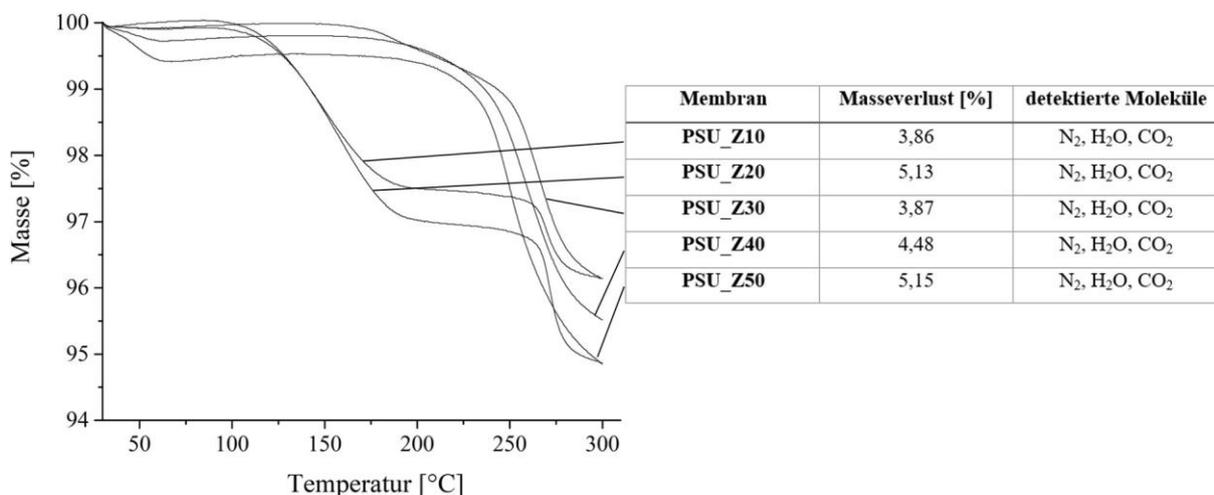


Abb. 43: TGA-Kurven der ZIF-8 MMMs. Mit aufgeführt sind der Masseverlust der Proben als Zahlenwert und die im MS detektierten Moleküle.

Es ist auffällig, dass die MMMs einen größeren Masseverlust aufwiesen als MMMs mit SAPO-34. Diese Tatsache steht jedoch nicht im Widerspruch zu den zuvor genannten Ergebnissen, da der höhere Masseverlust durch die Zersetzung von ZIF-8 bei höheren Temperaturen zu erklären ist. Die dabei entstandenen Moleküle (H_2O und CO_2) konnten wahrscheinlich während der TGA-MS-Messungen durch das Matrixpolymer permeieren, weshalb auch dieser Masseverlust detektiert wurde. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass der größte Teil des Masseverlustes bei Temperaturen ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ auftrat, was für die Zersetzung von ZIF-8 spricht.

Dennoch konnten bereits ab $30\text{ }^\circ\text{C}$ Moleküle mit den Massezahlen 17, 18, 29 und 32 nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Wasser, N_2 und O_2 . Diese Moleküle wurden bereits in MMMs mit SAPO-34 als Füllstoff nachgewiesen. Eine teilweise Porenblockade käme damit auch in MMMs mit ZIF-8 zustande. Durch die höhere Hydrophobie von ZIF-8 gegenüber SAPO-34 konnte das Wasser bei den Gaspermeationsmessungen vermutlich durch die gemessenen Gase verdrängt werden. Das würde erklären, weshalb trotz vorhandenen Wassers während der Gaspermeationsmessung CO_2 an ZIF-8 adsorbierte. Dieser Aspekt wurde anhand der längeren Durchbruchzeit von CO_2 verglichen mit CH_4 beobachtet. N_2 wurde erneut nachgewiesen, da es für diese Messungen als Spülgas genutzt wurde. O_2 lag zu Beginn der Messungen als Verunreinigung vor. Dieser Umstand konnte durch den Versuchsaufbau bedingt nicht verhindert werden.

Weshalb die Proben mit 30 und 40 Ma-% Füllstoffbeladung einen geringeren Masseverlust aufwiesen als die Proben mit 10 und 20 Ma-% Beladung konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wird vermutet, dass dieser Umstand mit der Verteilung an Füllstoff in den MMMs zusammenhängt. Bei höheren Beladungen kam es häufiger zur Agglomeration des Füllstoffes, was sich auch in den Gaspermeationsmessungen darlegte. Dadurch entstanden allerdings Regionen in der Membran, in denen kaum Füllstoff vorhanden war (vgl. Abb. 41). Sollten die Proben für die TGA-MS-Untersuchungen aus einer solchen Region der MMM stammen, könnte dies als Erklärung für dieses Phänomen dienen. Die Proben für die TGA-MS-Untersuchungen waren nur wenige mg schwer und stellten damit einen entsprechend kleinen Ausschnitt aus der gesamten Membranfläche dar.

3.4.4 Schlussfolgerungen zu MMMs mit ZIF-8 als Füllstoff

Bei der Verwendung von ZIF-8 als Füllstoff konnten nur bis zu einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% defektfreie MMMs hergestellt werden. Ab einer Beladung von 30 Ma-% traten Voids

auf, zu denen Defekte in der trennaktiven Deckschicht der Membranen hinzukamen. Dadurch stiegen die Permeabilitäten der gemessenen Gase, und der ideale Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 sank von einem Plateau um 35 stetig bis auf einen Wert um fünf. Damit näherte sich der ideale Trennfaktor dem Wert für die PDMS-Schicht über der MMM an.

Bei hohen Füllstoffbeladungen von 40 und 50 Ma-% zeigten sich teilweise um zwei Größenordnungen höhere Diffusionskoeffizienten der Gase (vgl. Abb. 42). Dies ist ein Hinweis auf Partikelagglomerate, die freie Räume in den MMMs schufen, wodurch der Diffusionskoeffizient scheinbar stieg. Es konnte mithilfe der Timelag-Zeiten von CO_2 jedoch auch gezeigt werden, dass der eingebettete ZIF-8 keine vollständig blockierten Poren aufwies. Bei hohen Beladungen ab 30 Ma-% sank die Durchbruchzeit von CH_4 unter die von CO_2 . Das deutet stark auf eine Adsorption und damit auch eine Immobilisierung von CO_2 an ZIF-8 hin. TGA-MS-Untersuchungen zeigten Wasser in den MMMs. Aufgrund der Gaspermeationsdaten kann geschlussfolgert werden, dass es nicht zu einer vollständigen Blockade der Poren von ZIF-8 durch Wassermoleküle kam. Die Ergebnisse der PSU-MMMs mit ZIF-8 wiesen damit auf ein Case-I-Verhalten in den untersuchten MMMs hin. Hinzu kam die Agglomeratbildung von Partikeln innerhalb der trennaktiven Deckschicht der MMMs, wie in den REM-Aufnahmen zu sehen ist. Zusammengefasst bedeutet dies, dass auch eine erfolgreiche Einbettung von ZIF-8 in PSU, unabhängig von der Füllstoffbeladung, keine Vorteile in der Trennleistung gegenüber der unbeladenen PSU-Membran bringt. Bei Beladungen ab 40 Ma-% zeigte sich wie in MMMs mit SAPO-34 eine veränderte Membranstruktur (vgl. Abb. 31 und Abb. 38). Vermutlich wurde der Lösungsmittelaustausch bei der Fällung der Protomembran durch die Einbettung von ZIF-8 derart beeinflusst, dass sich als Folge die Membranstruktur änderte.

3.5 MMMs mit Basolite Z1200 als Füllstoff

Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche zu untersuchen, wurden auch MMMs mit Basolite Z1200 hergestellt. Die spezifische Oberfläche S_{BET} von Z1200 ist etwa sechsmal größer als die von ZIF-8. Es sollte sich daher ein schnellerer Gastransport zeigen. Ein höherer idealer Trennfaktor war nicht zu erwarten. Da es sich bei Z1200 um dasselbe Material wie ZIF-8 handelt, wurden auch hier keine Voruntersuchungen angestellt.

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit Z1200

REM-Bilder der MMMs mit Z1200 als Füllstoff sollten zeigen, ob Voids oder Freiräume in Partikelagglomeraten vorhanden waren. Aufgrund der Verteilung des Füllstoffes in der Polymermatrix wurde in dieser Versuchsreihe auf eine geringere Vergrößerung der Aufnahmen zurückgegriffen.

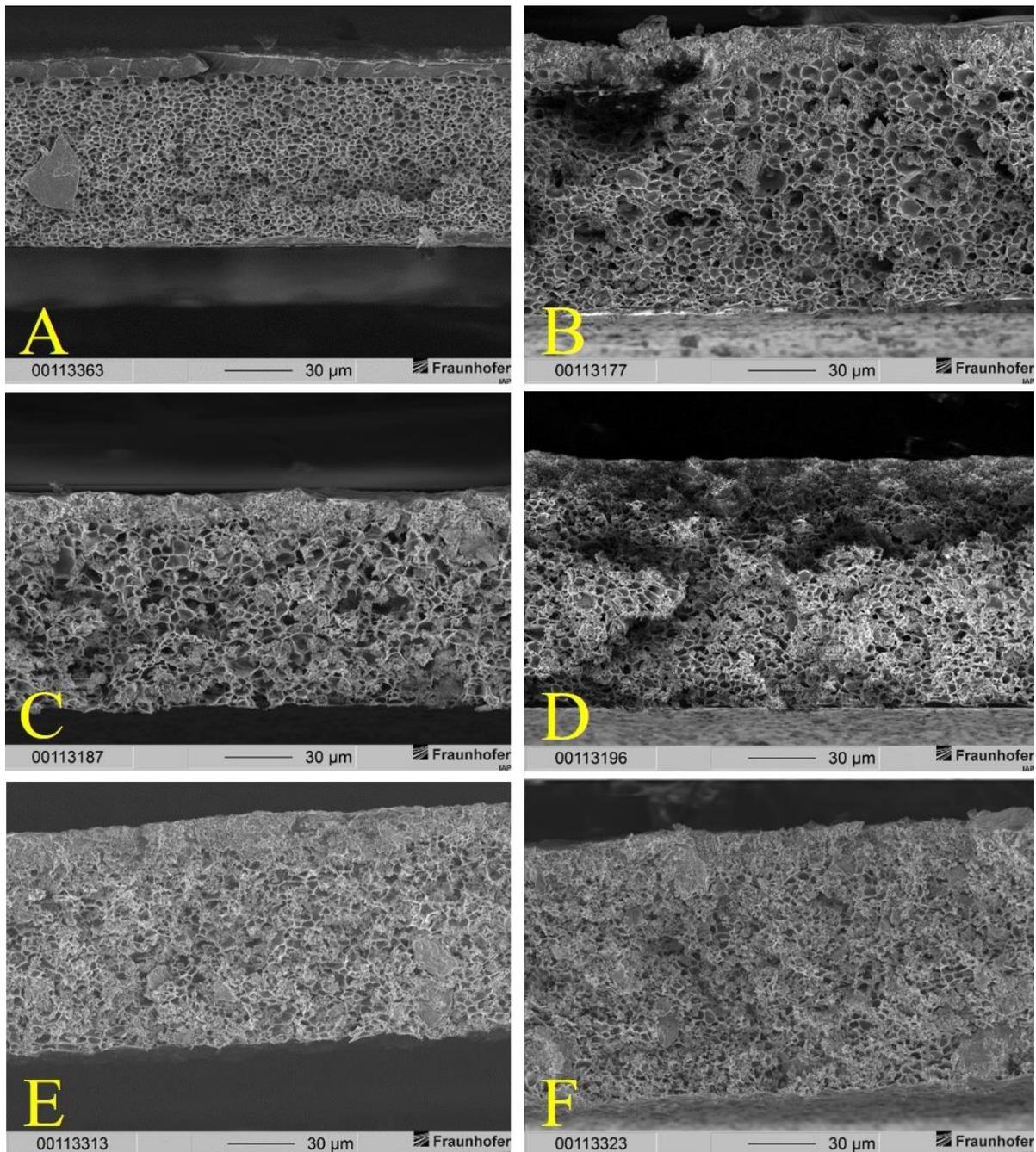


Abb. 44: REM-Aufnahmen der unbeladenen PSU-Membran (A) und der MMMs mit unterschiedlichen Beladungen an Z1200: B = 10 Ma-%; C = 20 Ma-%; D = 30 Ma-%; E = 40 Ma-%; F = 50 Ma-%. Die Aufnahmen zeigen jeweils die komplette Bruchkante der Membranen, mit trennaktiver Deckschicht und poröser Stützstruktur.

In Abb. 44 A ist die unbeladene PSU-Membran ohne Beladung zu sehen. Diese Struktur ist in Grundzügen auch in den Aufnahmen der MMMs mit Z1200 wiederzuerkennen. Allerdings zeigte sich bereits ab einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-%, dass die trennaktive Deckschicht durch die Einbettung des Füllstoffes verändert vorlag (Abb. 44 B). So war die Deckschicht schlechter von der Stützstruktur zu unterscheiden und wies mehr Unebenheiten auf als in der unbeladenen PSU-Membran. Bei allen Füllstoffbeladungen scheint die trennaktive Deckschicht dünner zu sein als bei der unbeladenen Polymermembran. Das bedeutet, dass die Einbettung von Z1200 vermutlich Einfluss auf die Phaseninversion während der Membranherstellung nahm. Durch die Einbettung von Z1200 scheint es zu einem schnelleren Lösungsmittelaustausch bei der Fällung der Protomembran gekommen zu sein. Dieses Phänomen zeigte sich auch in den MMMs mit SAPO-34 bzw. ZIF-8 als Füllstoff (vgl. Kap. 3.3.3 und 3.4.1). Außerdem sind Partikelagglomerate bei allen Beladungen mit Z1200 auszumachen (Abb. 44 B–F). Bei hohen Beladungen von 40 und 50 Ma-% zeigten sich größere Agglomerate von etwa 15 bis 20 μm ebenfalls in der porösen Stützschiicht der Membran. Daher stellt die Verteilung der Partikel in der Polymermatrix hier einen entscheidenden Punkt dar. Daher kann bereits bei grober Betrachtung geklärt werden, dass nicht Voids für das Transportverhalten der Gase in den MMMs verantwortlich sind. Vielmehr sind es durch Freiräume geschaffene Bypässe in den Agglomeraten.

Durch die dünnere trennaktive Deckschicht steigt die Wahrscheinlichkeit für Defekte in dieser Schicht. Die Permeabilität sollte jedoch nicht steigen. Sie gibt eine Materialeigenschaft wieder und ist schichtdickenunabhängig (vgl. Kap. 2.2). Durch die Normierung der Gaspermeationsdaten mithilfe der He-Permeabilität ist es möglich, die tatsächliche Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht abzuschätzen. Ein genauer Wert kann dennoch nicht angegeben werden. Die Ursache dafür ist die ungleiche Verteilung an Füllstoff in der trennaktiven Deckschicht. Dadurch variiert die Schichtdicke innerhalb der Membran, wodurch nur ein Mittelwert abgeschätzt werden kann. Durch die Normierung mithilfe der He-Permeabilität lassen sich dennoch Trends in den Permeabilitäten darstellen. Defekte der trennaktiven Deckschicht konnten in den REM-Aufnahmen nicht gefunden werden. Verlässlichere Daten über Defekte in den MMMs geben allerdings die nachfolgenden Gaspermeationsmessungen.

3.5.2 Gaspermeationsmessungen an MMMs mit Z1200

In diesem Kapitel werden die idealen Trennfaktoren der MMMs mit Z1200 als Füllstoff diskutiert. Der ideale Trennfaktor gibt einen Hinweis auf Defekte der trennaktiven Deckschicht.

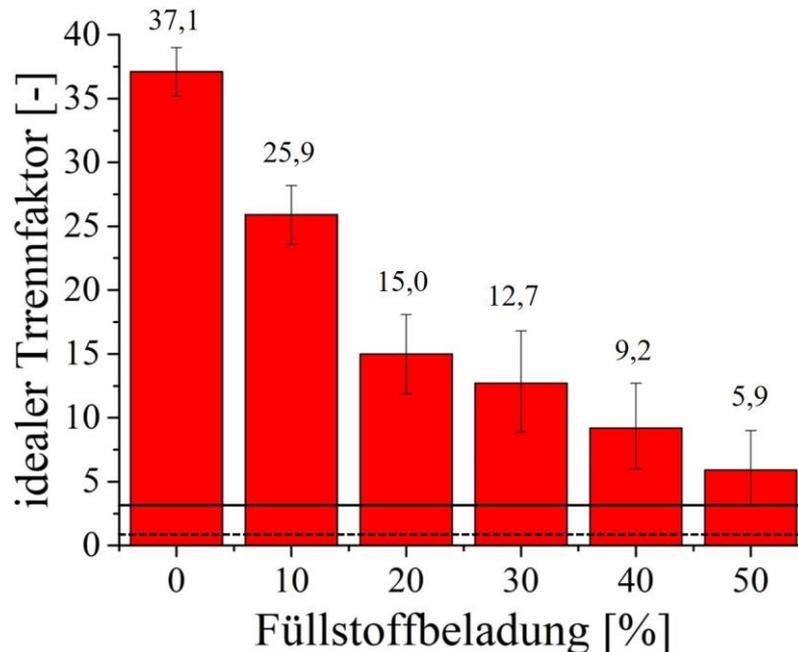


Abb. 45: Idealer Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (Z1200). Die durchgezogene Linie zeigt die Trennleistung der PDMS-Beschichtung. Die gestrichelte Linie den idealen Trennfaktor bei vorhandenen Defekten (Knudsen-Diffusion).

Abb. 45 stellt dar, was die REM-Aufnahmen der MMMs mit Z1200 als Füllstoff bereits vermuten ließen: Der ideale Trennfaktor sank stetig mit steigender Beladung an Z1200. Das bedeutet, dass in diesen MMMs Defekte in den trennaktiven Deckschichten vorlagen. Im Gegensatz zu MMMs mit SAPO-34 und ZIF-8 als Füllstoff zeigte sich kein Plateau des idealen Trennfaktors.

Schon bei einer Beladung von 10 Ma-% nahm der ideale Trennfaktor signifikant ab. Das bedeutet, dass geringe Beladungen von Z1200 zu Defekten in der trennaktiven Deckschicht führen können. Die Partikelgrößenverteilung von Z1200 war etwa drei- bis fünfmal größer als die von ZIF-8. Dieser Aspekt kam wahrscheinlich durch die starke Neigung zur Agglomeration von Z1200 zustande. Daher könnte die Größe der Agglomerate eine Erklärung für Defekte schon bei geringen Füllstoffbeladungen sein. Der D50-Wert von Z1200 lag bei etwa 15 μm . Als D90-Wert konnten etwa 54 μm ermittelt werden. Füllstoffe mit der Größe des angegebenen D50-Wertes für Z1200 könnten eventuell noch komplett in der trennaktiven Deckschicht eingebettet werden.

Füllstoffe mit der Größe des gemessenen D90-Wertes für Z1200 sind allerdings zu groß für die trennaktive Deckschicht. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Agglomerate die trennaktive Deckschicht durchbrachen. Hierdurch entstanden Defekte, die mit steigender Füllstoffbeladung immer häufiger auftraten. Als Ergebnis sanken die idealen Trennfaktoren kontinuierlich. Sie näherten sich dabei dem idealen Trennfaktor der PDMS-Beschichtung. Der ideale Trennfaktor von PDMS liegt bei 3,2 bis 3,4 [10, 178, 183].

Gaspermeationsmessungen an MMMs mit Z1200 waren dennoch von Interesse, da Z1200 eine etwa sechsfach höhere spezifische Oberfläche zeigte als der selbst synthetisierte ZIF-8. Daher wären schon bei geringen Beladungen wesentlich höhere Permeabilitäten als bei der unbeladenen PSU-Membran zu erwarten. Abb. 46 zeigt die Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ in den MMMs mit Z1200 als Füllstoff.

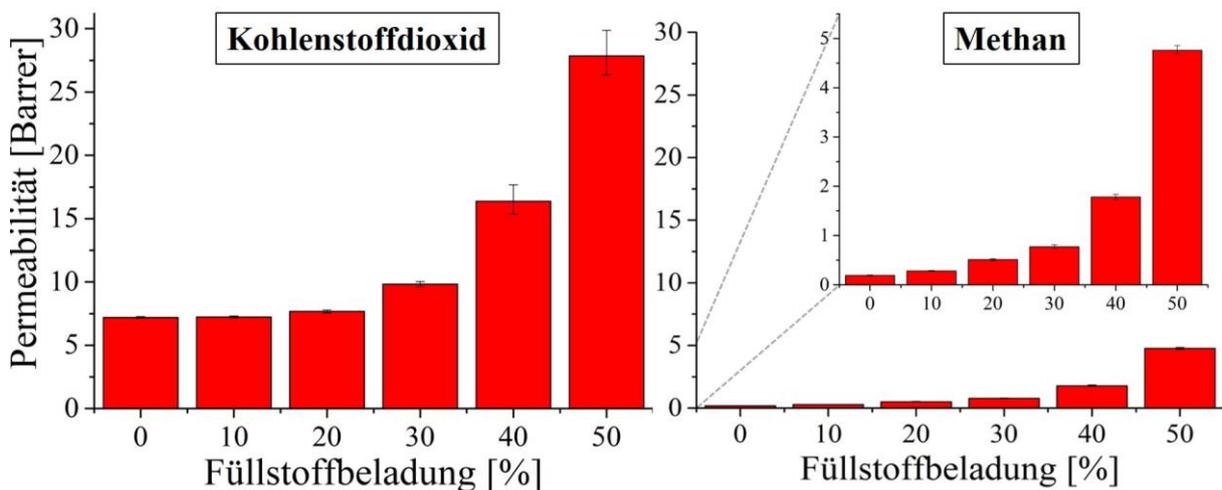


Abb. 46: Permeabilitäten der PSU-MMM mit Z1200 als Füllstoff. Gezeigt sind die Permeabilitäten für CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung.

Wie in den vorangegangenen Versuchsreihen zeigte sich bis zu einer Beladung von 30 Ma-% nur eine geringfügige Veränderung der Permeabilitäten mit steigender Beladung. In dieser Versuchsreihe ist jedoch ein entgegengesetzter Trend zu erkennen. Bei PSU-MMMs mit SAPO-34 und ZIF-8 sanken die Permeabilitäten leicht. MMMs mit Z1200 zeigten eine leichte Zunahme der Permeabilitäten. Dieser Trend ist auch in der Literatur dokumentiert [186]. Ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% stiegen die Permeabilitäten von CO₂ stärker an. Die Permeabilitäten von CH₄ stiegen ebenfalls ab einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-% und zeigten denselben Trend wie die CO₂-Permeabilitäten.

Da sich die Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ unterschieden, wurde ein Trenneffekt erzielt. Durch die starke Zunahme der CH₄-Permeabilität in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung sinkt die Trennleistung kontinuierlich. Die Permeabilitäten von CH₄ waren etwa eine Größenordnung

geringer als die von CO₂. Die mit einer Beladung von 50 Ma-% hergestellte MMM stellt dabei eine Ausnahme dar. Tab. 9 gibt die erhaltenen Permeabilitäten als Zahlenwerte wieder.

Tab. 9: Zahlenwerte der Permeabilitäten für mit Z1200 beladene PSU-MMMs sowie unbeladene PSU-Membran.

FÜLLSTOFFBELADUNG [MA-%]	0	10	20	30	40	50
P_{CO2} [BARRER]	7,20	7,24	7,67	9,82	16,37	27,86
P_{CH4} [BARRER]	0,19	0,28	0,51	0,77	1,78	4,76

Die Zahlenwerte offenbaren im Unterschied zu den vorherigen Versuchsreihen, dass bereits bei geringen Beladungen eine Erhöhung der Permeabilität im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran erreicht wurde. Jedoch stieg prozentual die Permeabilität von CH₄ stärker an als die von CO₂. Das ist ein Hinweis darauf, dass Z1200 tatsächlich Einfluss auf den Stofftransport nahm. Im Falle von CO₂ kommt vermutlich auch hier die Immobilisierung zum Tragen, weshalb für CO₂ nur geringfügige Veränderungen der Permeabilität mit steigender Füllstoffbeladung festgestellt werden konnten.

Auffällig ist, dass im Vergleich zu den ZIF-8-MMMs, trotz der sechsmal höheren spezifischen Oberfläche von Z1200, nur geringfügige Unterschiede in der Permeabilität zu erkennen sind. So stiegen die Permeabilitäten bei 10 und 20 Ma-% Beladung um etwa 2,4 bzw. 8,5 %. CH₄ hingegen zeigte bei 10 und 20 Ma-% Füllstoffbeladung mit etwa 47 bzw. 170 % eine erhöhte Steigerung der Permeabilität. Eine Erklärung für die erhöhten Permeabilitäten könnten Voids sein. Es ist möglich, dass diese bereits ab geringen Füllstoffbeladungen auftraten. Dieser Umstand ist jedoch unwahrscheinlich, da sich Z1200 ähnlich wie ZIF-8 gut in die Polymermatrix einbetten ließ.

Anhand der Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Z1200 eine starke Tendenz zur Agglomeratbildung aufwies. Es konnte mittels REM-Aufnahmen beobachtet werden, dass schon geringe Beladungen zu Agglomeraten führten. Dadurch kommt es wie in der vorherigen Reihe mit ZIF-8 als Füllstoff zu Freiräumen in der MMM und damit zu scheinbar steigenden Permeabilitäten. Das würde ebenfalls erklären, weshalb ein Case-I-Verhalten in diesen MMMs nicht zu beobachten war. Es wird an dieser Stelle vermutet, dass der Effekt der Kettenversteifung durch die Bildung von Freiräumen derart überlagert wurde, dass er nicht anhand der Permeabilitäten zu identifizieren war. Daher werden im Folgenden die Diffusionskoeffizienten von CO₂ und CH₄ betrachtet.

Die Permeabilität setzt sich aus der Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten zusammen. Wenn die Löslichkeit für ein Gas stark zunimmt, kann die Permeabilität trotz sinkender Diffusionskoeffizienten steigen. Das heißt, dass mithilfe der Diffusionskoeffizienten ein

weiterer Hinweis auf die Immobilisierung von CO_2 an Z1200 gegeben werden kann. Dies ist der Fall, wenn der Diffusionskoeffizient von CO_2 mit steigender Füllstoffbeladung sinkt, während der Diffusionskoeffizient von CH_4 steigt. Nehmen die Diffusionskoeffizienten beider Gase mit steigender Füllstoffbeladung ab, ist das ein Hinweis auf eine höhere Tortuosität der MMMs. Die erhöhte Tortuosität wirkt sich auf beide Gase aus, wenn der Füllstoff aufgrund versteifter Polymerketten für Gase nicht zugänglich ist.

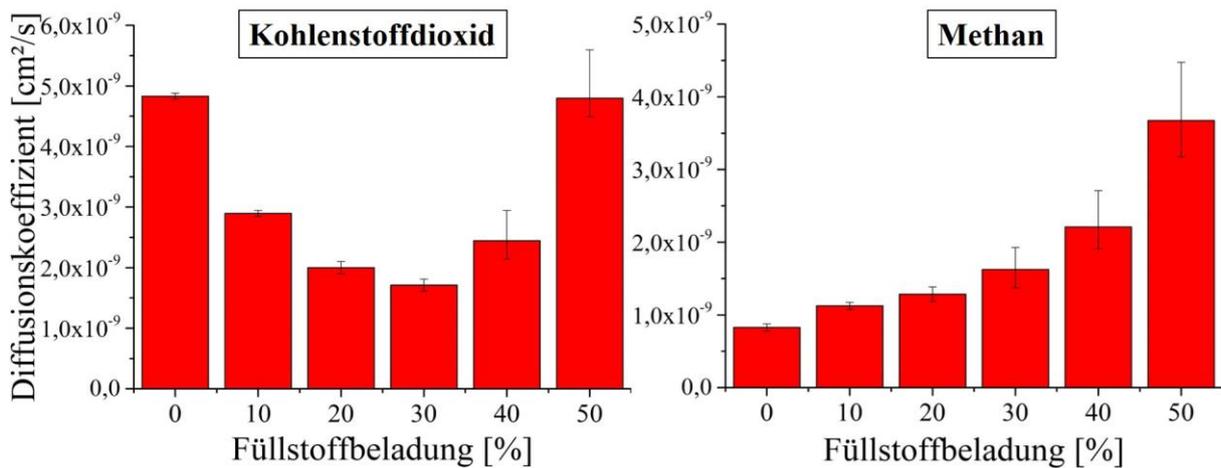


Abb. 47: Diffusionskoeffizienten der Gase CO_2 und CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung zu Diffusionskoeffizienten anderer Versuchsreihen.

Die Diffusionskoeffizienten des Gases CO_2 in Abb. 47 zeigen Unterschiede zu denen der vorherigen Reihen mit SAPO-34 bzw. ZIF-8 als Füllstoff: Die Abnahme der Diffusionskoeffizienten von CO_2 sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Immobilisierung von CO_2 in Z1200 zurückzuführen. Längere Diffusionspfade wegen einer Kettenversteifung um die Z1200-Partikel bzw. -Partikelagglomerate könnten allerdings auch für die ermittelten Diffusionskoeffizienten verantwortlich gewesen sein. Jedoch wäre dieser Trend in diesem Fall auch bei den Diffusionskoeffizienten für CH_4 zu erkennen. Hier stieg allerdings der Diffusionskoeffizient mit steigender Füllstoffbeladung stetig. Das kann mit Voids bzw. Freiräumen in Partikelagglomeraten erklärt werden.

Im Vergleich zu ZIF-8 stiegen die Diffusionskoeffizienten beider Gase bei hohen Beladungen von 40 und 50 Ma-% nicht um mehrere Größenordnungen. Die Diffusionskoeffizienten beider Gase lagen im Unterschied zu mit SAPO-34 beladenen MMMs nicht eine Größenordnung auseinander. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass Voids und Freiräume in den MMMs die Diffusionskoeffizienten soweit steigen ließen, dass ähnliche Transportwiderstände für CO_2 und CH_4 erhalten wurden. Am generell sinkenden Diffusionskoeffizienten für CO_2 bis zu einer Beladung von 30 Ma-% wird jedoch das Adsorptionsvermögen des Z1200 für dieses Molekül veranschaulicht. Somit kann vermutet werden, dass in den MMMs die Poren von

Z1200 zumindest teilweise für Moleküle zugänglich waren. Dies wäre denkbar, wenn der Füllstoff die trennaktive Deckschicht durchbricht. Dann wäre die Kettenversteifung belanglos, da CO₂ direkt am Füllstoff adsorbieren könnte. Bei Füllstoffbeladungen ab 40 Ma-% stiegen die Diffusionskoeffizienten von CO₂ wieder. Es kann angenommen werden, dass hier die Defekte der trennaktiven Deckschicht die Immobilisierung von CO₂ an Z1200 überwiegen.

3.5.3 TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit Z1200

Die grafische Auswertung der Massenspektrometriemessungen sind im Anhang zu finden (Abb. 81 bis Abb. 85). Der Masseverlust der Untersuchten MMMs mit Z1200 als Füllstoff ist nachfolgend dargestellt.

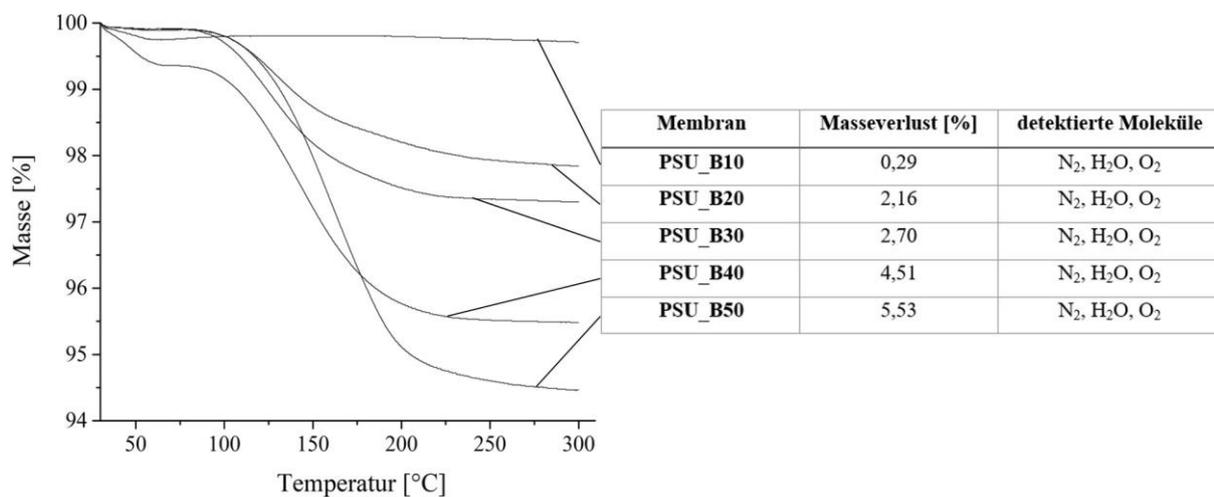


Abb. 48: TGA-Kurven der Z1200-MMMs. Mit aufgeführt ist der Masseverlust der Proben als Zahlenwert und die im MS detektierten Moleküle.

Abb. 48 zeigt einen ähnlichen Masseverlust von Z1200 verglichen mit ZIF-8, obwohl die spezifische Oberfläche von Z1200 etwa sechsmal größer war als die von ZIF-8. Bis zur Füllstoffbeladung von 30 Ma-% zeigten sich sogar geringere Masseverluste als bei den ZIF-8-MMMs. Das könnte ein weiterer Hinweis auf die Zersetzung des selbst synthetisierten ZIF-8 während der TGA-MS-Untersuchungen sein. Mithilfe des MS konnte Wasser auch in Z1200 identifiziert werden. Es fanden sich in den TGA-MS-Messungen neben Feuchtigkeit das Spülgas N₂ und O₂ als Verunreinigung zu Beginn der Messung.

Das detektierte Wasser im Zusammenspiel mit dem aufgezeichneten Masseverlust der Proben weist darauf hin, dass die Poren dieses Füllstoffes ebenfalls nicht vollständig für Moleküle während der Gaspermeation zugänglich waren. Eine Zersetzung der Probe konnte wie beim Z1200-Pulver nicht beobachtet werden. Der auffällig geringe Masseverlust der Probe mit

10 Ma-% Beladung kann mit der ungleichen Verteilung des Füllstoffes in der MMM erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass im untersuchten Probenausschnitt wenig Füllstoff vorhanden war. Generell lag der Masseverlust der Proben auf einem Niveau mit den anderen Versuchsreihen. Das steht im Widerspruch zu der wesentlich größeren spezifischen Oberfläche von Z1200 verglichen mit SAPO-34 und ZIF-8. Allerdings konnte dieses Phänomen im Rahmen dieser Arbeit nicht hinreichend erklärt werden.

3.5.4 Schlussfolgerungen zu MMMs mit Z1200

Für die Untersuchungen an MMMs mit Z1200 als Füllstoff kann festgehalten werden, dass dieser Füllstoff einen Beitrag zum Transport durch die MMMs leistete. Jedoch ist der erwartete Sprung der Permeabilität ausgeblieben. Wie in den REM-Aufnahmen zu sehen war, lag die trennaktive Deckschicht durch die Einbettung der Partikel stark verändert vor, was eine genaue Bestimmung der Schichtdicke zusätzlich erschwerte. Weiterhin konnte der Füllstoff keinen positiven Beitrag zur Trennleistung erbringen, da die Permeabilität von CH_4 in stärkerem Maß mit steigender Füllstoffbeladung zunahm als die Permeabilität von CO_2 . Das ist auf einen stärkeren Anstieg der Diffusionskoeffizienten von CH_4 mit steigender Füllstoffbeladung zurückzuführen. Die sinkenden Diffusionskoeffizienten von CO_2 in den MMMs können mit der Immobilisierung von CO_2 an Z1200 erklärt werden. Verstärkt wird die These durch stetig steigende Diffusionskoeffizienten von CH_4 ab einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-%. Die generell steigende Permeabilität beider Gase, besonders ab Füllstoffbeladungen von 30 Ma-%, konnte außerdem auf Freiräume zwischen Partikelagglomeraten und Defekten in der trennaktiven Deckschicht zurückgeführt werden. Durch den bereits erwähnten stärkeren Anstieg der CH_4 -Permeabilität sank der ideale Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 kontinuierlich mit steigender Füllstoffbeladung.

In dieser Versuchsreihe konnte nicht eindeutig Case-I- oder Case-II-Verhalten nachgewiesen werden. Eine teilweise Porenblockade (Case IV) und Freiräume in den MMMs durch Bildung von Partikelagglomeraten konnten allerdings mittels TGA-MS-Untersuchungen sowie REM-Aufnahmen zweifellos identifiziert werden. Diese beiden Faktoren werden hauptsächlich als Erklärung der Ursachen für den beobachteten Gastransport betrachtet.

Zusammengefasst bedeutet das, dass die Einbettung von kommerziellem Z1200 ebenfalls keine Vorteile gegenüber der unbeladenen PSU-Membran bringt. Zudem barg die Einbettung von Z1200 zusätzliche Probleme durch Agglomeratbildung, was für das selbst synthetisierte

Material nicht beobachtet werden konnte. Dieser Umstand konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend aufgeklärt werden.

Die Immobilisierung der Permeanden in MMMs durch einen Füllstoff, wie sie in den Reihen mit ZIF-8 und Z1200 zu beobachten war, wurde bereits in den 1950er Jahren untersucht. Hier sollten Füllstoffe im Polymer gezielt den Timelag vergrößern, um so für gewisse Zeit eine Barrierschicht zu erzeugen [219].

Insgesamt zeigten die Versuchsreihen zu MMMs aus PSU und SAPO-34, ZIF-8 und Z1200 ähnliche Trends in den Gaspermeationseigenschaften. Auch die Permeabilitäten zeigten eher eine Abhängigkeit von der Menge an eingebettetem Füllstoff als eine Abhängigkeit vom gewählten Füllstoff oder der Interaktion zwischen Füllstoff und Gas. Dies legt den Schluss nahe, dass die Veränderung der Gastransporteigenschaften von einem Einfluss der Füllstoffe auf das Matrixpolymer herrührt.

Die Daten aus den Reihen mit SAPO-34 und ZIF-8 führten zur zweiten Fragestellung dieser Arbeit. Dabei ging es darum, den Einfluss der Füllstoffe auf das Matrixpolymer zu untersuchen. Dazu wurden zwei weitere Füllstoffe verwendet. Es handelte sich zum einen um mesoporösen Kieselgel, das eine aminofunktionalisierte Oberfläche besaß. Die Mesoporen von 10 nm Durchmesser und die verwendeten Gase CO_2 und CH_4 führten maximal zur Knudsen-Diffusion und damit zu einem sehr geringen idealen Trennfaktor von 0,6. Dieser ideale Trennfaktor von 0,6 kommt zustande, weil CO_2 eine größere molare Masse besitzt als CH_4 . Bei der Knudsen-Diffusion werden Gase nach ihrer molaren Masse getrennt, sodass durch Materialien mit Mesoporen CH_4 schneller diffundieren kann als CO_2 . Zum anderen wurden unporöse Glaskügelchen eingesetzt, um einen Transport durch den eingebrachten Füllstoff ausschließen zu können. Das funktionalisierte Kieselgel und die Glaskügelchen sind nicht in der Lage, CH_4 von CO_2 abzutrennen, weshalb sie in der vorliegenden Arbeit als passive Füllstoffe zusammengefasst werden. Sollten diese beiden Versuchsreihen gleiche oder ähnliche Ergebnisse zeigen, so ist stark davon auszugehen, dass lediglich die Einbettung eines Füllstoffes veränderte Gastrenneigenschaften hervorruft. Die Gastransporteigenschaften der Füllstoffe selbst wären damit für die Trenneigenschaften der MMMs unerheblich.

3.6 MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel

Das von MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellte Kieselgel bestand aus aminofunktionalisierten Silicakügelchen. Die Porengröße des Materials wurde mit 10 nm angegeben. Diese Porengröße sorgt dafür, dass Gase in diesem Material nicht nach der

Molekülgröße getrennt werden können. Sollte ein selektiver Gastransport in den MMMs stattfinden, so wäre dieser auf Knudsen-Diffusion zurückzuführen.

3.6.1 Voruntersuchungen an aminofunktionalisiertem Kieselgel

Das verwendete Kieselgel wurde zunächst thermisch anhand von TGA-MS-Messungen untersucht (Abb. 49).

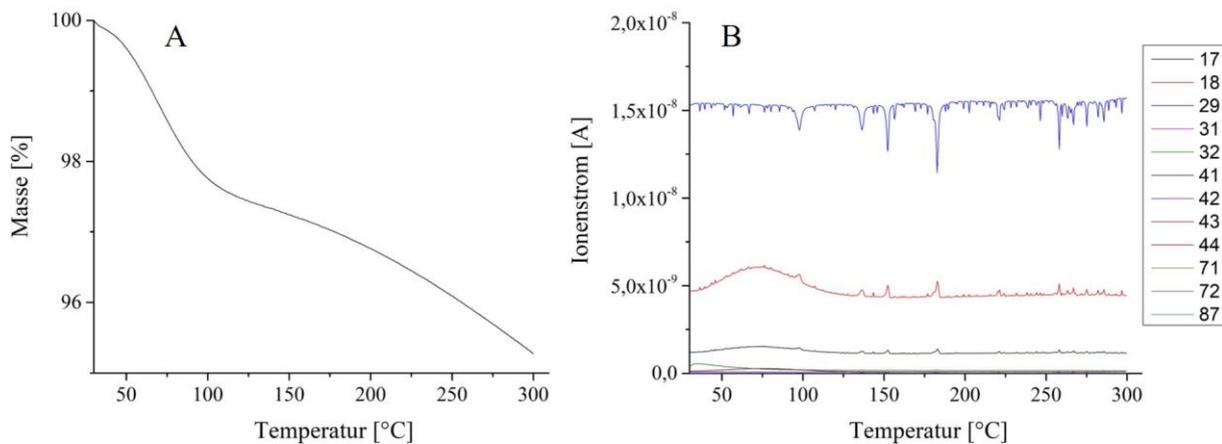


Abb. 49: A: Masseverlust in Abhängigkeit der Temperatur des Kieselgels in Pulverform. B: Ionenstrom in Abhängigkeit der Temperatur. Mit aufgeführt sind die in die Untersuchung einbezogenen Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

Neben N_2 , das als Spülgas für die Messung verwendet wurde, und O_2 , das als Verunreinigung zu Beginn der Messung nicht vermieden werden konnte, detektierte das MS Wasser und Spuren von CO_2 . Wegen der Aminogruppen auf der Oberfläche des Kieselgels war dieses Ergebnis zu erwarten. Das aminofunktionalisierte Kieselgel zeigte einen ähnlich hohen Masseverlust mit steigender Temperatur wie die aktiven Füllstoffe. Eine vollständige Blockade der Poren im aminofunktionalisierten Kieselgel kann allerdings ausgeschlossen werden.

3.6.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, tragen bildgebende Verfahren maßgeblich zur Aufklärung der Gastransporteigenschaften in MMMs bei. Daher wurden auch bei den Versuchsreihen mit passiven Füllstoffen zunächst REM-Aufnahmen angefertigt, um die Einbettungsqualität der passiven Füllstoffe zu beurteilen. Dadurch sollten Defekte in der trennaktiven Deckschicht vor den Gaspermeationsmessungen aufgeklärt werden.

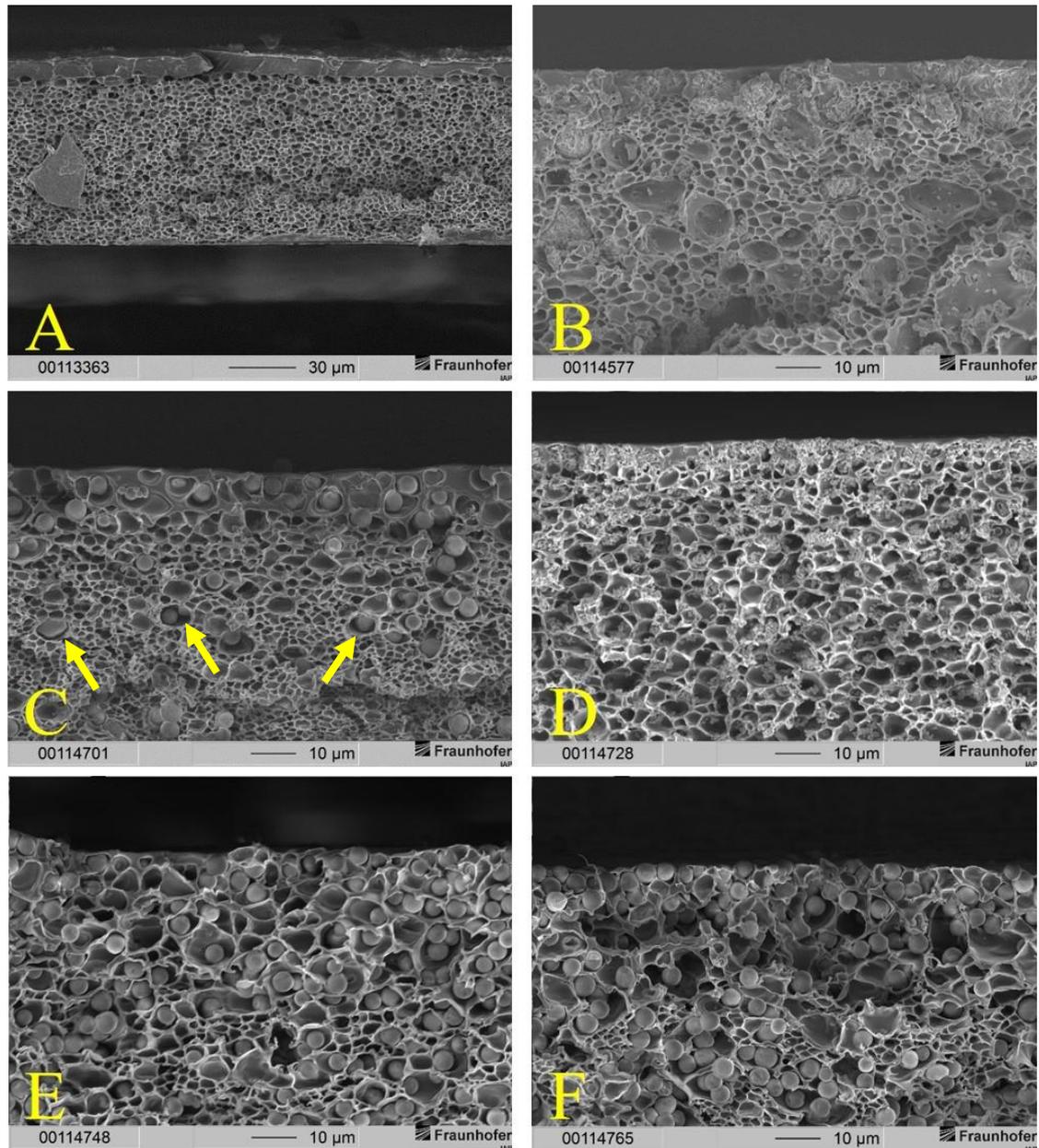


Abb. 50: REM-Aufnahmen der unbeladenen PSU-Membran (A) und der MMMs mit unterschiedlichen Beladungen an aminofunktionalisiertem Kieselgel: B = 10 Ma-%; C = 20 Ma-%; D = 30 Ma-%; E = 40 Ma-%; F = 50 Ma-%. Die Aufnahmen zeigen jeweils die Bruchkante der Membranen, mit trennaktiver Deckschicht und poröser Stützstruktur. Ab Beladungen von 40 Ma-% ist die trennaktive Deckschicht kaum noch vorhanden.

In Abb. 50 ist ersichtlich, dass verschiedene Chargen des Füllstoffes verwendet wurden. In MMMs mit 10 und 30 Ma-% Füllstoffbeladung wurde eine Charge mit kleineren Füllstoffpartikeln benutzt. Bis zu einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% (Abb. 50 D) ist der Schichtaufbau der unbeladenen Membran in Abb. 50 zu erkennen. In Abb. 50 C sind Voids mit Pfeilen gekennzeichnet. Diese traten bei Füllstoffbeladungen von 20, 40 und 50 Ma-% häufig auf. Die MMMs mit 10 bzw. 30 Ma-% Beladung wiesen hingegen nur wenige Voids auf. Abb. 50 B zeigt Füllstoffagglomerate, sodass auch dieser Umstand miteinbezogen werden

muss, um den Gastransport in den Membranen zu beschreiben. Ab einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% (Abb. 50 E) ist die trennaktive Deckschicht nicht mehr eindeutig von der porösen Stützstruktur zu unterscheiden. In Abb. 50 F ist zu sehen, dass auch die größeren Partikel bei einer hohen Beladung von 50 Ma-% begannen zu agglomerieren. Es ist daher mit Defekten in der trennaktiven Deckschicht zu rechnen.

Diese Beobachtungen konnten auch an Bruchkanten anderer MMMs, unabhängig vom Füllstoff, gemacht werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hohe Beladungen eines Füllstoffes häufig eine Veränderung des Matrixpolymers bewirken. Das kann mit einem verlangsamten Abdampfen der Lösungsmittel vor dem Fällen der Protomembran erklärt werden. Durch das verlangsamte Abdampfen bildet sich keine Gelschicht auf der Protomembran. Als Folge kommt es zu einem schnelleren Lösungsmittelaustausch bei der Fällung, wodurch eine dünnere trennaktive Deckschicht entsteht. Trotz dessen konnten in der trennaktiven Deckschicht auch Bereiche ohne Füllstoff ausgemacht werden, wie in Abb. 51 zu erkennen ist.

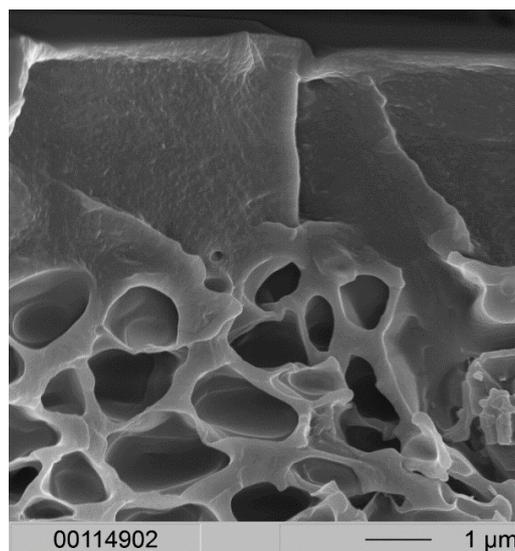


Abb. 51: Abschnitt in der Deckschicht einer MMM mit 50 Ma-% Beladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. In dieser Region findet sich eine defektfreie trennaktive Deckschicht.

Die auftretenden Voids beeinflussen den Gastransport in der MMM maßgeblich. Der Transportwiderstand in Voids ist wesentlich kleiner als im Matrixpolymer. Dadurch steigt die Permeabilität der Gase in der MMM verglichen mit der unbeladenen PSU-Membran. Ein scheinbarer Anstieg der Werte für die Diffusionskoeffizienten wird ebenfalls durch Voids verursacht. Die in der Literatur oft beschriebene Steigerung der Permeabilität in MMMs könnte demnach ein Effekt von Voids sein. Damit wäre eine höhere Permeabilität in MMMs nicht mit den Gastransporteigenschaften der aktiven Füllstoffe zu erklären. Eine Erhöhung der Permeabilität durch das Wirken von aktiven Füllstoffen konnte in dieser Arbeit nicht gezeigt

werden (vgl. Kap. 3.3.4, 3.4.2 und 3.5.2). Es konnten allerdings Voids und Bypässe durch Füllstoffagglomerate nachgewiesen werden. Durch diese Defekte innerhalb der trennaktiven Deckschicht weicht die tatsächliche Schichtdicke von der gemessenen ab. Als Folge werden zu hohe Permeabilitäten für die betreffende MMM berechnet. Sollte diese Hypothese die Erklärung für höhere Permeabilitäten in MMMs sein, müssten diese Ergebnisse auch mit passiven Füllstoffen erzielt werden können. Zuletzt wird aufgrund dieser Erklärung angezweifelt, dass ein Transport der Gase durch poröse Füllstoffe in einer MMM stattfindet. Unabhängig davon, ob das Material Gase nach der Größe oder nach den Transporteigenschaften im Material zu trennen vermag.

3.6.3 Gaspermeationsmessungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel

Gaspermeationsmessungen sollten Aufschluss über den Gastransport durch MMMs mit passiven Füllstoffen geben. Unterschiede zu den Ergebnissen mit aktiven Füllstoffen würden bestätigen, dass die aktiven Füllstoffe zum Gastransport beitragen. Das Verhältnis der Permeabilitäten von CO_2 und CH_4 gibt verlässlichere Informationen als die jeweiligen Zahlenwerte der Permeabilitäten. Daher wurden zunächst die idealen Trennfaktoren betrachtet.

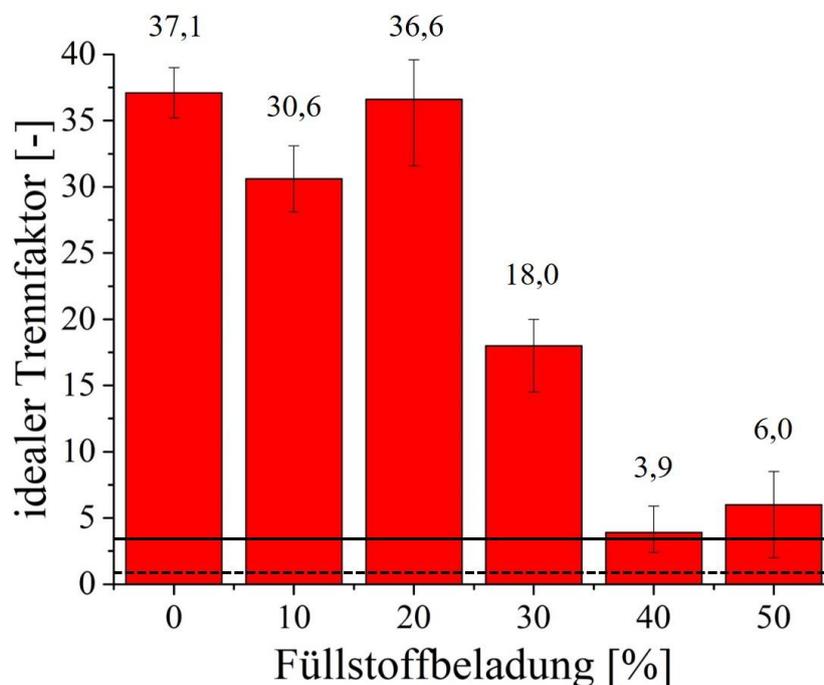


Abb. 52: Idealer Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (aminofunktionalisiertes Kieselgel). Die durchgezogene Linie zeigt die Trennleistung der PDMS-Beschichtung, die gestrichelte Linie den idealen Trennfaktor bei vorhandenen Defekten (Knudsen-Diffusion).

In Abb. 52 ist ein ähnlicher Verlauf des idealen Trennfaktors mit steigender Füllstoffbeladung zu erkennen, wie er in MMMs mit SAPO-34 oder ZIF-8 als Füllstoff festzustellen war. Bis zu einer Beladung von 20 Ma-% zeigt sich innerhalb der Standardabweichung ein Plateau. Das lässt auf weitgehend defektfreie trennaktive Deckschichten in den MMMs schließen. Es bedeutet auch, dass das aminofunktionalisierte Kieselgel die Gastrenneigenschaften der MMMs im Vergleich zur PSU-Membran nicht verändert. Dieser Umstand war aufgrund der Porengröße dieses Füllstoffes zu erwarten. Relevant ist in diesem Zusammenhang, dass der ideale Trennfaktor bei den aktiven Füllstoffen SAPO-34 und ZIF-8 dasselbe Verhalten mit steigender Füllstoffbeladung zeigte.

Ab Füllstoffbeladungen von 30 Ma-% sinken die idealen Trennfaktoren deutlich. Es liegt der Schluss nahe, dass Defekte der trennaktiven Deckschicht der Grund für die Abnahme sind. Mit steigender Füllstoffbeladung steigt die Wahrscheinlichkeit für Defekte. Dadurch sinkt der ideale Trennfaktor bei höheren Beladungen immer weiter. Bei einer Beladung von 50 Ma-% ist der ideale Trennfaktor höher als bei 40 Ma-% Beladung. Allerdings ist die Standardabweichung hier groß, sodass wenig Aussagekraft hinter diesem Verlauf steckt. Es ist eher davon auszugehen, dass der ideale Trennfaktor auf den Wert der PDMS-Beschichtung gesunken ist. Der ideale Trennfaktor von PDMS liegt bei etwa 3,2 bis 3,4 [10, 178, 183]. Die unterschiedlichen Chargen dieses Füllstoffes scheinen keinen Einfluss auf den Verlauf des idealen Trennfaktors mit steigender Füllstoffbeladung zu nehmen.

Die Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ können zeigen, ob eine erhöhte Tortuosität oder Voids den Gastransport in den MMMs dominieren. Bis zu einer Beladung von 20 Ma-% scheinen defektfreie trennaktive Deckschichten vorzuliegen. Sollte die Permeabilität der Gase bis zu dieser Beladung sinken, wäre das ein Hinweis auf einen überwiegenden Anteil der Tortuosität. Steigende Permeabilitäten bei Beladungen bis 20 Ma-% wären hingegen ein Hinweis auf einen überwiegenden Anteil an Voids innerhalb der trennaktiven Deckschicht. Eine höhere Tortuosität ist nicht zu erwarten, da die Poren des Füllstoffes wesentlich größer sind als die der aktiven Füllstoffe. Damit ist ein Gastransport durch den Füllstoff wahrscheinlich, sofern dieser für Gase zugänglich ist. Sollte der Füllstoff komplett von der Interphase umgeben und damit nicht für Gase zugänglich sein, würde sich kein Unterschied zu MMMs mit aktiven Füllstoffen zeigen, die ebenfalls von einer impermeablen Interphase umgeben waren. Abb. 53 stellt die Permeabilitäten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung dar.

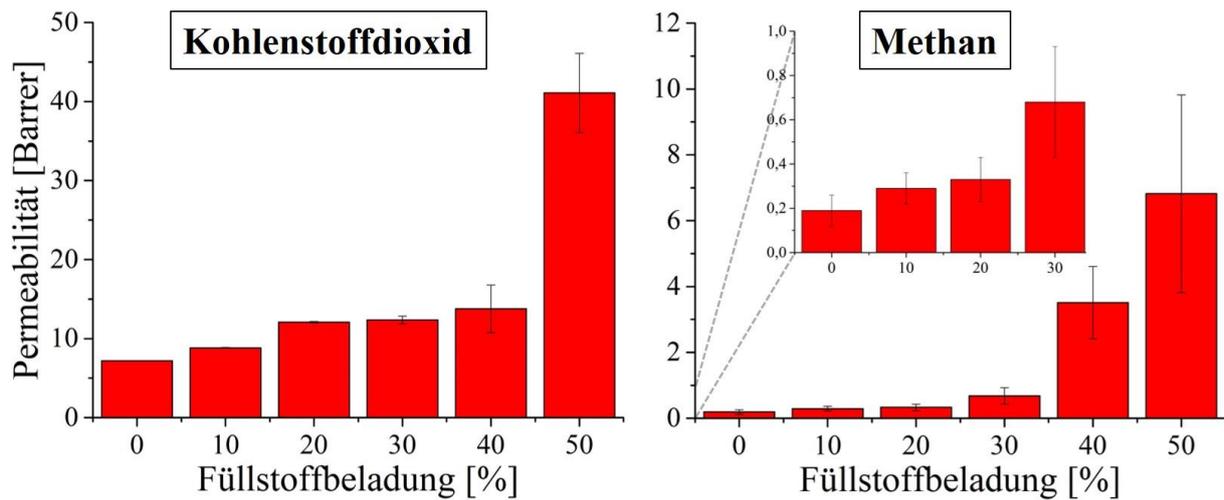


Abb. 53: Permeabilitäten der PSU-MMM in Abhängigkeit von der Füllstoffbeladung. Gezeigt sind die Permeabilitäten für CO₂ und CH₄.

Während bei den MMMs mit SAPO-34 und ZIF-8 die Permeabilität bei niedrigen Beladungen bis 30 Ma-% zunächst abnahm, nahm die Permeabilität in dieser Versuchsreihe bereits ab einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-% zu. Somit könnte ein Gastransport durch den Füllstoff stattgefunden haben. Allerdings war dieser Trend auch bei MMMs mit Z1200 als Füllstoff zu beobachten. Das bedeutet eher, dass Voids einen dominierenden Einfluss auf den Gastransport ausübten. Bei den MMMs mit Z1200 als Füllstoff waren wahrscheinlich die Füllstoffagglomerate für Defekte in der trennaktiven Deckschicht verantwortlich. Dadurch sank bereits ab einer Füllstoffbeladung von 10 Ma-% der ideale Trennfaktor in MMMs mit Z1200 als Füllstoff. In MMMs dieser Versuchsreihe werden eher Voids als Grund für den Anstieg der Permeabilität vermutet. Die Zahlenwerte der Permeabilitäten sind in Tab. 10 angegeben. Hier ist, wie in MMMs mit Z1200, bereits ab 10 Ma-% Füllstoffbeladung ein steigender Trend zu beobachten.

Tab. 10: Zahlenwerte der Permeabilitäten für mit aminofunktionalisiertem Kieselgel beladene PSU-MMMs, sowie der unbeladenen PSU-Membran.

FÜLLSTOFFBELADUNG [MA-%]	0	10	20	30	40	50
P_{CO2} [BARRER]	7,20	8,83	12,08	12,36	13,77	41,10
P_{CH4} [BARRER]	0,19	0,29	0,33	0,68	3,51	6,82

Bis zu einer Beladung von 30 Ma-% steigt die CO₂-Permeabilität um etwa 170 %, die von CH₄ um etwa 360 %. Dieser Fakt weist auf Voids in den MMMs bereits ab geringen Beladungen hin. Damit bestätigt sich ein Case-II-Verhalten. Voids bewirkten in den MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel, dass die Permeabilität von CH₄ mit steigender Beladung stärker anstieg als die Permeabilität von CO₂. Ein Sprung der Permeabilität zeigt sich nur für

CH₄ bei 40 Ma-% Beladung. Das legt die Vermutung nahe, dass vermehrt Bypässe gebildet wurden.

CO₂ wurde jedoch teilweise am Füllstoff adsorbiert und immobilisiert, wodurch dessen Permeabilität mit steigender Beladung nicht so stark von der Bypassbildung beeinflusst wurde. Dies hängt vermutlich mit der Wechselwirkung von CO₂ und den Aminogruppen am Füllstoff zusammen. Mit den Aminogruppen kann CO₂ Carbamatkomplexe bilden und so immobilisiert werden [56]. Außerdem bleibt die höhere Löslichkeit von CO₂ gegenüber CH₄ in PSU bestehen. Ab einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% lagen die Permeabilitäten der Gase nicht mehr etwa eine Größenordnung entfernt voneinander. Bei einer Beladung von 50 Ma-% stieg die Permeabilität von CH₄ in einem zweiten Schritt erneut sprunghaft an. Auch die CO₂-Permeabilität zeigte bei dieser Beladung einen Sprung der Permeabilität. Dies kann durch Defekte der trennaktiven Deckschicht erklärt werden.

Auffallend in dieser Messreihe war, dass vor allem bei hohen Beladungen ab 40 Ma-% die hergestellten Membranen eine große Standardabweichung zeigten. Daher ist die Aussagekraft der Ergebnisse in dieser Versuchsreihe nicht so stark wie in den vorhergehenden. Allerdings ist auch hier ein deutlicher Trend zu erkennen. Um Aussagen über die Tortuosität in den MMMs treffen zu können, wurden die Diffusionskoeffizienten der Gase CO₂ und CH₄ betrachtet. Erhöhte Tortuosität in diesen MMMs wäre ein starker Hinweis auf ein Case-I-Verhalten.

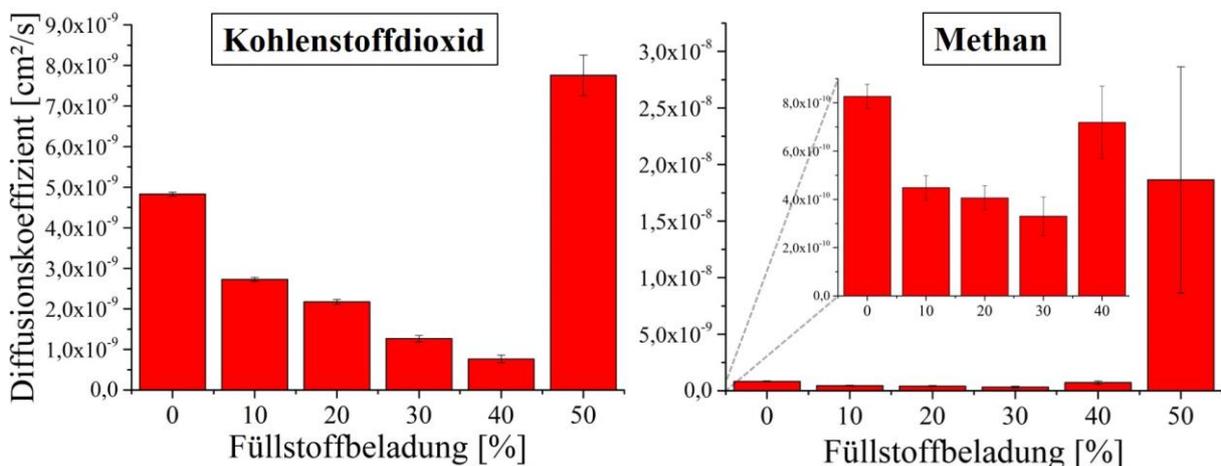


Abb. 54: Diffusionskoeffizienten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung zu Diffusionskoeffizienten anderer Reihen.

Die Diffusionskoeffizienten in Abb. 54 zeigen für CO₂ eine konstante Verringerung bis zu einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-%. Bei CH₄ ist dieser Trend bis zu einer Beladung von 30 Ma-% zu erkennen. Die drei Hauptursachen können sein:

- I. geringere Diffusionskoeffizienten in der Interphase des Matrixpolymers (Case I)
- II. längere Diffusionswege der Moleküle in den MMMs (erhöhte Tortuosität)
- III. Immobilisierung der Gasmoleküle am Füllstoff

Da die Diffusionskoeffizienten von CH_4 ebenfalls kontinuierlich abnehmen, ist eine Immobilisierung nicht die hauptsächliche Ursache für die Verringerung der Diffusionskoeffizienten. CH_4 zeigt geringere Wechselwirkungen als CO_2 mit den aminofunktionellen Gruppen des Füllstoffes. Längere Diffusionswege sollten ausgeschlossen werden, da die Poren des Füllstoffes so groß sind, dass alle gemessenen Gase durch diese diffundieren können. Die Porengröße des Kieselgels ist vom Hersteller mit 10 nm angegeben, sodass es in den Poren auch zur Knudsen-Diffusion kommen kann.

Längere Diffusionswege könnten allerdings auftreten, wenn die Füllstoffpartikel nicht zugänglich sind, weil eine Kettenversteifung des Matrixpolymers an der Grenzfläche zum Füllstoff (Interphase) den Gastransport zum Füllstoff blockierte. Damit ist trotz der großen Poren dieses Füllstoffes die erhöhte Tortuosität in den MMMs zu erklären.

Eine weitere Erklärung für die erhöhte Tortuosität sind durch Wasser oder Lösungsmittelreste blockierte Poren. Ließen sich diese Stoffe während der Gaspermeation nicht durch die Gase verdrängen, wären längere Diffusionswege das Resultat. Zeigen würde sich dies in der scheinbaren Abnahme der Diffusionskoeffizienten, wie es in Abb. 54 zu sehen ist. Um die Porenblockade zu untersuchen, wurden der Füllstoff und die in der Gaspermeation eingesetzten MMMs mittels TGA-MS untersucht. Die Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

3.6.4 TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel

Als Ausgangspunkt wurde zunächst der Füllstoff mittels TGA-MS untersucht (vgl. Abb. 55).

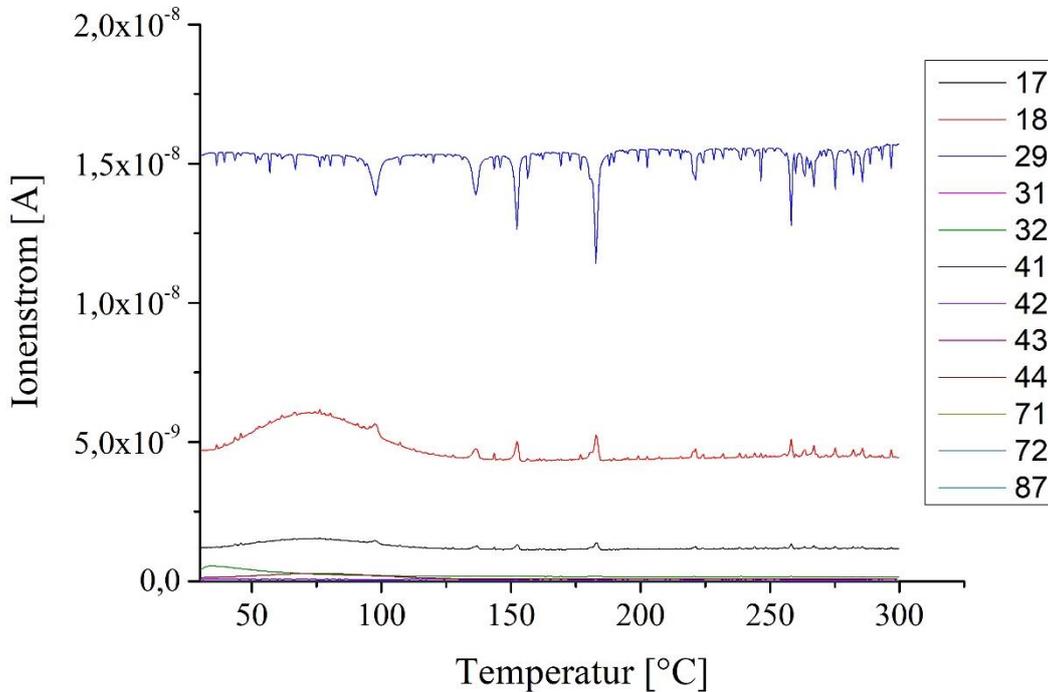


Abb. 55: Darstellung der MS-Messung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

Das Kieselgel in Pulverform zeigte einen Masseverlust von 4,72 % bis zu einer Temperatur von 300 °C. Im MS zeigten sich Signale für N₂, Wasser, O₂ und Spuren von CO₂. Am Masseverlust der Probe lassen sich zwei Stufen erkennen, was den Verlust von freiem Wasser und Kristallwasser bedeutet. CO₂ ist vermutlich vorhanden, da das in der Luft vorhandene CO₂ angesichts der vorhandenen Aminofunktionalitäten am Kieselgel adsorbiert. Das Vorhandensein von O₂ ist in diesem Fall erneut messtechnisch bedingt. N₂ wurde als Spülgas verwendet und daher ebenfalls detektiert. Die grafischen Darstellungen der Massenspektrometrie sind als Abb. 86 bis Abb. 90 im Anhang hinterlegt. Die in Abb. 56 aufgeführten Daten zeigen einen geringeren Masseverlust im Vergleich zu MMMs mit aktiven Füllstoffen bei äquivalenter Beladung.

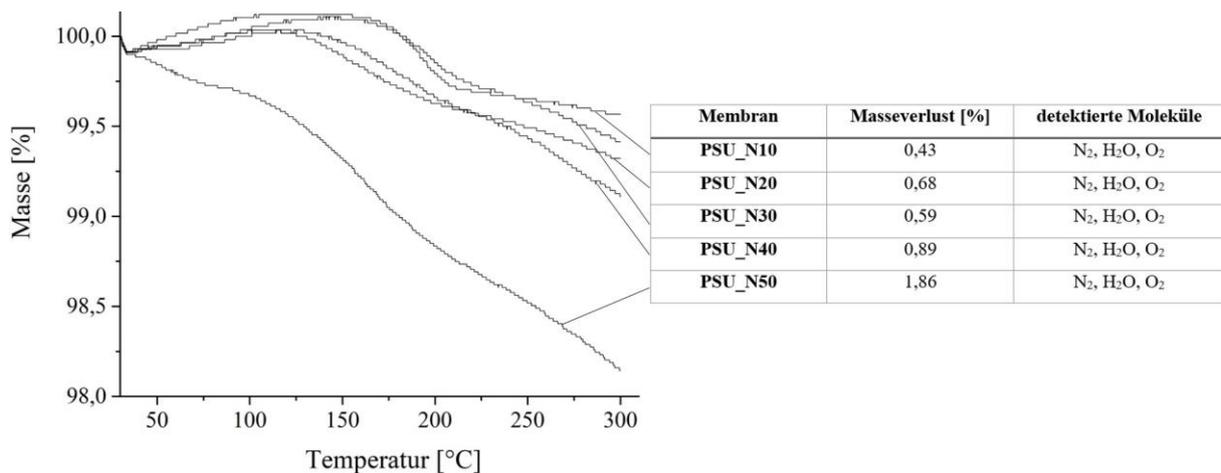


Abb. 56: TGA-Kurven der mit aminofunktionalisiertem Kieselgel beladenen MMMs. Mit aufgeführt sind der Masseverlust der Proben als Zahlenwert und die im MS detektierten Moleküle.

Es konnte ein Großteil des adsorbierten Wassers und eventuell vorhandener Lösungsmittelreste während der Gaspermeationsmessungen entfernt werden. Resultierend daraus zeigte sich ein geringer Masseverlust in den untersuchten MMM-Proben. Wegen der hohen Affinität des Wassers zu den Aminogruppen am Material waren jedoch geringe Mengen Wasser vorhanden, die bei den TGA-MS-Messungen desorbierten und vom MS detektiert wurden. Die Probe mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung zeigte einen größeren Masseverlust als die Probe mit 30 Ma-%. Die Zahlenwerte des Masseverlustes sind relativ gering. Daher kommt die Verteilung von Füllstoff in der MMM hier stärker zum Tragen. Diese Beobachtung kann vermutlich erneut anhand der ungleichen Verteilung von Füllstoff in den MMMs erklärt werden. Generell zeigt sich der Trend, dass bei höheren Füllstoffbeladungen ein größerer Masseverlust auftritt. Das bedeutet, dass der Masseverlust durch die am Füllstoff adsorbierten Moleküle hervorgerufen wird, die während der TGA-MS-Messungen desorbieren und die Probe verlassen. Die MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel zeigen allgemein geringe Masseverluste, verglichen mit den MMMs bestehend aus aktiven Füllstoffen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Poren des aminofunktionalisierten Kieselgels leicht von adsorbierten Molekülen befreit werden können. Das lässt den Schluss zu, dass während der Evakuierungsschritte in den Gaspermeationsmessungen adsorbierte Moleküle aus den Poren entfernt werden konnten. Das führt zu Poren, die für den Gastransport zur Verfügung stehen. In den Poren müsste sich im Vergleich zum Gastransport im Matrixpolymer die um Größenordnungen schnellere Knudsen-Diffusion zeigen. In den Untersuchungen zur Gaspermeation zeigte sich jedoch kein geändertes Gastransportverhalten im Vergleich zu den MMMs mit aktiven Füllstoffen. Lediglich bei einer Füllstoffbeladung von 50 Ma-% zeigte sich eine sehr hohe Permeabilität der MMMs, die allerdings mit Defekten in der trennaktiven Schicht erklärt werden konnte.

Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die eingebetteten Füllstoffe nicht aktiv zum Gastransport in MMMs beitragen. Auch die verschiedenen eingesetzten Chargen des aminofunktionalisierten Kieselgels zeigten keinen Einfluss auf die Trennleistung bzw. den Gastransport der MMMs.

3.6.5 Schlussfolgerungen zu MMMs mit aminofunktionalisiertem Kieselgel

Bei der Verwendung eines mesoporösen Füllstoffes konnten keine signifikanten Unterschiede zu MMMs mit aktiven Füllstoffen gefunden werden. Es handelte sich um einen passiven Füllstoff, da die Porengröße keine Steigerung der Trennleistung hervorrufen konnte. Der Gastransport fand ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Versuchsreihen statt. Eine Ausnahme im Gastransport bildete die MMM mit 50 Ma-% Beladung. Hier konnte mittels REM-Aufnahmen jedoch nachgewiesen werden, dass die trennaktive Deckschicht der Membran Defekte aufwies.

Die TGA-MS-Untersuchungen zeigten für alle Füllstoffbeladungen nur geringe Masseverluste der Proben. Dabei wurden Wasser und Spuren von CO₂ detektiert. Das bedeutet, dass die Einbettung von passivem Füllstoff in PSU ähnliche Ergebnisse erzielt wie PSU-MMMs mit aktiven Füllstoffen. Diese Daten bekräftigen die Annahme, dass nicht der Füllstoff selbst, sondern veränderte Polymereigenschaften wegen der Einbettung eines Füllstoffes für veränderte Gastransporteigenschaften verantwortlich sind. In diesem Fall hätte der Füllstoff erneut nur einen Effekt auf das Matrixpolymer ausgeübt. Die veränderten Gastransporteigenschaften kamen durch die Veränderungen des Matrixpolymers zustande statt durch ein aktives Wirken des Füllstoffes. Diese Erklärung kann ebenfalls auf die vorangegangenen Versuchsreihen angewendet werden, um die Ergebnisse der Gaspermeationsmessungen der jeweiligen Versuchsreihen zu erklären. Hinzu kommt, dass speziell SAPO-34 als Füllstoff durch Wassermoleküle blockierte Poren aufwies, was eine aktive Wirkung des Füllstoffes weiter in Zweifel zieht.

Mit Wassermolekülen blockierte Poren zeigten auch andere Zeolithe, z. B. LTA und FAU, die ebenfalls in der Gastrennung mit MMMs eingesetzt wurden [12, 208, 224]. Hier konnten veränderte Gastrenneigenschaften der MMMs gegenüber dem unbeladenen Polymer beobachtet werden. Diese Ergebnisse wurden auf das aktive Wirken der Füllstoffe zurückgeführt. Angesichts der in dieser Arbeit diskutierten Daten wäre auch das eher ‚passive‘ Wirken der Füllstoffe eine mögliche Erklärung für die veränderten Membraneigenschaften.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird daher die Verwendung von Glaskügelchen als dichter Füllstoff diskutiert. Sollte tatsächlich ein Transport über die Poren der Füllstoffe stattfinden, so müssten dichte Füllstoffe signifikant andere Gastransporteigenschaften in den MMMs hervorrufen. Es wäre zu erwarten, dass die Diffusionskoeffizienten der Gase und die Permeabilitäten scheinbar noch stärker sinken. Die Gastrenneigenschaften sollten sich im Vergleich zur unbeladenen PSU-Membran nicht ändern.

3.7 MMMs mit dichten Glaskügelchen als Füllstoff

Mithilfe eines dichten Füllstoffes sollte untersucht werden, ob womöglich doch ein Gastransport durch die Füllstoffe der vorangegangenen Versuchsreihen stattfand. In diesem Fall sollten sich Unterschiede zu den Gastransporteigenschaften der MMMs mit einem dichten Füllstoff zeigen. In einem dichten Füllstoff kann weder ein Gastransport noch eine Trennung der Gase stattfinden.

3.7.1 Voruntersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen

Zunächst wurden die erhaltenen Glaskügelchen mittels Stickstoffadsorption untersucht. Dadurch sollte überprüft werden, ob die eingesetzten Partikel tatsächlich keine Poren aufwiesen. Die Porosität wird nicht nur an der spezifischen Oberfläche festgemacht, sondern auch am Verlauf der Stickstoffadsorptions-Isotherme. Ist mit steigendem Druck der Verlauf einer Typ-II-Isotherme zu erkennen, kann von einem dichten Material ausgegangen werden. Bei geringen Drücken kommt es in diesem Fall schnell zur Ausbildung einer Monolage. Bei weiter steigendem Druck bilden sich weitere Lagen aus. Die Ausbildung mehrerer Lagen ist daran zu erkennen, dass sich ab geringen relativen Drücken ein linearer Anstieg der Isotherme zeigt [200].

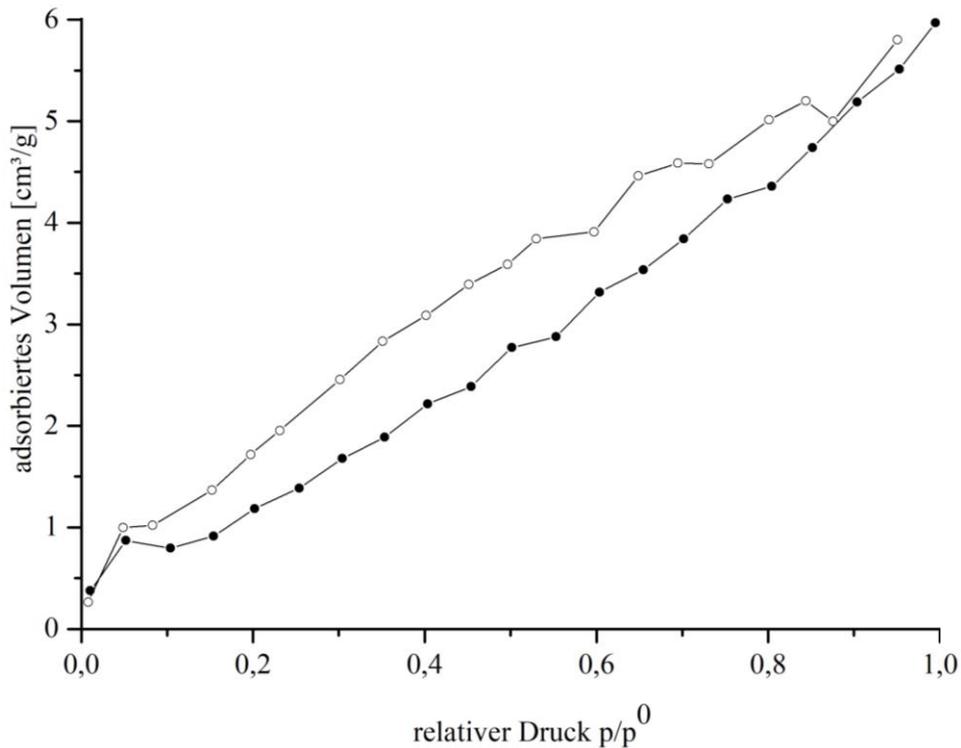


Abb. 57: Stickstoffadsorptions-Isotherme der verwendeten Glaskügelchen. Zu sehen ist eine Typ-II-Isotherme, die typisch für ein unporöses Material ist. Die geschlossenen Symbole zeigen die Adsorption von N_2 , offene Symbole die Desorption. Zu erkennen ist ein Verlauf mit Hystereseschleife.

Die Stickstoffadsorption ergab eine Typ-II-Isotherme (vgl. Abb. 57), die typisch für ein dichtes Material ist. Schon bei einem geringen relativen Druck von 0,05 kommt es zur Ausbildung von mehreren Schichten N_2 auf der Probe. Der darauffolgende lineare Anstieg verdeutlicht den Verlauf einer Typ-II-Isotherme. Unterstützt wird die Annahme eines dichten Materials durch die ermittelte spezifische Oberfläche von $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$, die auf die äußere Oberfläche der Glaskügelchen zurückzuführen ist. Das adsorbierte Volumen wurde zu $5,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ermittelt. Das adsorbierte Volumen der aktiven Füllstoffe lag bei etwa $127 \text{ cm}^3/\text{g}$, $156 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $480 \text{ cm}^3/\text{g}$ (SAPO-34, ZIF-8 bzw. Z1200). TGA-MS-Messungen an den Glaskügelchen sollten zeigen, ob diese dennoch in der Lage sind, Moleküle zu adsorbieren. Daher wird im Folgenden die TGA-MS-Messung an den Glaskügelchen diskutiert.

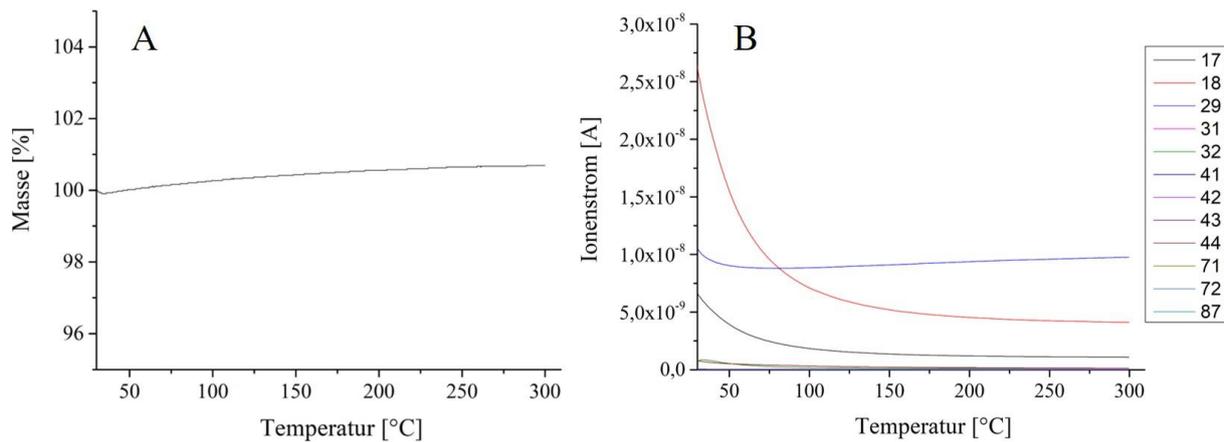


Abb. 58: A: Masseverlust in Abhängigkeit der Temperatur der Glaskügelchen in Pulverform. B: Ionenstrom in Abhängigkeit der Temperatur. Mit aufgeführt sind die in die Untersuchung einbezogenen Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

Abb. 58 A zeigt Masse des Glaskügelchenpulvers in Abhängigkeit der Temperatur. Der Anstieg der Probenmasse ist mit der Dichte des Spülgases zu erklären. Mit steigender Temperatur nahm die Dichte des Spülgases immer weiter ab. Das führte dazu, dass die Probe im Gasstrom des Spülgases absank. Die für die Messung verwendete Waage registrierte das Absinken der Probe, sodass scheinbar eine Zunahme der Masse stattfand. Tatsächlich nahm die Probenmasse jedoch weiter ab, was durch die im Massenspektrometer detektierten Moleküle verdeutlicht wird.

Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Wasser und N₂. Das Wasser stammte von der äußeren Oberfläche der Glaskügelchen. Aufgrund ihrer geringen Größe war die äußere Oberfläche hinreichend groß, um Wassermoleküle in einem Umfang zu adsorbieren, der während der thermischen Untersuchung im Massenspektrometer detektiert werden konnte. Auch in dieser Messung traten Signale für N₂ und O₂ im MS auf. Das Signal für N₂ war während der gesamten Messung konstant, da es sich um das Spülgas für diese Untersuchung handelte. O₂ hingegen wurde wie bei den vorherigen Messungen nur bis etwa 50 °C detektiert. Dies lag am Messaufbau, in dessen Rahmen eine Verunreinigung durch O₂ am Beginn der Messung nicht gänzlich verhindert werden konnte.

Damit zeigten sich dieselben Moleküle bei der Untersuchung der Glaskügelchen wie bei allen vorangegangenen TGA-MS-Messungen. Der geringe Masseverlust der Probe bestätigte das Ergebnis der Stickstoffadsorption. Dadurch, dass keine Poren in den Glaskügelchen vorhanden waren, desorbierten in den TGA-MS-Messungen nur Moleküle von der äußeren Oberfläche der Probe. Da die äußere Oberfläche der Glaskügelchen verglichen mit der spezifischen Oberfläche der aktiven Füllstoffe sehr klein war, desorbierten entsprechend wenig Moleküle während der thermischen Untersuchung. Daraus folgte ein geringer Masseverlust der Probe.

3.7.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen

Inspektionen von MMMs in den vorhergehenden Versuchsreihen offenbarten, dass bei Beladungen ab 40 Ma-% die Membranstruktur verändert vorlag. Folglich wurde auch in dieser Versuchsreihe untersucht, ob eine trennaktive Deckschicht von hinreichender Dicke vorhanden war.

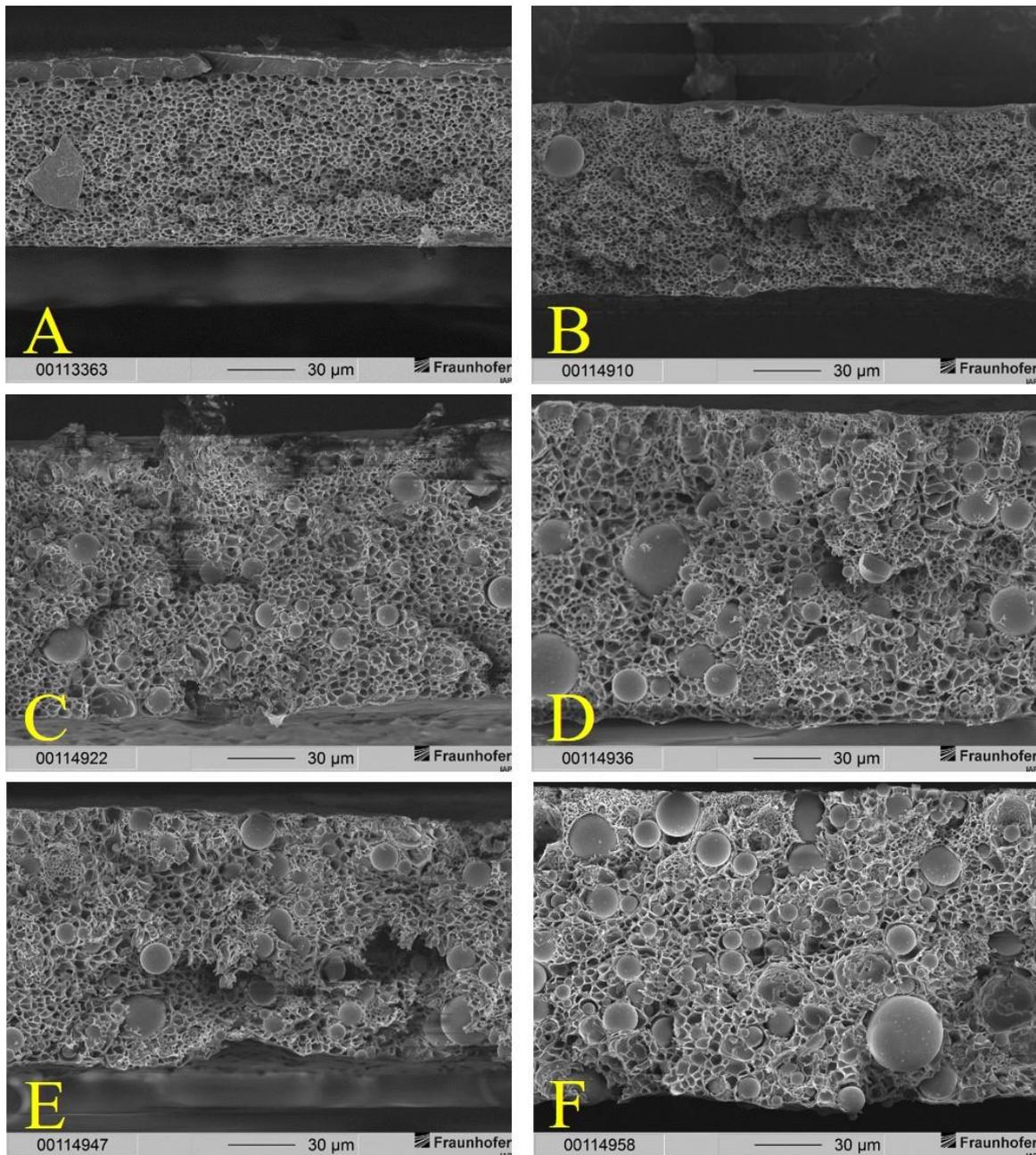


Abb. 59: REM-Aufnahmen der unbeladenen PSU-Membran (A) und der MMMs mit unterschiedlichen Beladungen an dichten Glaskügelchen: B = 10 Ma-%; C = 20 Ma-%; D = 30 Ma-%; E = 40 Ma-%; F = 50 Ma-%. Die Aufnahmen zeigen jeweils die komplette Bruchkante der Membranen, mit trennaktiver Deckschicht und poröser Stützstruktur.

In Abb. 59 ist zu sehen, dass bis zu einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% eine trennaktive Deckschicht zu erkennen war. Diese war jedoch zu dünn, um die eingebetteten Glaskügelchen aufzunehmen. MMMs mit höheren Beladungen wiesen eine besonders dünne trennaktive Deckschicht auf. Damit war eine Einbettung von Füllstoff unmöglich. Es ist zu vermuten, dass es, wie in den vorherigen Versuchsreihen, zu einem verlangsamten Abdampfen der Lösungsmittel vor dem Füllen kam. Als Resultat bildete sich vor dem Füllen nur eine sehr dünne Gelschicht auf der Protomembran. Daraufhin konnte das Fällmedium schneller in die Protomembran eindringen, wodurch eine sehr dünne trennaktive Deckschicht entstand. Das Fehlen einer trennaktiven Deckschicht von einigen μm Dicke machte die Einbettung der Glaskügelchen mit einer durchschnittlichen Größe von 9 bis 13 μm in die trennaktive Deckschicht der Membranen dieser Versuchsreihe unmöglich. Abb. 60 verdeutlicht den Unterschied zu den vorherigen erzeugten trennaktiven Deckschichten.

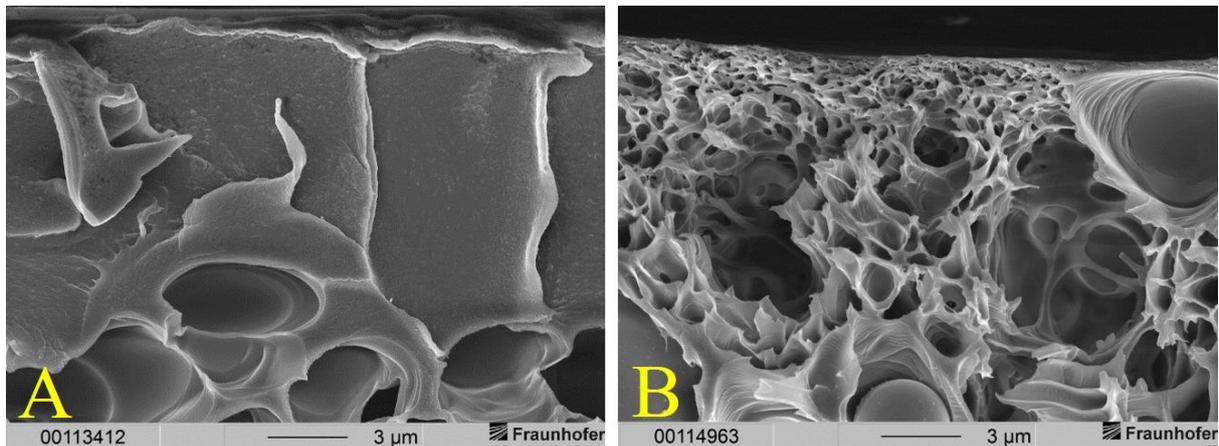


Abb. 60: Bruchkanten der hergestellten PSU-Membranen. A: Mit bevorzugter Dicke der trennaktiven Deckschicht. B: Mit sehr dünner trennaktiver Deckschicht der MMMs aus dieser Versuchsreihe.

Dutta et al. beschrieben 2018, dass eine sehr dünne trennaktive Deckschicht infolge des geringen Volumens dieser Schicht dichter gepackte Polymerketten aufweist als wesentlich dickere Schichten. Durch dichter gepackte Polymerketten wird die Diffusion aller Penetranten beeinträchtigt. Moleküle mit einem großen kinetischen Durchmesser sind davon stärker betroffen als Moleküle mit kleinem kinetischen Durchmesser. Zudem sinkt die Löslichkeit der Gase in diesen Schichten aufgrund des Platzmangels [225, 226]. CH_4 ist in PSU schlechter löslich und zeigt geringere Diffusionskoeffizienten als CO_2 . Dichter gepackte Polymerketten bewirken daher eine stärkere Abnahme der Permeabilität von CH_4 im Vergleich zu CO_2 . Als Konsequenz steigt der ideale Trennfaktor. Den Effekt der veränderten Eigenschaften des Polymers in sehr dünnen Polymerschichten untersuchten auch Harms und Butt et al. Sie kamen

zu dem Ergebnis, dass als Folge der dünnen Schichten die Polymerketten dichter gepackt sind [37, 227].

Bansal et al. konnten nachweisen, dass es zwischen sehr dünnen Polymerfilmen und der Interphase in MMMs diesbezüglich eine quantitative Äquivalenz gibt [228]. Das bedeutet, dass durch die sehr dünne trennaktive Deckschicht die Trennleistung der MMM erhöht werden müsste. Ein höherer idealer Trennfaktor der MMM mit Glaskügelchen im Vergleich zur unbeladenen PSU-Membran wäre damit denkbar. Dies wäre allerdings kein Effekt, der mit einem aktiven Wirken der dichten Glaskügelchen zu tun hat. Bei Beladungen bis 20 Ma-% war kaum Füllstoff in der Nähe der trennaktiven Deckschicht zu erkennen (vgl. Abb. 59 A bis C). Mit steigender Füllstoffbeladung fand sich Füllstoff auch in der Nähe der trennaktiven Deckschicht. Auch in MMMs mit 50 Ma-% Beladung war die trennaktive Deckschicht an einigen Stellen durchbrochen. Das legt die Vermutung nahe, dass der ideale Trennfaktor bei dieser Beladung stark abnimmt. Der ideale Trennfaktor müsste sich infolgedessen dem der PDMS-Beschichtung annähern, wenn diese die Defekte erfolgreich verschließen konnte. Abb. 61 gibt ein Beispiel für die defektbehaftete trennaktive Deckschicht bei 50 Ma-% Beladung.

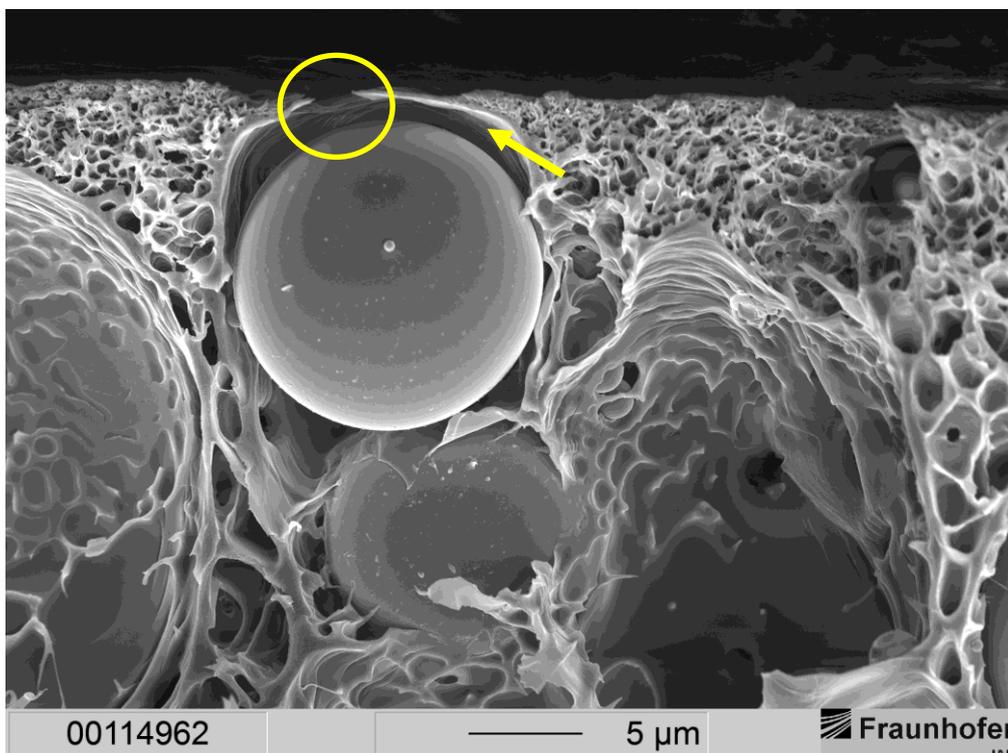


Abb. 61: Sehr dünne trennaktive Deckschicht einer MMM mit 50 Ma-% Beladung. Der Pfeil deutet auf ein Void, das durch die Einbettung des Füllstoffes entstand.

Durch solche Defekte kann es zu stark erhöhten Permeabilitäten für alle gemessenen Gase kommen. Als Folge sinkt der ideale Trennfaktor stark ab.

Weiterhin ist zu sehen, dass Interaktionsstellen zwischen dem Füllstoff und dem Matrixpolymer existierten. Trotzdem waren auch Voids vorzufinden (Pfeil in Abb. 61). Ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% konnten Agglomerate in den MMMs gefunden werden. Diese erhöhen die Tortuosität, führen gleichzeitig aber vermehrt zu Voids. Wie in der Reihe mit aminofunktionalisiertem Kieselgel können Gaspermeationsmessungen zeigen, ob Tortuosität oder Voids den Gastransport dominieren. Im Folgenden werden daher die Gaspermeationsdaten der MMMs diskutiert.

3.7.3 Gaspermeationsmessungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen

Die Gaspermeationsmessungen sollten einen Hinweis darauf geben, ob sich bei MMMs mit einem dichten Füllstoff andere Effekte zeigen als bei MMMs mit aktiven Füllstoffen. Einen ersten Anhaltspunkt gaben die idealen Trennfaktoren der mit Glaskügelchen gefüllten MMMs.

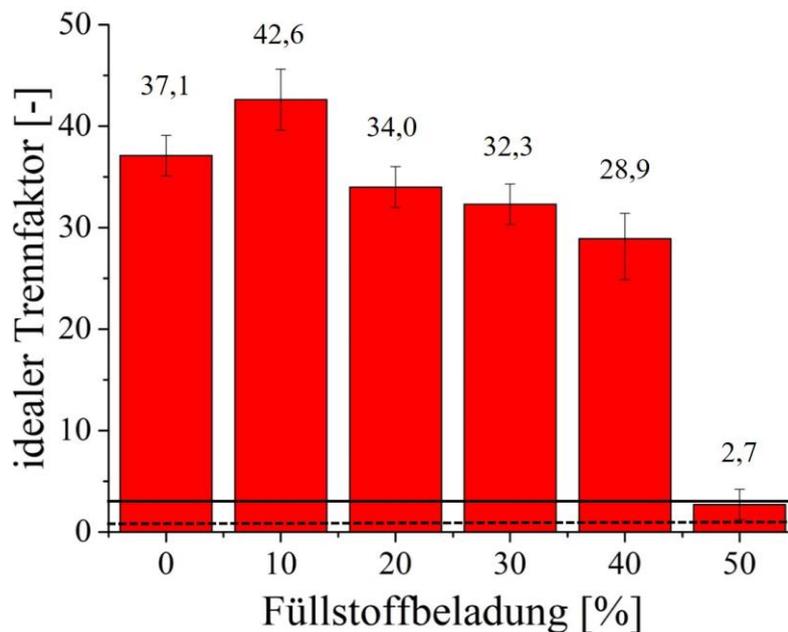


Abb. 62: Idealer Trennfaktor für das Gaspaar CO_2/CH_4 in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung (dichte Glaskügelchen). Die durchgezogene Linie markiert die Trennleistung der PDMS-Beschichtung, die gestrichelte Linie den idealen Trennfaktor bei vorhandenen Defekten (Knudsen-Diffusion).

In Abb. 62 ist ein signifikanter Anstieg des idealen Trennfaktors zu sehen. Dieser beschränkt sich auf eine Füllstoffbeladung von 10 Ma-%. Bei dieser Beladung lag der ideale Trennfaktor im Mittel bei 42,6. Unter diesen Messbedingungen lag damit der ideale Trennfaktor für eine im Rahmen dieser Arbeit hergestellte PSU-Membran erstmals über einem Wert von 40. Mit weiter

steigender Beladung sank der ideale Trennfaktor über 34 (20 Ma-% Beladung) und 32,3 (30 Ma-% Beladung) auf einen Wert von 28,9 (40 Ma-% Beladung). Damit zeigten im Rahmen dieser Arbeit auch Beladungen von 30 und 40 Ma-% die für diese Beladungen höchsten idealen Trennfaktoren aller MMMs. Erst bei der Füllstoffbeladung von 50 Ma-% war ein drastischer Abfall des idealen Trennfaktors zu beobachten. Mit einem Wert von 2,7 und einer beachtlichen Messunsicherheit lag der Wert dicht an dem durch Knudsen-Diffusion erreichbaren Trennfaktor von 1,66. Allerdings gilt dieser Trennfaktor für CH₄ über CO₂ (ausgedrückt als CH₄/CO₂), da CH₄ ein geringeres Molekulargewicht als CO₂ besitzt.

Knudsen-Diffusion liegt bei Poren zwischen etwa 10 und 20 nm Durchmesser vor. Der Porendurchmesser für auftretende Knudsen-Diffusion ist allerdings auch abhängig vom vorherrschenden Druck. Dieses Ergebnis bestätigt Defekte der trennaktiven Deckschicht bei einer Füllstoffbeladung von 50 Ma-%. Merkel et al. gaben für PDMS einen idealen Trennfaktor von 3,2 für das Gaspaar CO₂/CH₄ an [178]. Eigene Untersuchungen ergaben Werte von 3,2 bis 3,3. Das bedeutet, dass die PDMS-Schicht nicht alle Defekte verschließen konnte. Dennoch kam es zu einer Trennleistung der PDMS-Schicht. Bei ausschließlich auftretender Knudsen-Diffusion läge der ideale Trennfaktor für CO₂/CH₄ bei 0,6. Aufgrund dessen kann von einer Überlagerung verschiedener Gastransportarten in der MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung ausgegangen werden. Nachfolgend sollen die Permeabilitäten von CO₂ und CH₄ zeigen, ob die Tortuosität der MMM oder die gebildeten Voids den Gastransport dominierten.

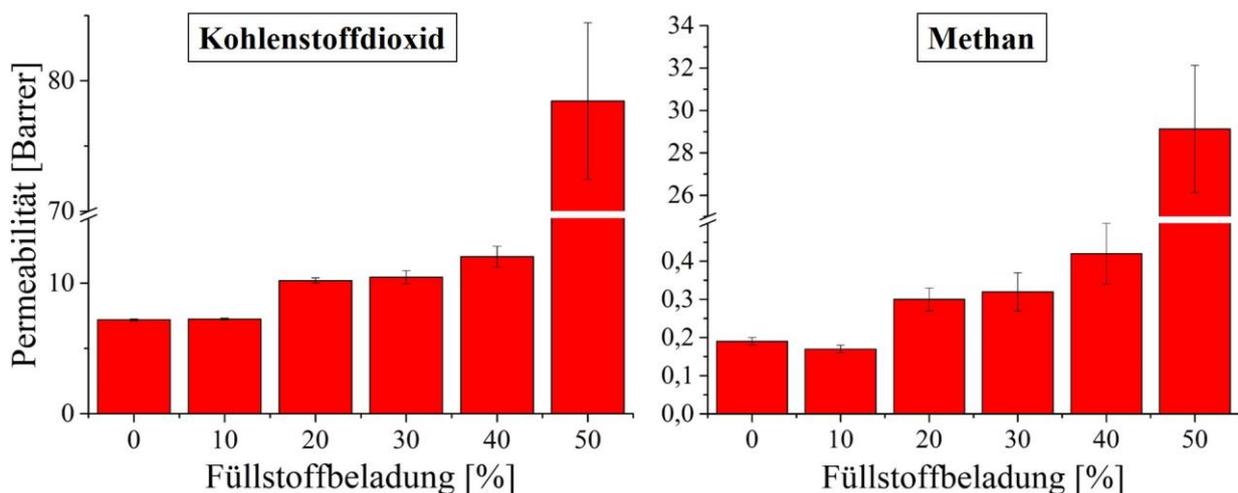


Abb. 63: Permeabilitäten der PSU-MMM in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung. Gezeigt sind die Permeabilitäten für CO₂ und CH₄. Deutlich erkennbar ist eine stark erhöhte Permeabilität bei 50 Ma-% Füllstoffbeladung.

In Abb. 63 sind die Permeabilitäten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung dargestellt. Bis zu einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% lag der Unterschied der Permeabilität beider Gase bei etwa einer Größenordnung. Bei einer Beladung von 50 Ma-%

war dieser Umstand nicht mehr gegeben. Beide Gase zeigten einen drastischen Anstieg der Permeabilität aufgrund der Defekte der trennaktiven Deckschichten (vgl. Abb. 61). Die zugehörigen Zahlenwerte der Permeabilitäten sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: Zahlenwerte der Permeabilitäten für mit dichten Glaskügelchen beladene PSU-MMMs, sowie der unbeladenen PSU-Membran.

FÜLLSTOFFBELADUNG [MA-%]	0	10	20	30	40	50
P_{CO₂} [BARRER]	7,20	7,25	10,21	10,47	12,04	78,45
P_{CH₄} [BARRER]	0,19	0,17	0,30	0,32	0,42	29,13

Bei einer geringen Beladung von 10 Ma-% erhöhte sich die Permeabilität von CO₂ minimal von 7,2 auf 7,25 Barrer, während die Permeabilität von CH₄ minimal von 0,19 auf 0,17 Barrer sank. Dieses Ergebnis liegt für CH₄ innerhalb der Bestimmungsgrenze der Timelag-Apparatur und ist daher wenig repräsentativ. Dadurch ist aber der Anstieg des idealen Trennfaktors zu erklären. Es zeigte sich hier erneut, dass bereits geringe Abweichungen der CH₄-Permeabilität zu signifikanten Änderungen des idealen Trennfaktors führen. Der geringfügige Anstieg der CO₂-Permeabilität hat kaum Einfluss auf den Wert des idealen Trennfaktors.

Ab einer Füllstoffbeladung von 20 Ma-% stiegen die Permeabilitäten beider Gase mit steigender Beladung. Dies deutete auf Voids (Case II) in den Membranen hin. Damit traten die typischen Effekte auf, die auch bei der Einbettung der Füllstoffe der vorhergehenden Versuchsreihen zu beobachten waren. Bis zu einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% stieg die CO₂-Permeabilität um etwa 67 %. Die CH₄-Permeabilität stieg bis zu einer Füllstoffbeladung von 40 Ma-% um etwa 120 %. Dadurch kam es zu einer leichten Verringerung des idealen Trennfaktors.

Somit liegt der Schluss nahe, dass Voids den Gastransport in diesen MMMs dominierten. Die stetige Abnahme des idealen Trennfaktors verdeutlicht dabei, dass CH₄ von diesem Effekt stärker betroffen war als CO₂. Die hohe Beladung von 50 Ma-% wies einen großen Sprung in der Permeabilität beider Gase auf. Es spiegelten sich darin die Defekte der trennaktiven Deckschichten wider. Die Diffusionskoeffizienten zeigen im Folgenden, ob auch eine erhöhte Tortuosität in den MMMs dieser Reihe vorzufinden war.

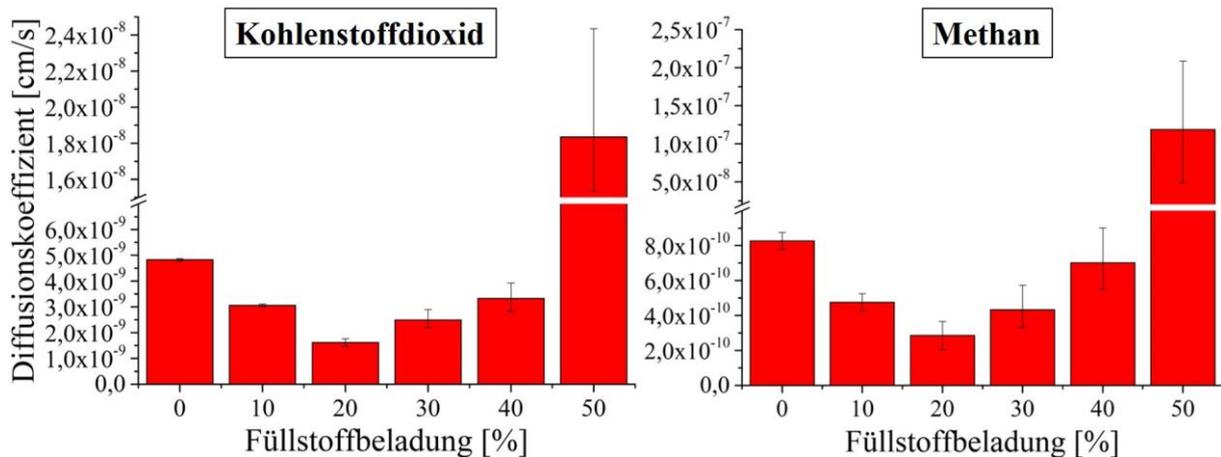


Abb. 64: Diffusionskoeffizienten der Gase CO₂ und CH₄ in Abhängigkeit der Füllstoffbeladung. Für beide Gase zeigte sich jeweils ein Minimum der Diffusionskoeffizienten bei 20 Ma-% Füllstoffbeladung.

Bei Füllstoffbeladungen bis 40 Ma-% sind in Abb. 64 die Diffusionskoeffizienten in der zu erwartenden Größenordnung zu erkennen. Für CO₂ lagen diese im Bereich von etwa $1,5$ bis $4,8 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. CH₄ zeigte Werte, die etwa eine Größenordnung darunter lagen. Es wurden Werte im Bereich von etwa $2,5$ bis $8,0 \cdot 10^{-10}$ cm²/s ermittelt. Bis zu einer Beladung von 20 Ma-% sanken die Diffusionskoeffizienten beider Gase scheinbar, was auf eine höhere Tortuosität hindeutet. Ob auch die Bildung einer Interphase (Case I) relevant dabei war, kann anhand dieser Messreihe nicht beurteilt werden. Jedoch ist davon auszugehen, dass sich aufgrund der Einbettung von Füllstoff in PSU eine Interphase bildete.

Diese Hypothese wird auch in der Literatur diskutiert [143]. Die Kettenversteifung des Matrixpolymers, hervorgerufen durch die Einbettung eines Füllstoffes, führt zu geringeren Diffusionskoeffizienten in diesen Bereichen und zu längeren Diffusionswegen der Gase, da die Interphase eventuell nicht permeabel für Penetranten ist. Ab einer Füllstoffbeladung von 30 Ma-% steigen die Diffusionskoeffizienten beider Gase wieder mit steigender Beladung. Das vermehrte Auftreten von Voids führt wahrscheinlich zu einer falschen angenommenen Schichtdicke der trennaktiven Deckschicht. Dadurch steigen die Diffusionskoeffizienten der Gase scheinbar. Die Beladung von 50 Ma-% lässt für CO₂ eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um etwa eine Größenordnung erkennen. CH₄ hingegen zeigt einen um fast drei Größenordnungen höheren Diffusionskoeffizienten. Auch hier spiegelt sich das Auftreten von Defekten in der trennaktiven Deckschicht wider.

Der Unterschied im Anstieg der Diffusionskoeffizienten ist vermutlich auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Gase in PSU zurückzuführen. Da CO₂ eine höhere Löslichkeit in PSU besitzt als CH₄, kommt es neben der Permeation von CO₂ durch die Defekte

auch zur Sorption im Polymer. Dadurch konnte im Zeitrahmen der Gaspermeationsmessungen der Diffusionskoeffizient von CO_2 eventuell nicht so stark steigen wie der von CH_4 .

Die bis hierhin erhaltenen Daten weisen deutlich darauf hin, dass für den veränderten Gastransport in MMMs keine aktiven Füllstoffe benötigt werden. Auch ein unporöser Füllstoff hat Auswirkungen auf die umliegende Polymermatrix. Das Auftreten einer höheren Tortuosität und die Bildung von Voids veränderten den Gastransport in MMMs. Dadurch zeigten sich verglichen mit der unbeladenen PSU-Membran Effekte wie eine höhere Permeabilität und teilweise höhere ideale Trennfaktoren der MMM. Die zuvor eingesetzten aktiven Füllstoffe scheinen somit nicht aktiv zum Gastransport in den MMMs beigetragen zu haben. Hieraus folgt, dass wahrscheinlich auch die Gastrenneigenschaften der eingebetteten aktiven Füllstoffe nicht genutzt wurden.

Eine Verbesserung der Gastrenneigenschaften durch den molsiebenden Effekt der aktiven Füllstoffe ist damit auszuschließen. Vielmehr liegt die Erklärung für veränderte Gastransport- und Gastrenneigenschaften in einem verändert vorliegenden Matrixpolymer. Die Veränderung des Matrixpolymers wird allein durch die Einbettung eines Füllstoffes bestimmt. Dabei scheint es unerheblich zu sein, welcher Füllstoff verwendet wird. Dieses Argument spricht gegen eine Verbesserung der MMM gegenüber der unbeladenen Polymermembran durch ‚aktive‘ Nutzung der eingebetteten aktiven Füllstoffe. Durch adsorptive Effekte kann es jedoch zu nennenswerten Einflüssen der Füllstoffe kommen, wie die Änderung des Timelags in MMMs mit ZIF-8 und die Ergebnisse an MMMs mit Z1200 bewiesen.

In der Literatur finden sich zu veränderten Eigenschaften von füllstoffbeladenen Polymeren (Komposite) verschiedene Quellen [37, 145, 146]. Die neuen Eigenschaften der Komposite wurden unter anderem mittels PALS (Positron-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie) untersucht. Ohrt konnte in seiner Dissertation nachweisen, dass auch geringe Beladungen an Füllstoff die Polymereigenschaften deutlich verändern [145, 146]. Bei kleinem Partikelabstand konnten Ohrt und Harms zudem zeigen, dass bei gleicher Füllstoffbeladung der Bereich der Kettenversteifung (Interphase) zunimmt. Das verändert die Eigenschaften des Matrixpolymers stärker als bei größeren Partikelabständen [37, 146]. Dies könnte auch erklären, weshalb bei guter Einbettung auch höhere Beladungen eine gute Trennleistung trotz des Auftretens von Voids zeigten.

Das heißt, dass eine eventuelle Verbesserung der Gastrenn- bzw. der Gastransporteigenschaften in MMMs lediglich durch das veränderte Matrixpolymer verursacht würde und nicht durch einen aktiven Effekt der Füllstoffe. Das ist ebenfalls ein Erklärungsansatz dafür, weshalb sich

in der Literatur auch unporöse sowie ein- und zweidimensionale Füllstoffe finden, die die Gastrenn- bzw. Gastransporteigenschaften der MMMs verbesserten [17–19].

3.7.4 TGA-MS-Untersuchungen an MMMs mit dichten Glaskügelchen

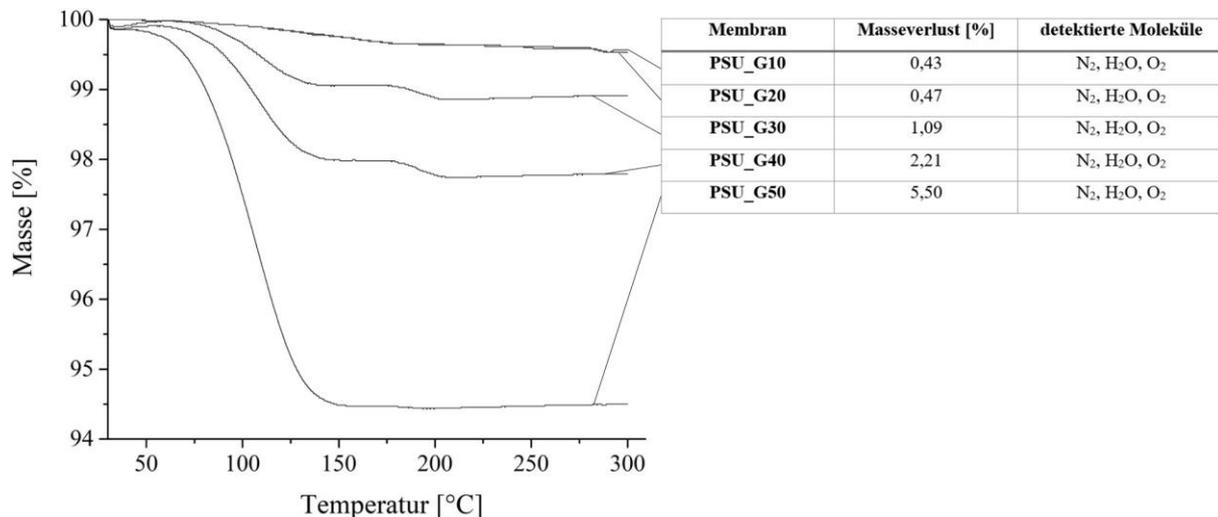


Abb. 65: TGA-Kurven der mit Glaskügelchen beladenen MMMs. Mit aufgeführt sind der Masseverlust der Proben als Zahlenwert und die im Massenspektrometer detektierten Moleküle.

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie der in Abb. 69 gezeigten MMMs sind im Anhang als Abb. 91 bis Abb. 95 hinterlegt. Vor allem bei geringen Füllstoffbeladungen von 10 und 20 Ma-% waren nur geringe Masseverluste von weit unter einem Prozent zu beobachten. Erst bei höheren Beladungen stieg der Masseverlust. Alle MMMs zeigten unabhängig von der Beladung nur Wasser in den Untersuchungen. Da die Oberfläche der Glaskügelchen mit OH-Gruppen bedeckt war, war die Desorption von Wasser während der TGA-MS-Untersuchungen zu erwarten. Eine Desorption von Wasser trat zudem auch bei der TGA-MS-Untersuchung der Glaskügelchen auf (vgl. Abb. 58). Da die spezifische Oberfläche im Vergleich zu SAPO-34 jedoch wesentlich geringer war, zeigten sich auch entsprechend geringere Masseverluste (vgl. 10 und 20 Ma-% Füllstoffbeladung bei SAPO-34 und dichten Glaskügelchen). Dadurch ergab sich ein weiterer Hinweis auf mit Wasser blockierte Poren im Zeolith SAPO-34. Dass bei Beladungen ab 40 Ma-% ein relativ hoher Masseverlust auftrat, ist vermutlich mit der Füllstoffverteilung zu erklären. In den untersuchten Proben könnte durch die ungleiche Verteilung viel Füllstoff vorhanden gewesen sein. Daher wäre bei gleicher Probeneinwaage der Masseverlust größer als bei Proben mit weniger Füllstoff. Durch die Partikelagglomerate bei Beladungen ab 40 Ma-% könnte Wasser auch in den Zwischenräumen der Agglomerate vorhanden gewesen sein, was bei den Untersuchungen zum Masseverlust beigetragen hat.

3.7.5 Schlussfolgerungen zu MMMs mit dichten Glaskügelchen

Durch die Einbettung dichter Glaskügelchen in PSU-Membranen konnte abschließend gezeigt werden, dass veränderte Trenneigenschaften nicht durch die Art des Füllstoffes zustande kommen. Die verwendeten Glaskügelchen zeigten in MMMs mit PSU die höchsten Trennfaktoren in dieser Arbeit. Gängige für die Gastrennung eingesetzte Materialien wie SAPO-34 und ZIF-8 zeigten keine derartige Steigerung der Trennleistung bei Verwendung in MMMs. Dabei ist jedoch der geringe Unterschied der Permeabilität von CH_4 zu beachten, der genügt, um einen signifikanten Anstieg des idealen Trennfaktors zu bewirken.

Letztendlich führen die Ergebnisse zu dem Schluss, dass veränderte Eigenschaften des Matrixpolymers zu der veränderten Gastrennleistung von MMMs führen. Die Gastransport- und Gastrenneigenschaften der eingebetteten Materialien spielen für die Eigenschaftsänderung maximal eine untergeordnete Rolle. Eine höhere Tortuosität in den MMMs und die Bildung einer Interphase (Case I) führen zu einer Erhöhung der Trennleistung. Das liegt daran, dass die Diffusionswege durch die MMM länger werden und größere Gasmoleküle davon stärker betroffen sind als kleinere. So ist auch die scheinbare Abnahme der Diffusionskoeffizienten von CO_2 und CH_4 zu erklären.

Die Bildung von Voids (Case II) führt zu höheren Permeabilitäten für alle Gase. Da Case I und II nicht unabhängig voneinander auftraten, kann es bei MMMs tatsächlich dazu kommen, dass die Trennleistung verbessert wird und gleichzeitig höhere Permeabilitäten gemessen werden als bei der unbeladenen Polymermembran. Überwiegt nur ein Verhalten, ist die MMM entweder:

I. weniger permeabel, aber zeigt eine höhere Trennleistung

oder

II. zeigt höhere Permeabilitäten, aber eine geringere Trennleistung

im Vergleich zur unbeladenen Polymermembran. Die Blockade der Poren durch beispielsweise Wassermoleküle (Case IV) und die Bypassbildung durch einen Haftvermittler (Case III) bilden Subklassen zu Case I und II. Sie sind für veränderte Gastransporteigenschaften daher eher zweitrangig.

Mit I. (weniger permeabel aber höhere Trennleistung) und II. (höhere Permeabilitäten aber geringere Trennleistung) können nicht nur die Ergebnisse dieser Arbeit erklärt werden, sondern auch in der Literatur zu findende Ergebnisse über MMMs. Dabei ist es für den Erklärungsansatz in dieser Arbeit irrelevant, ob passive oder aktive Füllstoffe, 1-D-, 2-D- oder 3-D-Materialien verwendet wurden. Die Höhe der Füllstoffbeladung wurde hingegen als signifikanter Faktor für die Bewertung von MMMs bestätigt.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollten zwei Fragen geklärt werden:

1. Ist es möglich, die Einbettung anorganischer Füllstoffe in die Polymermatrix zu verbessern?
2. Sorgt die Einbettung anorganischer Füllstoffe für veränderte Polymereigenschaften, sodass eine veränderte Trennleistung unabhängig vom eingebetteten Material und dessen Vermögen, Gase zu trennen, auftritt?

Die erste Forschungsfrage wurde mit einem gängigen Ansatz, der Silanisierung der Partikeloberflächen, angegangen. Es konnte gezeigt werden, dass die Silanisierung nur teilweise einen verbesserten Einbau in die Polymermatrix gewährleistet. Hinzu kam der Umstand, dass durch die Silanisierung die spezifische Oberfläche drastisch abnahm, da die Poren durch die Silan-Linker blockiert wurden. Messungen mittels Stickstoffadsorption zeigten Werte der spezifischen Oberfläche von ca. 15 bis 16 m²/g für die funktionalisierten Proben. Die nichtfunktionalisierten Zeolithe besaßen eine spezifische Oberfläche von ca. 330 m²/g.

In einem neuen Ansatz wurde ein polymerer Haftvermittler, Pluronic L-35, mit hydrophoben und hydrophilen Blöcken verwendet. Es konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Einbettung der Partikel beim Einsatz dieses Haftvermittlers wesentlich verbessert wurde. Es wird vermutet, dass eine Adsorption der hydrophilen Blöcke auf den Zeolithen bzw. den Glaskügelchen stattfand. Die Adsorption trat auf, da die OH-Gruppen auf den Oberflächen der Feststoffe mit den hydrophilen Polyethylenglykol-Blöcken im Pluronic L-35 wechselwirken konnten. Infolgedessen waren die hydrophoben Blöcke des Haftvermittlers zum Matrixpolymer ausgerichtet, was zu einer Haftvermittlung und schließlich zur verbesserten Einbettung der Partikel in die Polymermatrix führte.

Trotz der optimierten Einbettung wurden die aus der Literatur bekannten negativen Effekte bei der Einbettung anorganischer Partikel in eine Polymermatrix beobachtet. Dabei handelt es sich meist um die Bildung einer Interphase um die Füllstoffe, die durch eine Kettenversteifung des Matrixpolymers verursacht wird (Case I). Es wurde anhand der Diffusionskoeffizienten eine höhere Tortuosität der MMMs festgestellt. Hinzu kommt die Bildung von Voids in den MMMs durch mangelnde Wechselwirkungen zwischen Füllstoff bzw. Haftvermittler und Matrixpolymer (Case II). Bei hohen Beladungen führte das Case-II-Verhalten zu Partikelagglomeraten innerhalb der MMMs.

Eine Überlagerung von Case I und Case II wurde bereits von anderen Forschenden beobachtet. Diese Beobachtungen konnten auch in der vorliegenden Arbeit gemacht werden. Da in allen MMMs Voids zu finden waren, besteht für permeierende Gase dennoch die Möglichkeit, an die

Oberflächen der Füllstoffe zu gelangen und in die Poren zu diffundieren. Somit schließt allein das Auftreten der Kettenversteifung nicht die Möglichkeit der Adsorption von Gasen an den Füllstoffen aus. REM-Aufnahmen bestätigten das Vorliegen von Voids in den verschiedenen Versuchsreihen dieser Arbeit.

Durch TGA-MS-Untersuchungen konnte für SAPO-34 gezeigt werden, dass auch ein Case-IV-Verhalten aufgetreten ist. Hierbei handelt es sich um eine (teilweise) Blockade der Poren durch Moleküle, die mit dem Material wechselwirken. Das waren nachweislich Wassermoleküle. Diese Moleküle konnten während der Gaspermeationsmessungen bzw. im Evakuierungsschritt vor den Messungen nicht vollständig aus den Füllstoffen entfernt werden.

Schließlich wurden auch dichte Glaskügelchen in die Polymermatrix eingebettet, was dieselben Effekte zur Folge hatte wie die Einbettung aktiver Füllstoffe. Alle Versuchsreihen zeigten ähnliche Gastransport- und daraus folgend Gastrenneigenschaften. Daher wird vermutet, dass die Einbettung von Füllstoffen einen Effekt auf das Matrixpolymer ausübt. Konkret gemeint sind damit Case-I- und Case-II-Verhalten, die die Gastrenneigenschaften signifikant beeinflussen. Daher ist es unerheblich, welche Gastrenneigenschaften das eingebettete Material aufweist. Entscheidend für den Gastransport in der MMM ist nur der Einfluss des Füllstoffes auf das Matrixpolymer.

Die veränderten Eigenschaften des Matrixpolymers führen letztendlich zu den veränderten Gastrenneigenschaften der MMM verglichen mit der unbeladenen Polymermembran. Diese Theorie ist auch auf in der Literatur erhaltene Eigenschaften für MMMs anwendbar (vgl. Literaturbeispiele in Kap. 2.7). Dabei ist zu beachten, dass sich Case I und Case II verschieden stark überlagern und daher nicht vorhersagbar ist, welches Verhalten den größeren Einfluss auf den Gastransport hat. Case III (Bypassbildung durch Funktionalisierung der Füllstoffoberflächen) und Case IV (blockierte Poren aufgrund adsorbierter Moleküle) wurden in dieser Arbeit als Subklassen zu Case I bzw. Case II behandelt. Das hervorgerufene Verhalten durch Case III und IV in MMMs entspricht dem hervorgerufenen Verhalten durch Case I und II in MMMs.

Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit erstmals ein Einfluss der Füllstoffbeladung auf die entstehende Membranstruktur gezeigt werden. Es wird angenommen, dass der Lösungsmittelaustausch bei der Fällung der Protomembran durch das Vorhandensein von Füllstoffen beschleunigt wird. Die Ursache dafür ist möglicherweise das langsamere Abdampfen der Lösungsmittel aus der Protomembran, Als Folge bildete sich eine dünnere Gelschicht auf der Protomembran, wodurch das Fällmedium schneller in die Protomembran eindringen konnte. Daraus ergibt sich eine andere als die angestrebte Membranstruktur.

5 Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ist es erforderlich, weitere Daten zu sammeln, um den Einfluss von Füllstoffen in einer Polymermembran besser verstehen zu können. Speziell Füllstoffbeladungen zwischen 20 und 30 Ma-% sind zu untersuchen, da alle Versuchsreihen eine starke Abnahme des idealen Trennfaktors in diesem Bereich zeigten. Über weitere Untersuchungen kann womöglich ein füllstoffunabhängiges Optimum der Beladung gefunden werden oder eine Beladung, ab der die Defektrate den Gastransport in den MMMs dominiert. Die beobachtete Fähigkeit der eingebetteten Füllstoffe zur Adsorption von Gasen kann ähnlich wie in Membranen, die nach dem *Facilitated Transport* arbeiten, genutzt werden, um die Eigenschaften von MMMs gegenüber unbeladenen Polymermembranen zu verbessern.

Da veränderte Polymereigenschaften für die teils verbesserten Trenneigenschaften von MMMs verantwortlich zu sein scheinen, könnte ein weiterer Optimierungsschritt für die Herstellung von MMMs erfolgen. So ist es möglich, unporöse Füllstoffe zu verwenden, die eine ähnliche Oberflächenchemie aufweisen, wie meso- oder mikroporöse Füllstoffe. Ein Beispiel aus der vorliegenden Arbeit hierfür wäre die Verwendung von Glaskügelchen statt Zeolithen, da die Trennleistung vergleichbar war. Die Verwendung von Glaskügelchen bringt gegenüber Zeolithen außerdem einen preislichen Vorteil und sie sind weniger aufwendig in der Produktion als Zeolithe. Sollte eine Modifizierung der Glaskugeloberflächen nötig sein, muss zudem nicht eine eventuelle Porenblockade beachtet werden.

Eine weitere Herangehensweise wäre die Verwendung organischer Füllstoffe. Hierbei kann in den üblichen Mengen anorganischer Füllstoffe ein polymerer Füllstoff genutzt werden. Dies könnte zu einer besseren Interaktion der Materialien (Polymer ↔ Polymer) als bei bisherigen MMMs (anorganischer Füllstoff ↔ Polymer) führen. Damit wäre es eventuell möglich, die Bildung von Voids stärker zu unterdrücken. Die Bildung einer Interphase zwischen beiden Polymeren durch Kettenversteifung wird dennoch vermutet. Besonders bei der Verwendung eines für Gase wenig permeablen Polymers als Füllstoff könnte die Interphase im Matrixpolymer in Kombination mit dem wenig permeablen Füllstoffpolymer zu besseren Trenneigenschaften führen. Die Bildung der Interphase setzt voraus, dass die Polymere keine zu starke Wechselwirkung zeigen, sodass kein Polymerblend im klassischen Sinne entsteht. Um hier ein Maß zwischen Voidbildung und der Bildung einer Interphase zu finden und ob dieser Ansatz überhaupt die gewünschten Gastransporteigenschaften zeigt, bedarf es weiterer Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Mixed-Matrix-Membranen.

6 Anhang – Experimentalteil

6.1 Chemikalienliste

Tab. 12: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, Zulieferer, der angegebenen Reinheit und Verwendung.

Chemikalie	Zulieferer	Reinheit	Verwendung
2-Methylimidazol	Sigma-Aldrich	99,5 %	Herstellung von ZIF-8
Basolite Z1200	BASF SE	99,8 %	aktiver Füllstoff
Dimethylacetamid	Carl Roth GmbH & Co. KG	99,5 %	Lösungsmittel für PSU
Dynasylan 9896	Evonik Resource Efficiency GmbH	technisch	Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe
Dynasylan AMEO	Evonik Resource Efficiency GmbH	technisch	Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe
Dynasylan 1189	Evonik Resource Efficiency GmbH	technisch	Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe
Ethanol	Carl Roth GmbH & Co. KG	99,5 %	Fällmedium
Glaskügelchen	Sigma-Aldrich	99,9 %	passiver Füllstoff
Kieselgel (aminofunktionalisiert)	MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG	99,9 %	passiver Füllstoff
Methanol	Carl Roth GmbH & Co. KG	99,9 %	Co-Lösungsmittel
n-Heptan	Carl Roth GmbH & Co. KG	≥ 95 %	Lösungsmittel für PDMS
Pluronic L-35	Sigma-Aldrich	—	Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe
Polydimethylsiloxan	Wacker Chemie AG	technisch	Membranbeschichtung
Polysulfon (P-3500 LCD MB7)	Solvay	technisch	Membranpolymer
SAPO-34	Fraunhofer IKTS	technisch	aktiver Füllstoff
Tetrahydrofuran	Carl Roth GmbH & Co. KG	99,9 %	Lösungsmittel für PSU
Toluen	Sigma-Aldrich	99,5 %	Dispergiermittel zur Silanisierung der Füllstoffe
ZIF-8	selbst synthetisiert	—	aktiver Füllstoff
Zinknitrat-Hexahydrat	Sigma-Aldrich	99,8 %	Herstellung von ZIF-8

6.2 Verwendete Polymere und Lösungsmittel

Verwendet wurden für diese Arbeit PSU und PDMS zur Herstellung bzw. Beschichtung von Membranen. PSU P-3500 LCD MB7 der Firma Solvay zeigte eine mittlere Molmasse M_w von 78.600 g/mol. Für PDMS (Elastosil RT 625 A und B) der Wacker Chemie AG lag keine mittlere Molmasse vor. Tetrahydrofuran (99,9 %), Methanol (99,9 %), Ethanol (99,5 %), Dimethylacetamid (99,5 %) und n-Heptan (≥ 95 %) wurden bei Carl Roth GmbH & Co. KG erworben und wie erhalten verwendet. Der verwendete Haftvermittler Pluronic L-35 wurde bei Sigma-Aldrich erworben und wie erhalten verwendet.

6.3 Verwendete Füllstoffe

Als Füllstoffe in den MMMs kamen unterschiedliche mikro oder mesoporöse Materialien zum Einsatz. Verwendet wurden ebenfalls unporöse Füllstoffe. Es wurden ein Zeolith (SAPO-34, Fraunhofer IKTS), ein nichtkommerzieller ZIF-8 (selbst synthetisiert), ein kommerzieller ZIF-8 (Basolite Z1200, BASF SE), Silica (Kieselgel der Firma MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG) mit aminofunktionalisierter Oberfläche, sowie unporöse Glaskügelchen (Sigma-Aldrich) verwendet. Um die Qualität der Einbettung zu verbessern, wurden die Oberflächen der Zeolithe teilweise modifiziert, bzw. wurde ein Additiv als Haftvermittler (Pluronic L-35) zwischen Zeolithen und Polymermatrix in der Gießlösung verwendet. Auch für die Einbettung der verwendeten Glaskügelchen in PSU wurde Pluronic L-35 verwendet.

6.3.1 ZIF-8-Synthese

Für die Synthese von ZIF-8 wurden 66 g 2-Methylimidazol in 750 mL destilliertem Wasser in einem Rundkolben gelöst. In einem weiteren Rundkolben wurden 30 g Zinknitrat-Hexahydrat in 750 mL destilliertem Wasser gelöst. Nachdem sich beide Feststoffe vollständig gelöst hatten, wurde die Zinknitrat-Lösung mit einer Geschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde zur Lösung mit 2-Methylimidazol getropft. Dabei entstand sofort ein weißer Niederschlag. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Lösung für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der entstandene weiße Feststoff abfiltriert und dreimal mit 100 mL Wasser und dreimal mit 100 mL Methanol gewaschen. Das erhaltene weiße Pulver wurde für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Danach erfolgte für weitere 24 h eine Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum vor der Lagerung bei 150 °C im Vakuum.

6.3.2 Silanisierung der Zeolithe

Zur besseren Einbettung der Zeolithe wurden diese mit den Silanen Dynasylan® 9896, Dynasylan® AMEO und Dynasylan® 1189 modifiziert. Dafür wurden jeweils 20 mL der flüssigen Silane in 500 mL Toluol gelöst und anschließend 2,5 g SAPO-34 unter Rühren hinzugefügt. Die Reaktion fand für eine Stunde bei Raumtemperatur statt. Nach der Reaktion wurden die modifizierten Partikel abfiltriert, dreimal mit je 100 mL Ethanol und dreimal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Abschließend wurde das erhaltene Pulver für eine Stunde bei 110 °C im Vakuum getrocknet und bis zur Verwendung unter Vakuum im Exsikkator bei Raumtemperatur gelagert [144].

6.3.3 Oberflächenmodifizierung mittels Pluronic L-35

Die Modifizierung der Zeolithoberflächen bzw. der Glaskügelchen mittels Pluronic L-35 fand über einen Selbstassemblierungsprozess statt. Dabei wurde der flüssig vorliegende Haftvermittler mit dem Lösungsmittelsystem vermischt und anschließend zu den vorgelegten Feststoffen gegeben. Die weitere Verarbeitung der Gießlösung fand wie in Kap. 6.4 beschrieben statt.

6.4 Herstellung der Gießlösung

Zur Herstellung von PSU-Gießlösungen wurden 5 g PSU-Granulat vorgelegt und mit 3,75 g DMAc und 15 g THF in einem verschraubbaren Glas auf einem Rollmischer bis zum Erhalt einer homogenen, farblosen Polymerlösung gerührt. Bei Bedarf wurde an dieser Stelle mit den Lösungsmitteln ebenfalls ein Haftvermittler zugesetzt. Anschließend wurden tropfenweise 1,25 g Methanol hinzugefügt und 24 h gerührt. Die so erzeugte Gießlösung wurde verwendet, um unbeladene PSU-Membranen herzustellen. PSU-MMMs wurden analog hergestellt, mit der Abweichung, dass zu dem Polymergranulat gleichzeitig der jeweilige pulverförmige Füllstoff vorgelegt wurde.

Um die Qualität der Einbettung und den Effekt der Füllstoffe auf die Trennleistung der Membranen zu untersuchen, wurden Beladungen von 10, 20, 30, 40 und 50 Ma-% gewählt. Der Massenanteil an Füllstoff bezieht sich dabei auf die Masse an PSU in der Gießlösung.

Die Gießlösungen aus PDMS wurden hergestellt, indem 6,3 g Elastosil RT 625 A mit 0,7 g Elastosil RT 625 B und 3 g n-Heptan auf einer Magnetrührplatte mit Rührfisch für 20 min

gerührt wurden. Anschließend wurde die PDMS-Gießlösung für 20 min im Ultraschallbad behandelt, bevor sie 10 min in einem verschlossenen Gefäß ruhte, um Luftblasen entweichen zu lassen. Die PDMS-Gießlösungen wurden umgehend verwendet und nie länger als eine Stunde gelagert.

6.5 Membranherstellung

Im Folgenden werden die verschiedenen Schritte zur Erzeugung einer Membran aus den zuvor hergestellten Gießlösungen ausgeführt: Die oben beschriebenen PSU-Gießlösungen wurden auf eine Glasplatte (Floatglas) gegossen und mit einer Geschwindigkeit von 17 mm/s zu einer Protomembran gezogen. Die Spalthöhe des Ziehmessers wurde dafür auf 250 μm eingestellt. Die Protomembran wurde anschließend für 4 min in Ethanol gefällt. Nach dem Lösungsmittelaustausch wurden die Membranen für etwa 1 min mit destilliertem Wasser gespült und für 16 h in einer staubfreien Atmosphäre bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknungsschritt wurden alle Membranen mit der PDMS-Gießlösung (Spalthöhe des Ziehmessers: 40 μm) beschichtet, um eventuell vorhandene Fehlstellen in der Membranoberfläche zu verschließen. Die Vernetzung des PDMS-Films fand für eine Stunde bei 150 °C im Trockenschrank statt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnten die Membranen charakterisiert werden.

6.6 Gaspermeation – Die Timelag-Methode

Die für diese Arbeit wichtigste Charakterisierungsmethode war die Gaspermeationsmessung. Mit dieser Methode können die Permeabilität und der Timelag einer Membran direkt ermittelt werden. Aus der Permeabilität und dem Timelag lassen sich die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient eines Gases in einer Membran berechnen. Da die Timelag-Methode z. B. im Vergleich zur Infrarotspektroskopie oder zur Massenspektrometrie weniger bekannt ist, wird in den folgenden Kapiteln genauer darauf eingegangen.

6.6.1 Ablauf einer Timelag-Messung

Für Gaspermeationsmessungen mit einzelnen Gasen an Flachmembranen wurde eine Timelag-Apparatur (EESR, Geesthacht, Deutschland), wie in Abb. 66 dargestellt, verwendet.

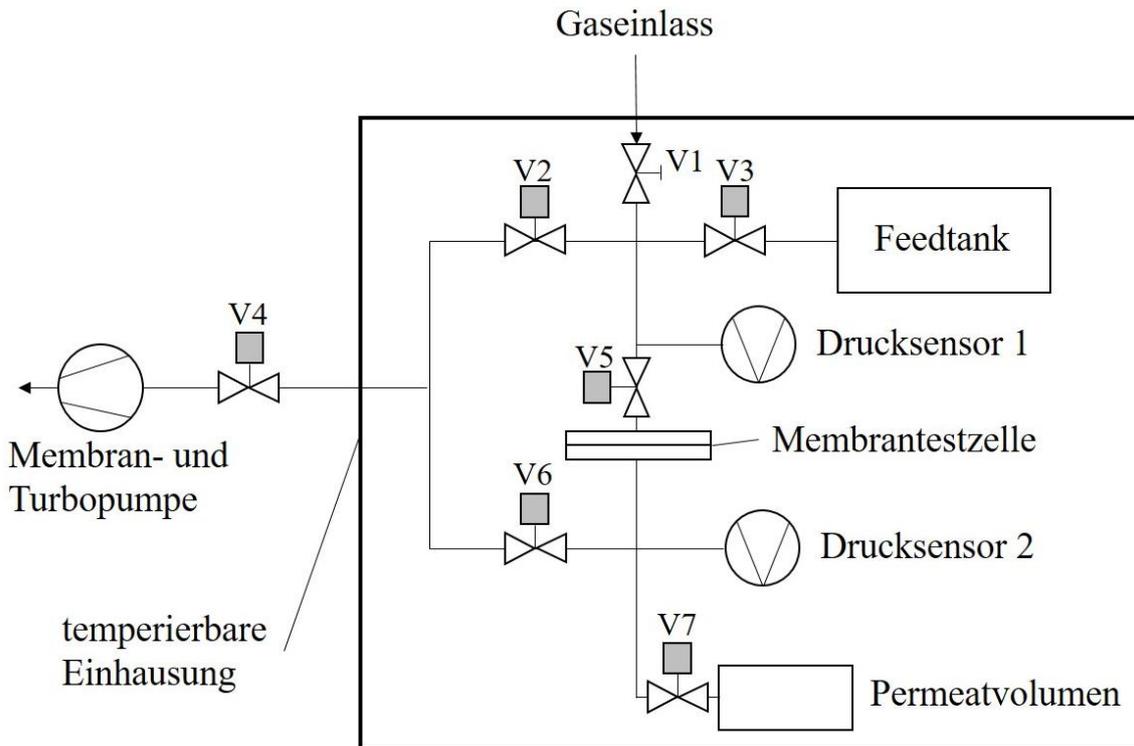


Abb. 66: Schaltbild einer temperierten Timelag-Apparatur der Firma EESR für Gaspermeationsmessungen von einzelnen Gasen an Flach- oder Hohlfasermembranen.

Da die Permeation von Gasen durch eine Membran stark temperaturabhängig ist, werden die Messzelle, der Feedtank, das Permeatvolumen sowie alle zwischenliegenden Rohrleitungen, Ventile und Drucksensoren temperiert. Die Temperierung kann bei der im Fraunhofer IAP vorhandenen Anlage zwischen 20 und 110 °C frei gewählt werden.

Nach dem Einbau einer Probe wird das System mit einer Membranpumpe bis zu einem Druck von 10 mbar evakuiert. Danach wird auf den Betrieb mittels Turbopumpe gewechselt, um das System bis zu einem Druck von 10^{-4} mbar zu evakuieren. Dies dient dazu, die Membran und die Apparatur von eventuell vorhandenen Lösungsmittelresten und Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft zu befreien. Es wurde empirisch eine Evakuierungsdauer von mindestens 60 min durch die Turbopumpe ermittelt. Erst nach dieser Zeit gibt es keinen Einfluss mehr auf die Messungen durch eventuell vorhandene Verunreinigungen.

Nach der Evakuierung werden zunächst alle Ventile geschlossen und anschließend der Feedtank mit dem zu messenden Gas befüllt. Dabei kann der Druck manuell zwischen wenigen mbar und 2000 mbar variiert werden. Die Messung startet, indem alle Ventile geschlossen und nacheinander Ventil 3 und 5 (V3 und V5 in Abb. 66) geöffnet werden. Dadurch wird die Membran mit Gas beaufschlagt, wobei Drucksensor 1 den Gasdruck des beaufschlagten Gases misst. Drucksensor 2 misst zeitgleich den Druckanstieg auf der Permeatseite der Membran, bis zu einem Druck von maximal 10 mmHg (14 mbar). Wird innerhalb dieses Druckbereiches ein

linearer Bereich erhalten, der eine vorgegebene Anzahl von Messpunkten enthält, wird die Messung auch bei geringeren Permeatdrücken beendet.

Wegen der in dieser Arbeit gewählten Messbedingungen, des geringen Messbereichs von Drucksensor 2 und des kleinen Permeatvolumens im Vergleich zum Feedvolumen werden der Druckunterschied und damit die Triebkraft als konstant angenommen. Da die Triebkraft als konstant angesehen wird, ist eine direkte Bestimmung der Membraneigenschaften aus den Messwerten möglich. Eine mathematische Anpassung der Daten durch Einbeziehung der Triebkraftänderung während einer Messung ist nicht erforderlich. Zur Auswertung der Messung wird der Druckanstieg im Permeatraum gegen die Zeit aufgetragen. Generell zeigt sich bei Messungen mittels Timelag-Methode folgender Verlauf (vgl. Abb. 67):

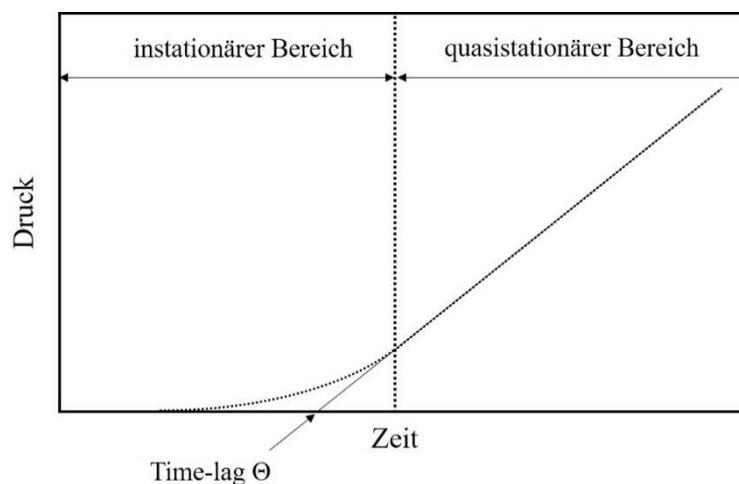


Abb. 67: Zeitabhängiger Druckanstieg bei der Messung mit einer Timelag-Apparatur. Eingezeichnet ist zusätzlich die extrapolierte Gerade des quasistationären Bereichs bis zur Abszissenachse. Der Schnittpunkt wird als Time-lag Θ bezeichnet.

Im instationären Bereich beginnt das Gas sich in der Membran zu lösen und durch diese zu permeieren. Es sorbiert mehr Gas auf der Feedseite als auf der Permeatseite desorbiert. Das ist der Grund für den nichtlinearen Verlauf der gestrichelten Kurve in diesem Bereich. Im quasistationären Bereich ist die Membran vollständig mit dem permeierenden Gas gesättigt. Es sorbiert nur so viel Gas, wie auf der Permeatseite der Membran desorbiert. Daraus resultiert ein linearer Verlauf des Druckanstieges. Die Permeabilitäten der gemessenen Gase lassen sich innerhalb des quasistationären Bereiches nach Gleichung (9) berechnen.

$$P = \frac{l \cdot V(\text{STP})}{A \cdot t \cdot (\Delta p_F - \Delta p_P)} \quad (9)$$

Tab. 13: Liste der in Gleichung (9) verwendeten Symbole.

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
P	Barrer · 10 ⁻¹⁰	Permeabilität
l	cm	Membrandicke
V	cm ³	Volumen an Gas im Permeat
A	cm ²	effektive Membranfläche
Δp_F	cmHg	Feeddruckdifferenz innerhalb des quasistationären Bereichs
Δp_P	cmHg	Permeatdruckdifferenz innerhalb des quasistationären Bereichs
t	s	verstrichene Zeit innerhalb des quasistationären Bereichs

Der Timelag Θ wird grafisch ermittelt und berechnet sich aus dem Anstieg im quasistationären Bereich und dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse der extrapolierten Geraden aus dem quasistationären Bereich.

$$\Theta = \frac{-n}{m} \quad (10)$$

Wie Daynes 1920 zeigte, ist der Diffusionskoeffizient D umgekehrt proportional zum Timelag Θ . Daher kann der Diffusionskoeffizient bei gegebener Membrandicke l wie folgt aus dem Timelag berechnet werden [229]:

$$D = \left(\frac{l^2}{6\Theta} \right) \quad (11)$$

Der Löslichkeitskoeffizient lässt sich mit der Timelag-Apparatur nicht direkt messen. Er kann allerdings durch Umstellen von Gleichung (2) berechnet werden:

$$S = \frac{P}{D} \quad (12)$$

6.6.2 Beschreibung der verwendeten Messroutine

In dieser Arbeit wurden alle Messungen bei 30 °C durchgeführt. Es wurde nach jedem Probenwechsel eine Evakuierungsdauer von 90 min eingehalten. Der Feedtank wurde stets mit 750 mmHg (1000 mbar) Gasdruck befüllt und der Permeatdruck zu Beginn jeder Messung auf $7,5 \cdot 10^{-5}$ mmHg ($1 \cdot 10^{-4}$ mbar) eingestellt. Zwischen jeder einzelnen Messung wurde eine Evakuierungsdauer gewählt, die dem zwölfwachen des zuvor gemessenen Timelags Θ

entsprach. Es wurde jedoch minimal 3 min und maximal 6 h evakuiert. Dieser Schritt war zwingend notwendig, um den Timelag in der folgenden Messung bestimmen zu können. An jeder Probe wurde stets eine Doppelbestimmung mit den entsprechenden Gasen durchgeführt. Aus den erhaltenen Permeabilitäten wurden abschließend nach Gleichung (5) die idealen Trennfaktoren α_{ij} der Gastrennmembranen berechnet.

6.6.3 Messunsicherheit der Timelag-Messungen

Die Messunsicherheit wurde unter Berücksichtigung der GUM (Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement) für kombinierte Messunsicherheiten bestimmt [230]. Da $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ entspricht, waren die erhaltenen Permeabilitäten von der Genauigkeit der Drucksensoren und der Zeitmessung in der Timelag-Apparatur abhängig. Für die Drucksensoren gibt der Hersteller eine Messunsicherheit von 0,01 % des Maximalwertes an. Es kamen zwei verschiedene Drucksensoren zum Einsatz. Die Messunsicherheit für den Sensor der Feedseite lag bei 0,03 Pa. Der Drucksensor der Permeatseite arbeitete entsprechend mit einer Messunsicherheit von $3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Die Messunsicherheit der Zeitmessung wurde mit 0,005 s angegeben. Damit ergibt sich für die kombinierte Messunsicherheit u_c gemäß Gleichung (13):

$$u_c = \left| -\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{cmHg}} \right| \cdot 0,005 \text{ s} + 2 \cdot \left| -\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}^2} \right| \cdot \frac{(0,03 + 3 \cdot 10^{-4}) \text{ Pa}}{2} \quad (13)$$

u_c nahm, abhängig von den ermittelten Permeabilitäten in dieser Arbeit, Werte zwischen 0,003 Barrer für den niedrigsten Messwert (0,17 Barrer) und 1,12 Barrer für den höchsten Messwert (78,45 Barrer) an. Unabhängig davon wurden alle Permeabilitäten mehrfach bestimmt. Die in dieser Arbeit gezeigten Standardabweichungen ergeben sich daher hauptsächlich aus den Werten der unterschiedlichen Gaspermeationsmessungen und nicht aus der Messunsicherheit der Anlage.

Der Druckanstieg im Permeatraum durch Undichtigkeiten der Anlage (Leckage) wurde an manuell gesteuerten Messungen zu einem Wert von 0,0013 Barrer quantifiziert. Die Software bezieht bei jeder Messung die Leckage in die Berechnung der Permeabilität mit ein (vgl. Abb. 68). Unterhalb einer Permeabilität von 0,03 Barrer wurden keine Werte aufgenommen, da bei diesem Wert die Nachweisgrenze der Anlage liegt.

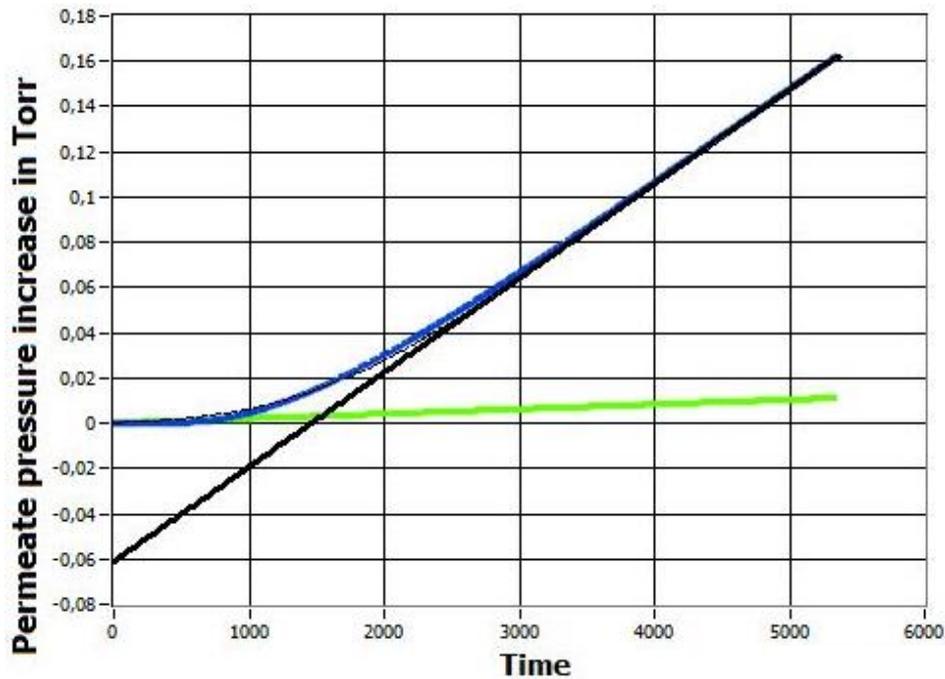


Abb. 68: Visualisierung der Software der Timelag-Apparatur. Gezeigt ist der bereits um die Leckage korrigierte Druckanstieg über der Zeit von CH_4 in einer unbeladenen PSU-Membran (blau). Die Leckage (grün) und die extrapolierte Gerade zur Ermittlung des Timelags (schwarz) sind ebenfalls dargestellt. (Time = Zeit in s)

6.7 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Morphologie und die Einbettung der Füllstoffe in das Matrixpolymer zu bewerten, wurden die Membranen anhand von REM-Aufnahmen analysiert. Die dazu nötigen Bruchkanten wurden mittels Kryobruch angefertigt. Für die Untersuchungen wurden die Proben auf leitfähige Probenhalter geklebt. Da die Proben nicht elektrisch leitfähig waren, wurden sie zur Vermeidung von Aufladungseffekten mittels Sputteranlage Qurom Q 150V S Plus (Quantum Design GmbH, Darmstadt, Deutschland) mit einer 4 nm dicken Platinschicht besputtert. Die Proben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einem REM GeminiSEM 300 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) untersucht. Gezeigt sind stets MMMs ohne PDMS-Beschichtung, um den Fokus auf die Eigenschaften der MMMs zu richten.

6.8 Messungen zur Stickstoffadsorption

Bei der Stickstoffadsorption kommt es zu einer Gleichgewichtsbeladung von N_2 auf der Probe bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von Konzentration bzw. Partialdruck des N_2 . Je nach Wechselwirkung zwischen N_2 und untersuchter Probe ergeben sich verschiedene Typen

von Adsorptionsisothermen. Je geringer der relative Druck beim Anstieg des adsorbierten Volumens ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen N_2 und untersuchter Probe.

Die für diese Arbeit relevante Information zur spezifischen Oberfläche, zum Porenvolumen und zur Porenweite sind dabei sekundäre Informationen aus dem Adsorptionsexperiment. Die spezifische Oberfläche wurde mithilfe des Modells nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) ermittelt. Dabei wird von einer Adsorption in mehreren Schichten auf der untersuchten Probe ausgegangen. Wechselwirkungen unter den N_2 -Molekülen in einer Schicht werden jedoch vernachlässigt [231].

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie auch bei sehr engen Poren, wie in Zeolithen, MOFs und Aktivkohlen, anwendbar ist. Ein genereller Nachteil bei der Nutzung von Modellen besteht darin, dass keine Absolutwerte erhalten werden können. So können z. B. funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Probe die Adsorption beeinflussen. Die Geometrie der Poren hat ebenfalls einen Einfluss auf die erhaltenen Werte, wird aber bei diesem Modell vernachlässigt. Daher sind die angegebenen spezifischen Oberflächen eher als Vergleich für ähnliche Materialien geeignet [232]. Die Form der möglichen Isothermen bei der Stickstoffadsorption kann nach IUPAC in sechs Typen unterteilt werden (vgl. Abb. 69).

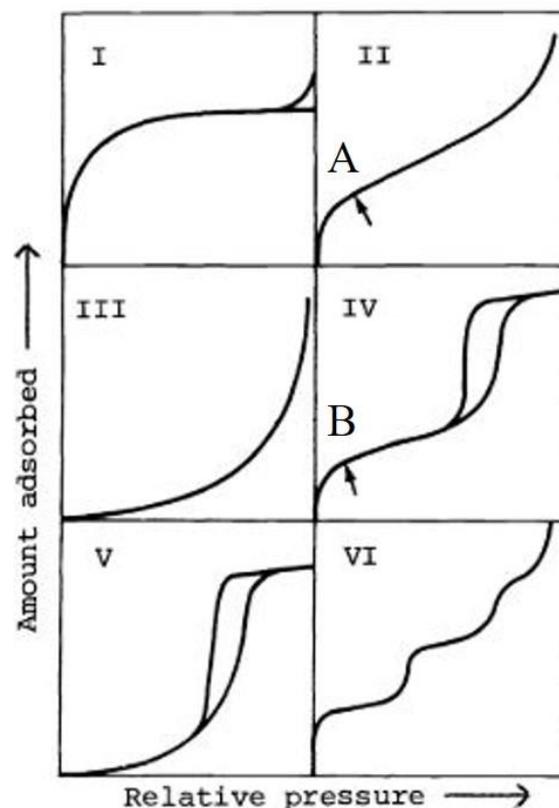


Abb. 69: Mögliche Formen der Isothermen bei der Stickstoffadsorption. Amount adsorbed bezeichnet die adsorbierte Stoffmenge N_2 an der Probe. Relative pressure bezeichnet den relativen Druck p/p^0 , wobei p^0 den Sättigungsdampfdruck darstellt. Entnommen aus [233].

Die reversible Typ-I-Isotherme zeigt sich bei mikroporösen Materialien mit Poren unter 2 nm Durchmesser. Hierzu zählen Aktivkohlen, Zeolithe und MOFs. Der starke Anstieg der Kurve bei geringen relativen Drücken zeigt, dass die Mikroporen mit N₂ befüllt werden. Da diese den größten Teil der spezifischen Oberfläche ausmachen, findet sich danach nur ein leichter Anstieg der adsorbierten Stoffmenge mit steigendem relativen Druck. Beim Sättigungsdampfdruck p^0 kommt es zur Kapillarkondensation des N₂ in den Mikroporen der Probe.

Die Typ-II-Isotherme ist ebenfalls reversibel. Sie ist typisch für nicht poröse oder makroporöse Materialien. Makroporöse Materialien zeigen Porengrößen > 50 nm. Die Bedeckung der Oberfläche erfolgt in mehreren Lagen. Dabei ist der Übergang von der Monolage zu Multilagen fließend. Punkt A und der anschließende lineare Anstieg der Isotherme zeigen den möglichen Übergang an. Aerogele zeigen beispielsweise den Verlauf einer Typ-II-Isotherme.

Eine Isotherme des Typs III ist reversibel. Der konvexe Verlauf verdeutlicht sehr schwache Wechselwirkungen zwischen dem zur Messung verwendeten N₂ und dem untersuchten Material. Diese Isotherme weist auf eine unporöse Probe hin.

Die Typ-IV-Isotherme ist nicht reversibel. Diese Isotherme ist charakteristisch für mesoporöse Materialien, wie Silica mit Poren zwischen 2 und 50 nm Durchmesser. Charakteristisch ist die Hystereseschleife ab Punkt B in Abb. 70. Die Hystereseschleife wird durch Kapillarkondensation in den Mesoporen hervorgerufen, die bei Verringerung des relativen Drucks dafür sorgt, dass es zu einer verzögerten Desorption kommt. Der untere Ast der Kurve zeigt die Adsorption, während der obere die Desorption zeigt.

Eine Typ-V-Isotherme kombiniert die schwachen Wechselwirkungen aus der Typ-III-Isotherme mit der Hystereseschleife der Typ-IV-Isotherme. Diese Isotherme wird für verschiedene Materialien erhalten, z. B. bei der Adsorption polarer Moleküle an hydrophoben Oberflächen.

Typ VI-Isothermen zeigen eine schrittweise Adsorption. Dies ist beispielsweise der Fall für die Adsorption von N₂ an graphitisiertem Ruß. Die Höhe der einzelnen Stufen korreliert mit der Kapazität der einzelnen Schichten.

Allgemein treten Typ-III und Typ-V-Isothermen selten auf. Die in dieser Arbeit verwendeten aktiven Füllstoffe sollten aufgrund der kleinen Porenfenster Typ-I-Isothermen aufweisen. Prinzipiell ist auch eine Kombination der Isothermen möglich, so z. B., wenn in einer Probe Mikro- und Mesoporen vorliegen [200, 231, 233, 234].

Alle Füllstoffe in dieser Arbeit wurden mittels Stickstoffadsorption mit einem Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Cooperation, Mailand, Italien) untersucht. Die Füllstoffe wurden vorher bei 150 °C für 20 h im Vakuum entgast. Mittels Stickstoffadsorption können spezifische

Oberflächen $> 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumina $> 0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$ und Porenweiten zwischen 0,4 und 100 nm erfasst werden. Die Berechnung der Porencharakteristika (Porenvolumen, Porenoberfläche, Porenradius) erfolgte mit verschiedenen Modellen unter Nutzung der Advanced-Data-Processing-Software (Porotec Vertrieb von wissenschaftlichen Geräten GmbH, Hofheim, Deutschland). Die spezifische Oberfläche S_{BET} wurde unter Nutzung der Multipoint-BET im Bereich des relativen Drucks $P/P_0 = 0,01-0,4$ bestimmt. Unter Anwendung des Modells nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) wurde die durchschnittliche Porengröße ermittelt [234].

6.9 Röntgenbeugung

Um den selbsthergestellten Füllstoff als ZIF-8 zu identifizieren, wurden Messungen mittels XRD vorgenommen. Verwendet wurde ein Zweikreis-Diffraktometer D5000 (Bruker-AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Dazu wurde der Füllstoff in Pulverform mit monochromatischer $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) bei einer elektrischen Spannung von 40 kV und einer elektrischen Stromstärke von 30 mA untersucht. Die Diffraktogramme wurden bei Bragg-Winkeln 2Θ von 4° bis 104° (Schrittweite $\Delta 2\Theta = 0.2^\circ$; Messzeit = $\Delta 2\Theta$: 55 s) aufgenommen. Die Proben rotierten während der Messung mit 15 rpm um die Probennormale. Der gesamte Winkelbereich wurde zur Verbesserung der Statistik dreimal vermessen.

Die erhaltenen Streukurven zeigen bei bestimmten Bragg-Winkeln Reflexe, die entsprechenden Netzebenen im Material zugeordnet werden können. Diese Reflexe sind charakteristisch für ein Material und können Aufschluss über den Materialtyp geben. Die gemessene Streukurve wird dafür mit einer modellierten Streukurve verglichen. Strukturdaten für die Berechnung der modellierten Streukurve können aus Datenbanken oder aus Strukturbeschreibungen in der Literatur erlangt werden. Als Datenbanken eignen sich z. B. die PDF (Powder Diffraction File)-Datenbank oder die Strukturdatenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Die Unterschiede zwischen gemessener und modellierter Streukurve werden danach durch Anpassung der Strukturparameter an die gemessene Streukurve minimiert. Die Wahl der modellierten Streukurve ist daher von großer Bedeutung.

6.10 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie

Der Masseverlust der Membranen und die dabei austretenden Moleküle wurden mittels Thermogravimetrischer Analyse TGA2 LF/1100/885 (Mettler, Columbus, USA) und Massenspektrometrie (TGA-MS) ThermoStar (Pfeiffer Vacuum, Asslar, Deutschland) untersucht. Für die TGA-Messungen wurden die Proben im Temperaturbereich 25 bis 300 °C mit 10 K/min unter 50 mL/min Stickstofffluss erhitzt. Bei den TGA-MS-Messungen wurde im Temperaturbereich zwischen 30 und 300 °C mit 5 K/min geheizt. Das MS detektierte mit einer Erfassungsgrenze von 500 ms/amu (amu = *atomic mass unit*). Die Probenmasse lag zwischen 5 und 7 mg. Da die Eigenschaften der MMMs im Vordergrund standen, wurden alle Messungen ohne PDMS-Beschichtung durchgeführt.

6.11 Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung erfolgte mit dem LS 13 320 Partikelgrößenanalysator (Beckman Coulter, Brea, USA). Das Gerät verfügt über einen Messbereich von 0,04 µm bis 2000 µm und liefert durch die PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) -Technologie auch im Submikrometer-Bereich verwertbare Ergebnisse. Die Proben wurden zunächst in destilliertem Wasser (mit Ultraschall und unter Zugabe von einigen Tropfen Tensidlösung) dispergiert, anschließend im ULM (Universal Liquid Module) in destilliertem Wasser bis zur optimalen Messkonzentration dosiert und dann gemessen.

7 Anhang – Graphen

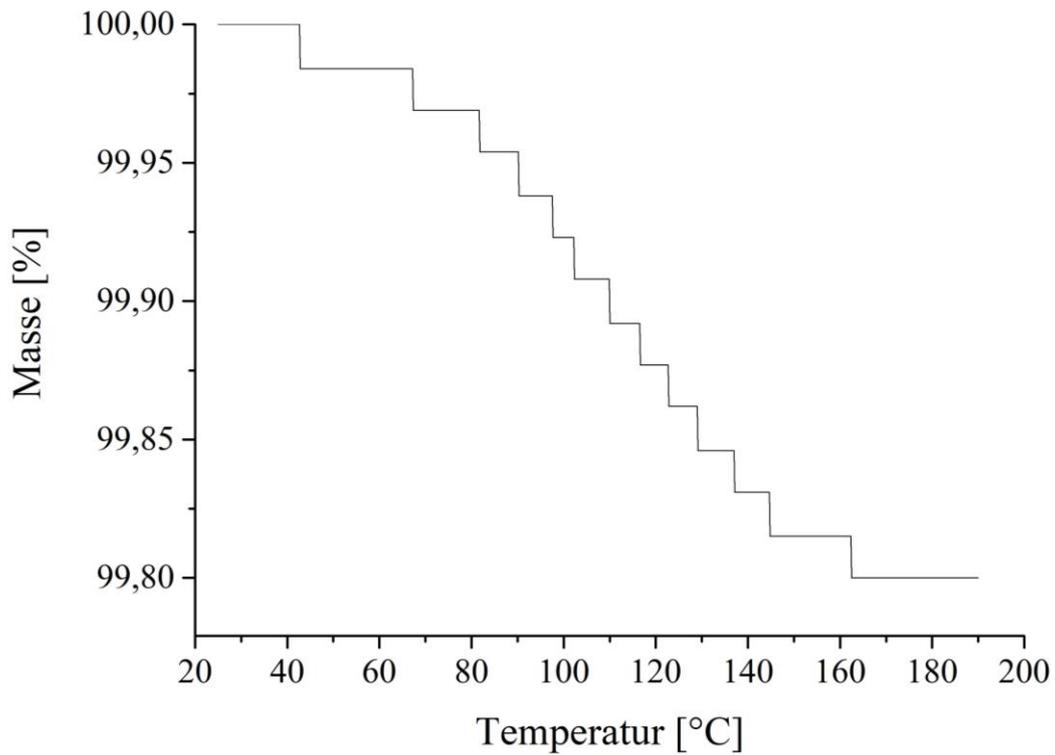


Abb. 70: Masseverlust von unbeschichtetem PSU in der TGA-Untersuchung.

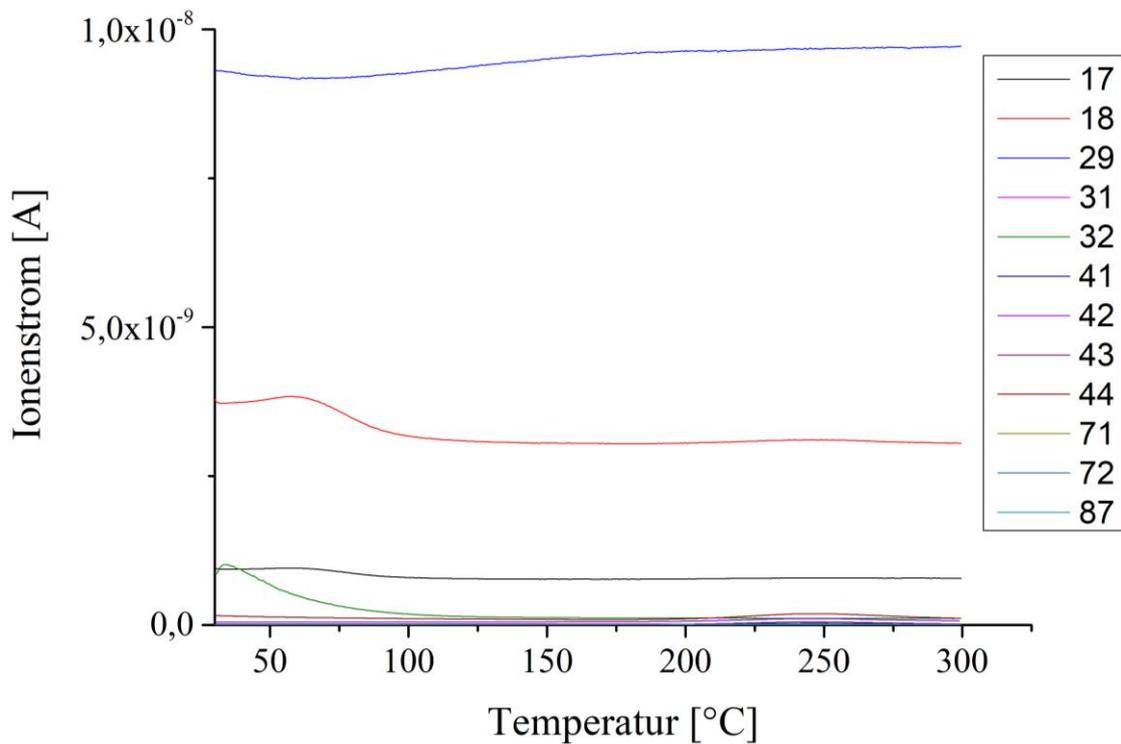


Abb. 71: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung (SAPO-34). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

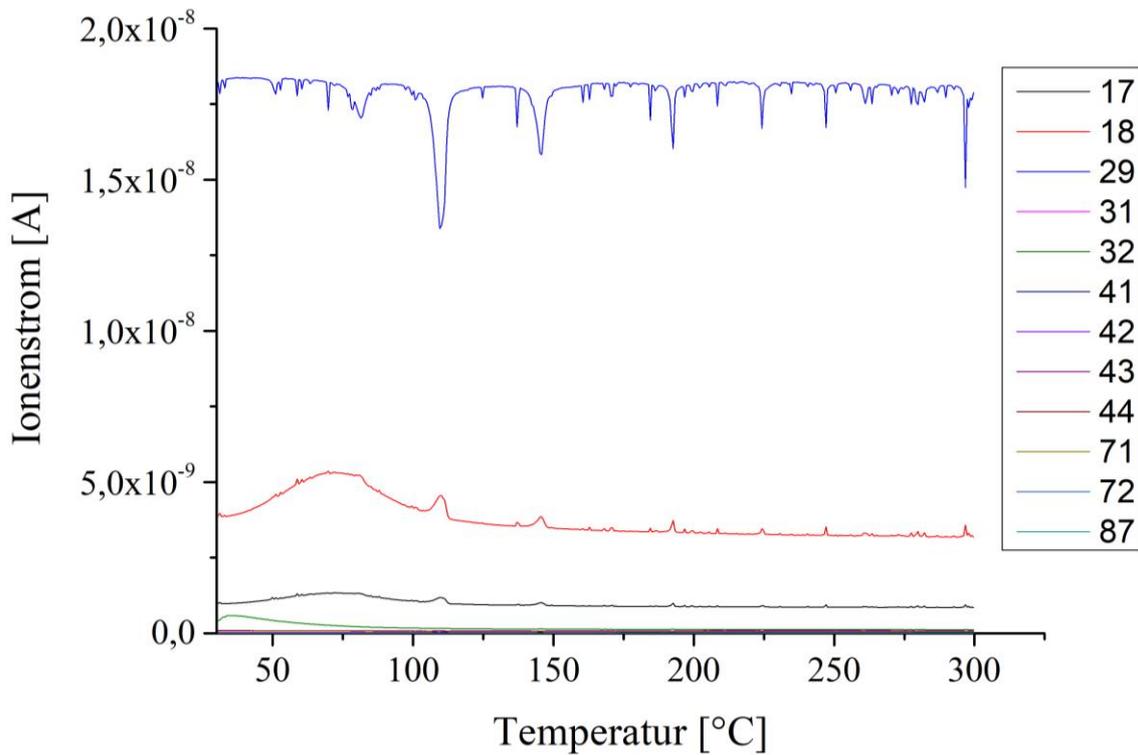


Abb. 72: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung (SAPO-34). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

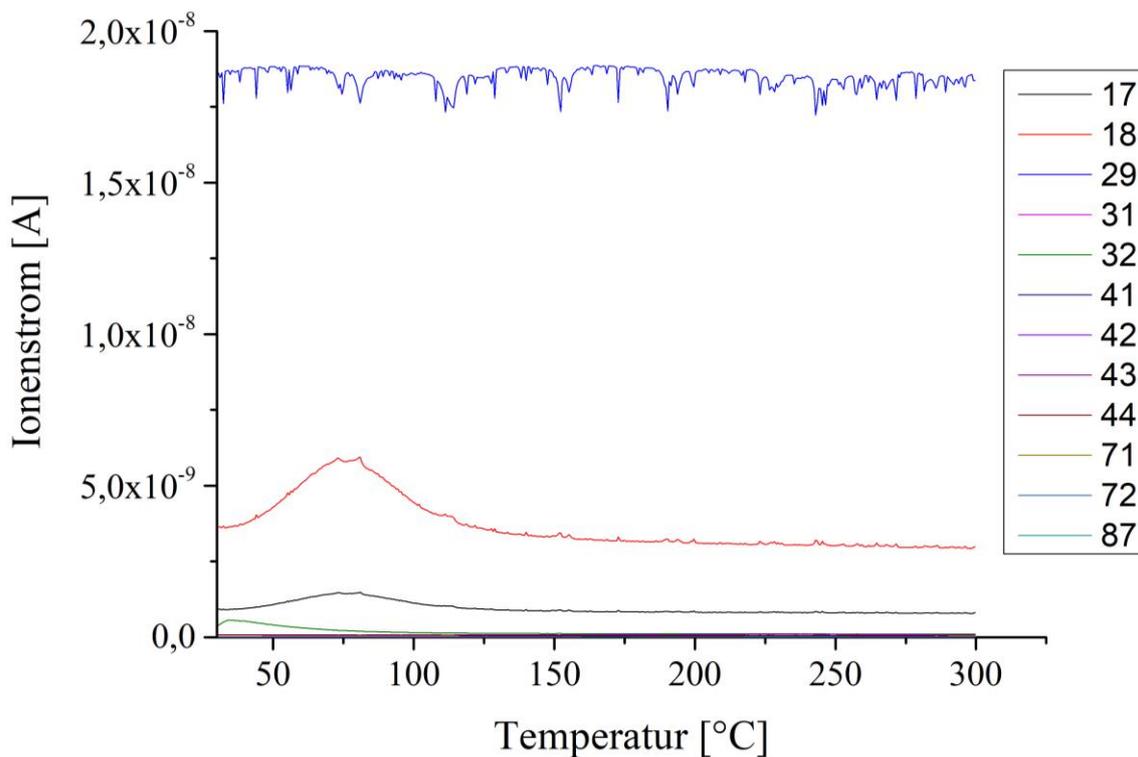


Abb. 73: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 30 Ma-% Füllstoffbeladung (SAPO-34). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

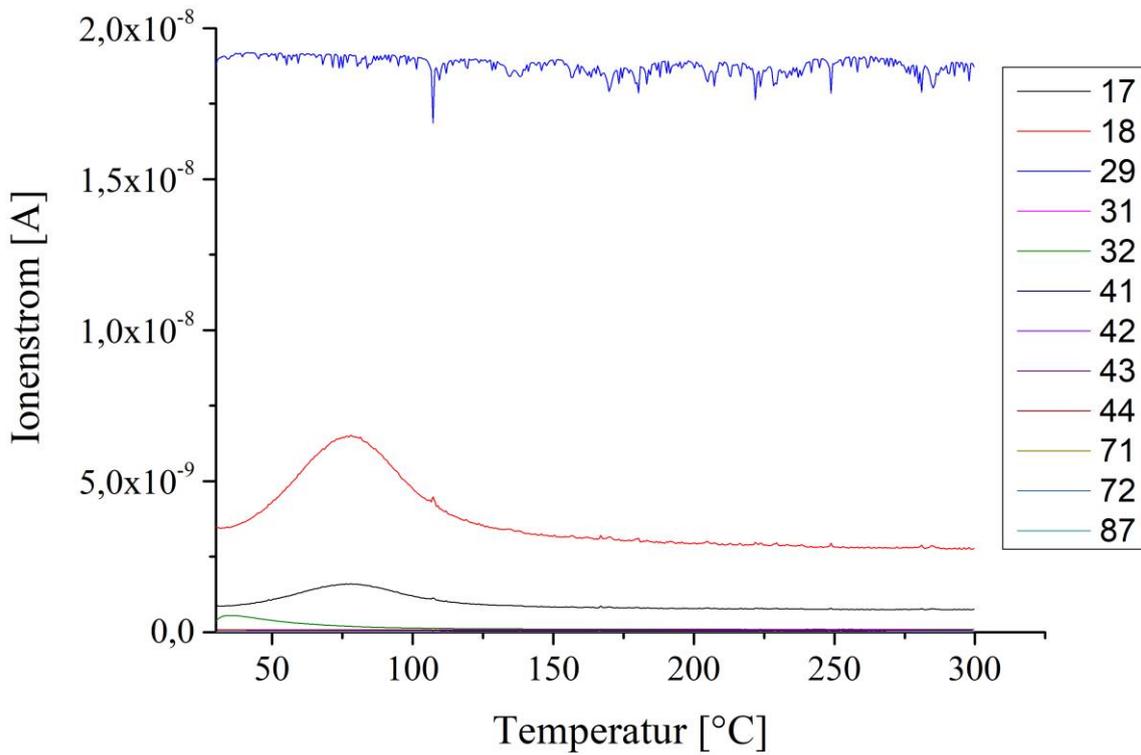


Abb. 74: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 40 Ma-% Füllstoffbeladung (SAPO-34). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

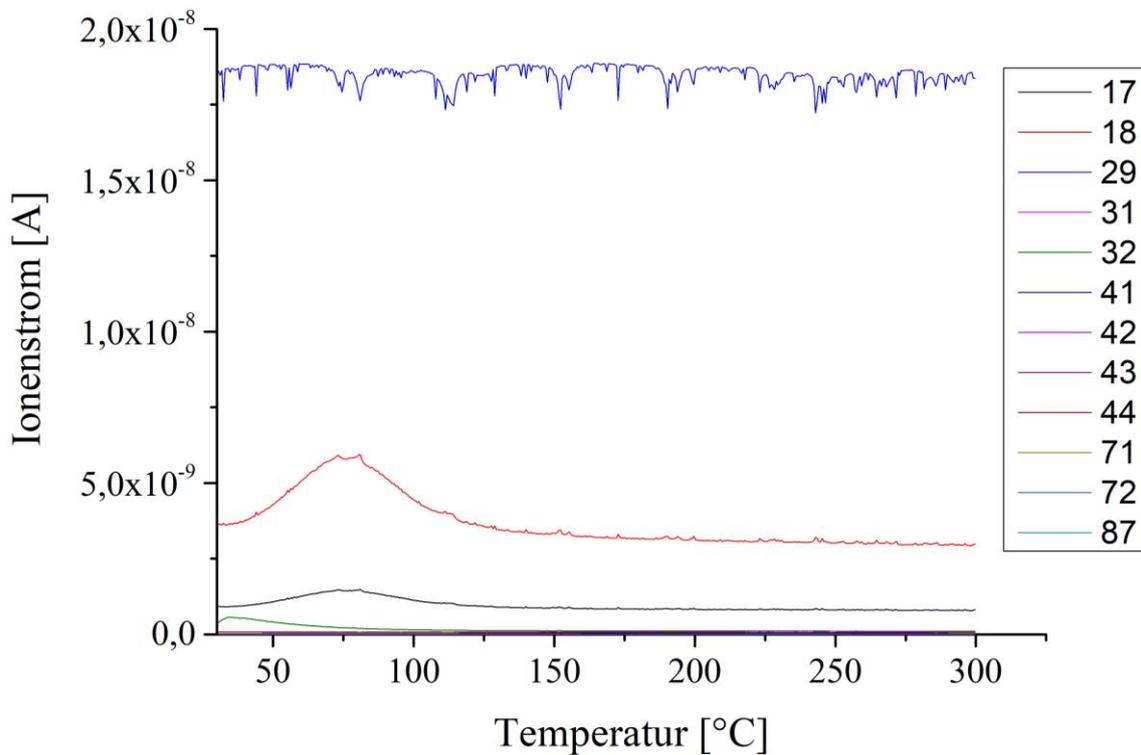


Abb. 75: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung (SAPO-34). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

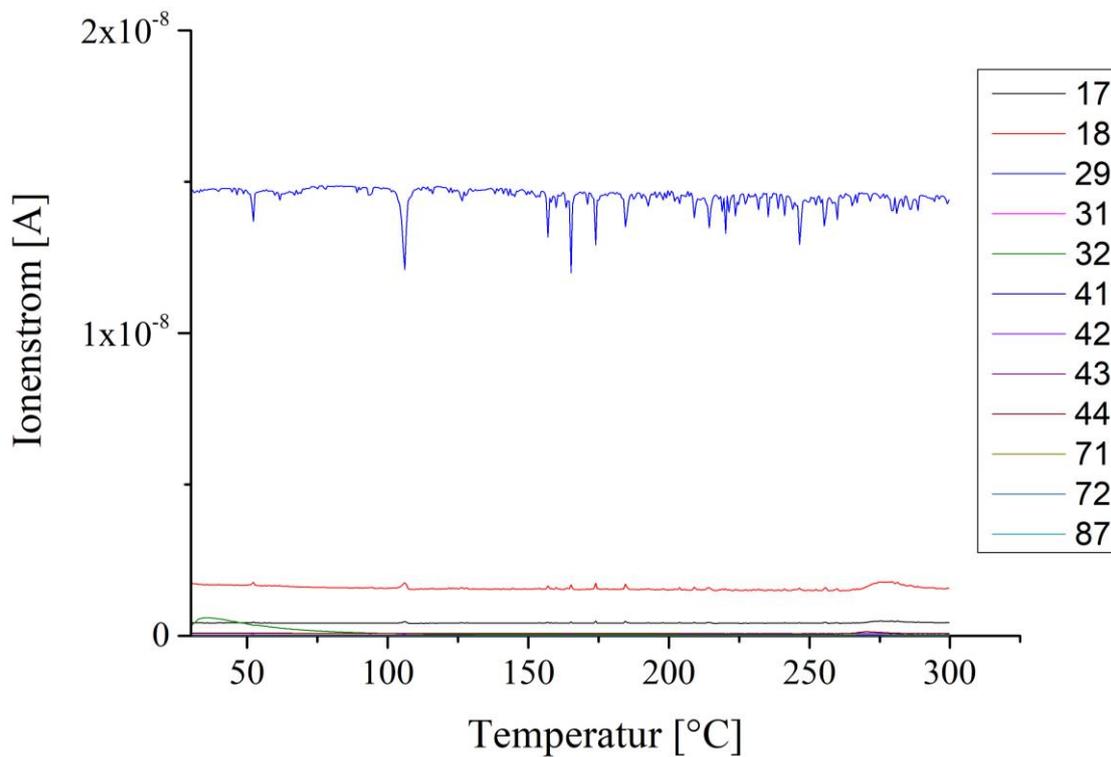


Abb. 76: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung (ZIF-8). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

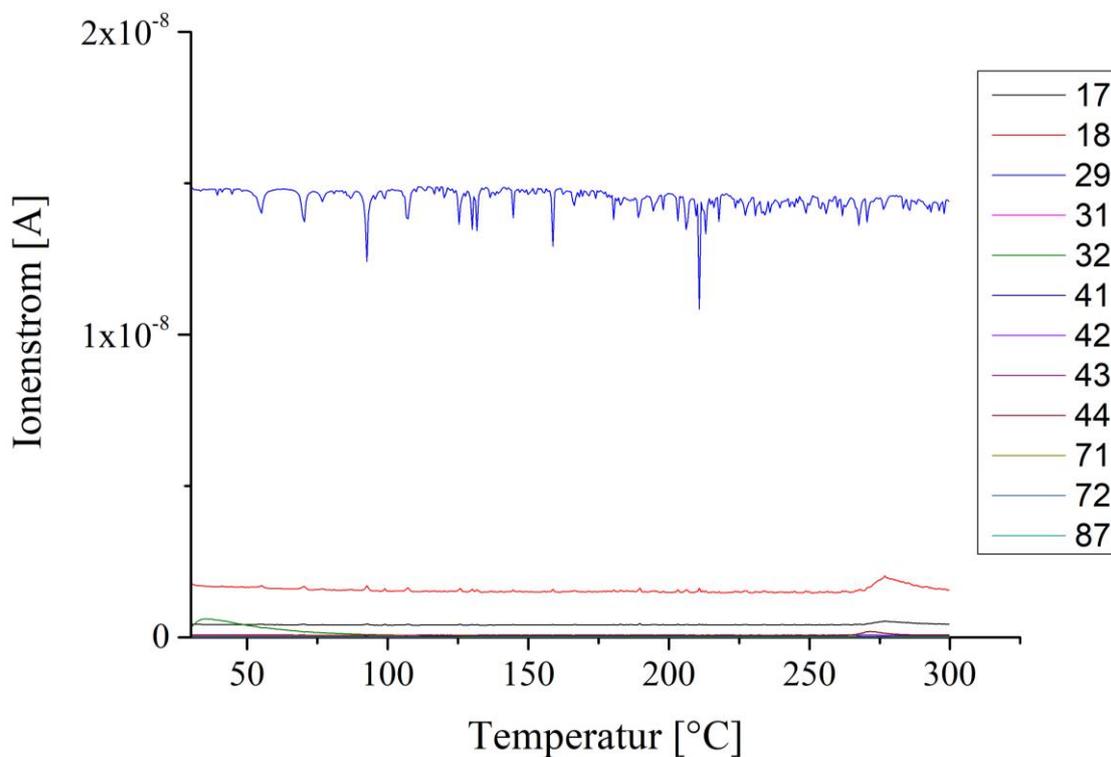


Abb. 77: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung (ZIF-8). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

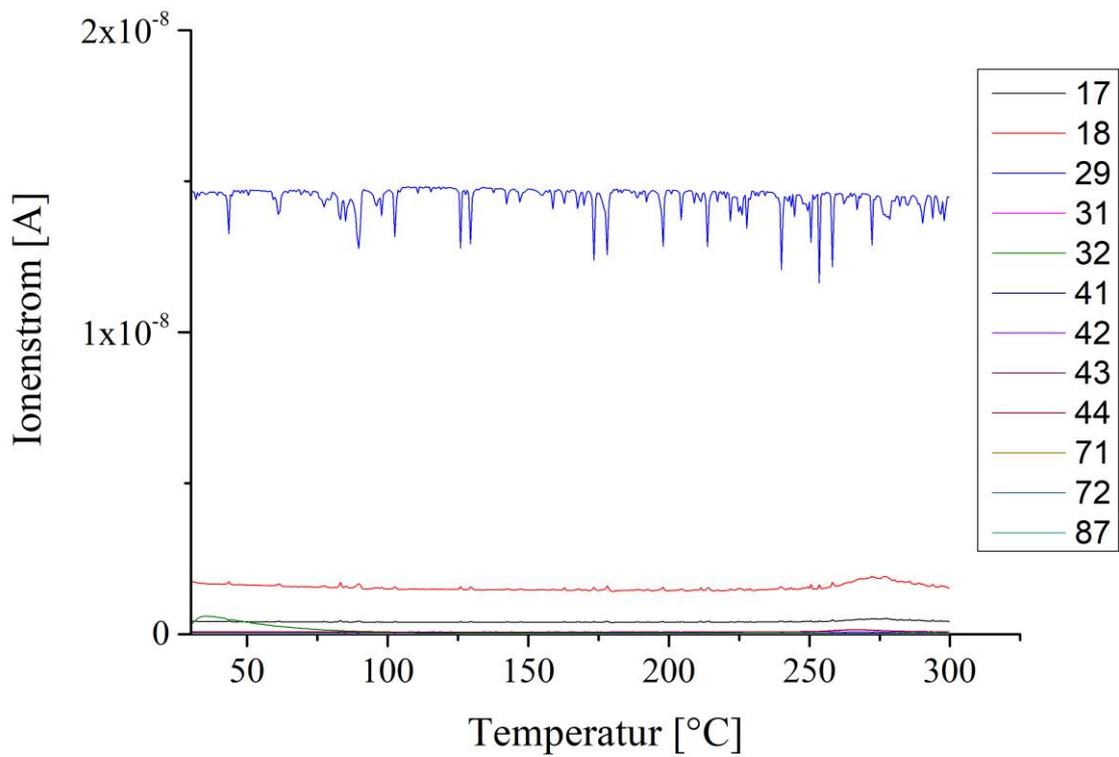


Abb. 78: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 30 Ma-% Füllstoffbeladung (ZIF-8). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

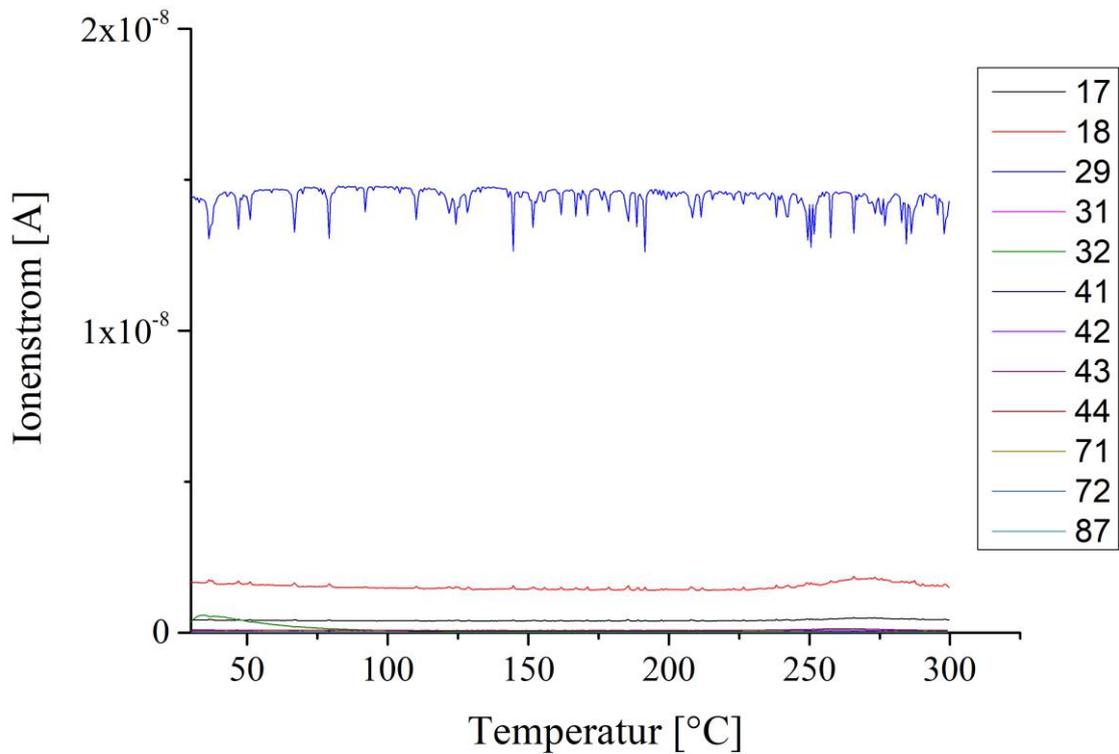


Abb. 79: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 40 Ma-% Füllstoffbeladung (ZIF-8). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

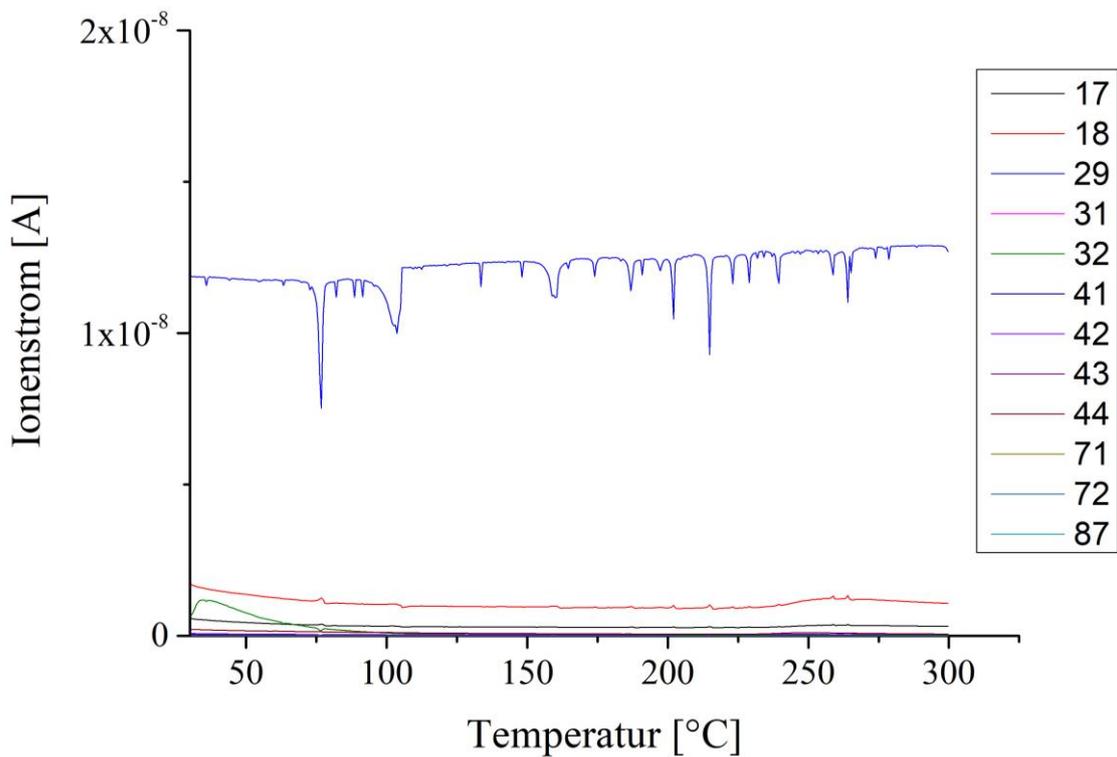


Abb. 80: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung (ZIF-8). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

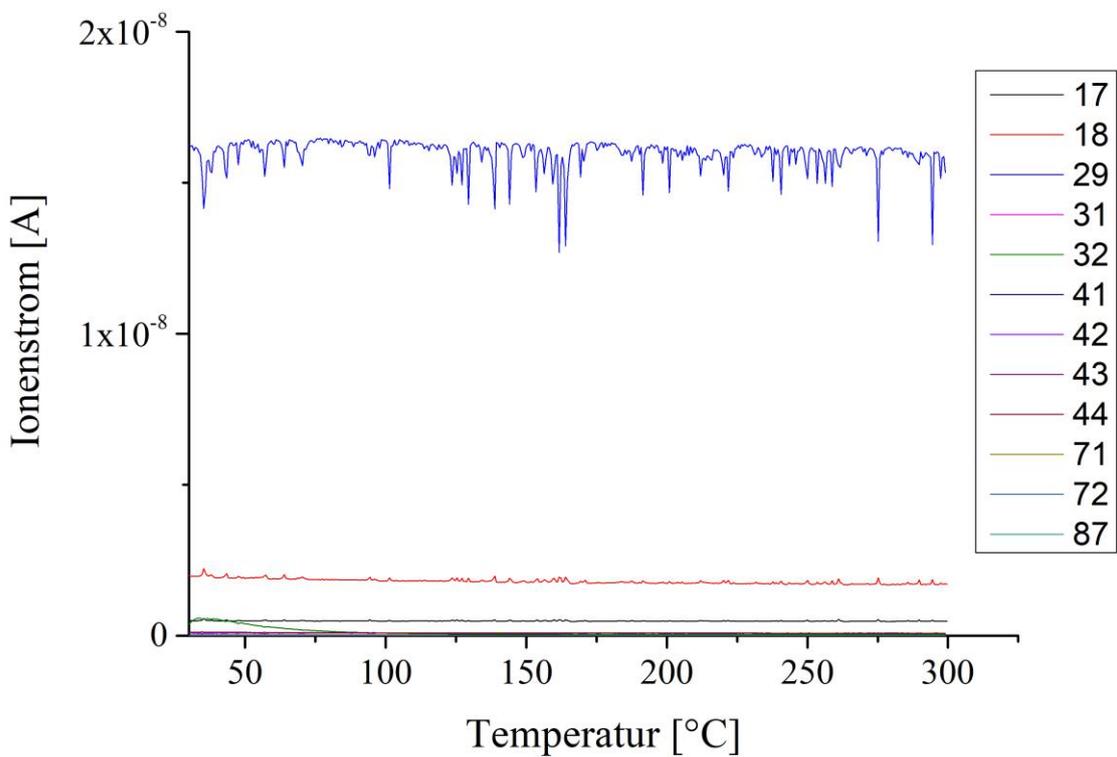


Abb. 81: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung (Z1200). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

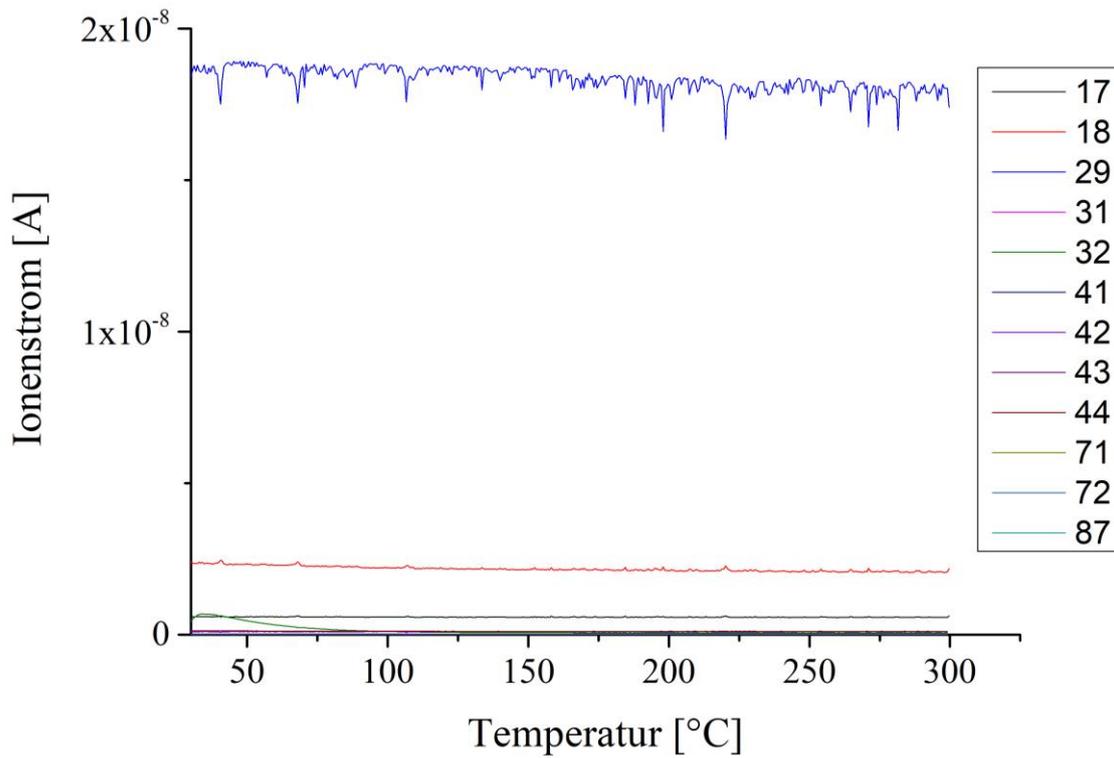


Abb. 82: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung (Z1200). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

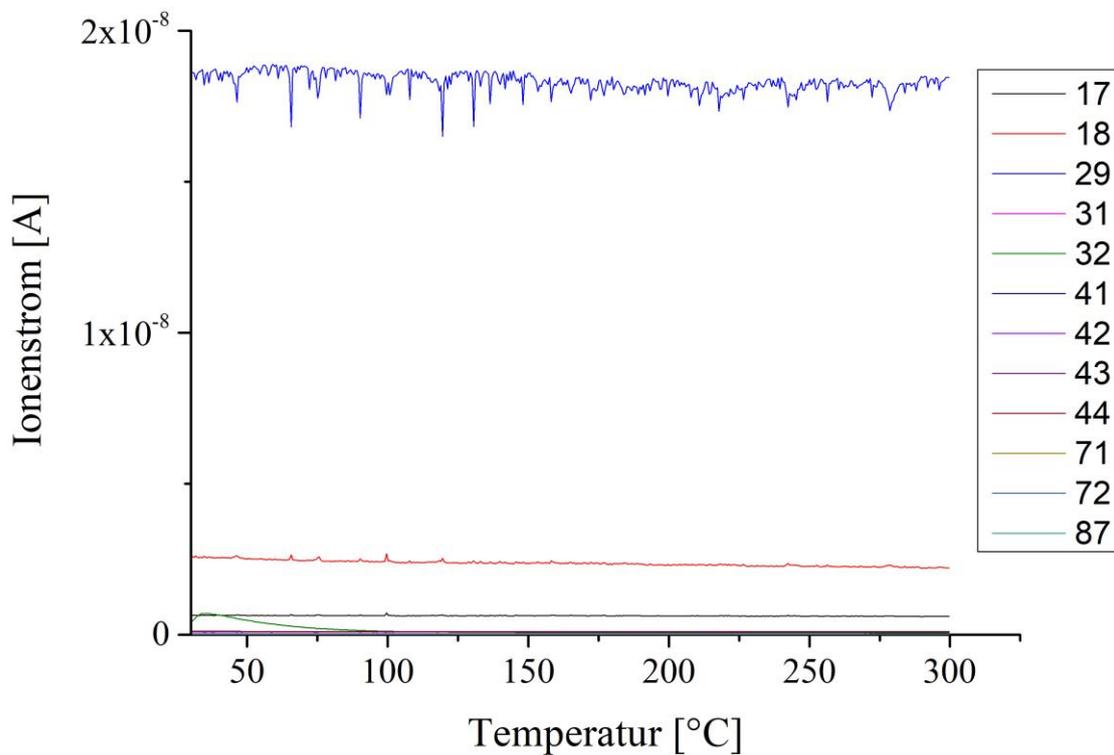


Abb. 83: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 30 Ma-% Füllstoffbeladung (Z1200). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

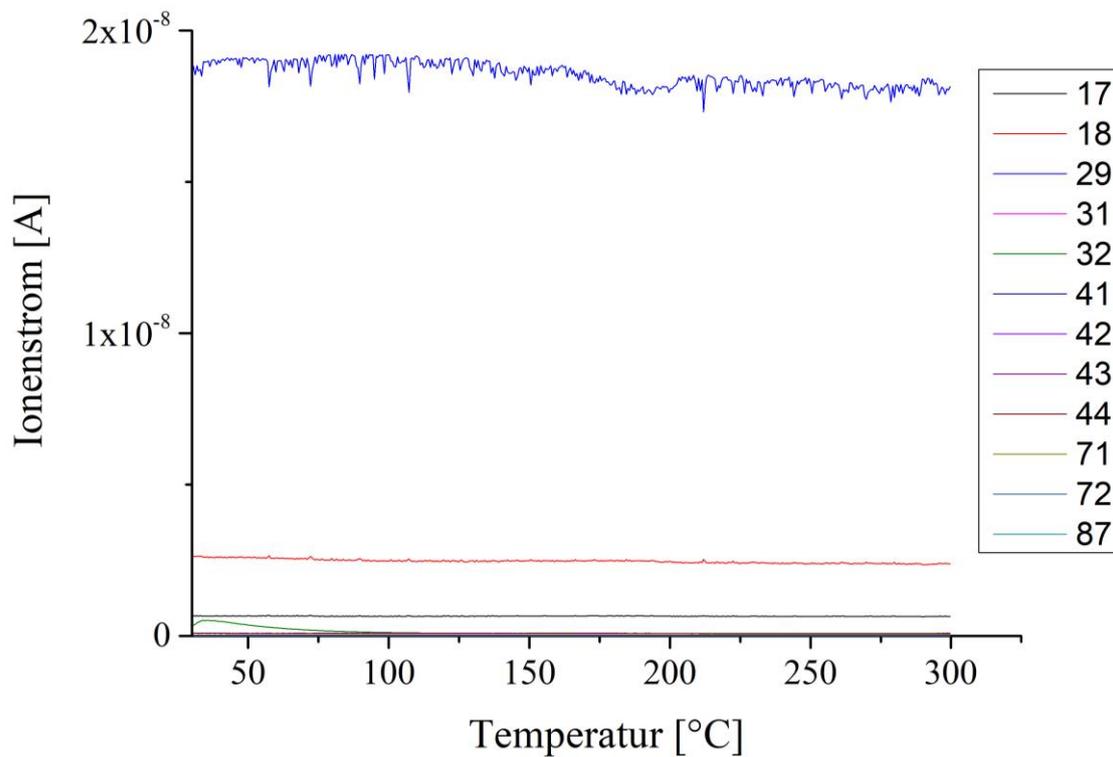


Abb. 84: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 40 Ma-% Füllstoffbeladung (Z1200). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

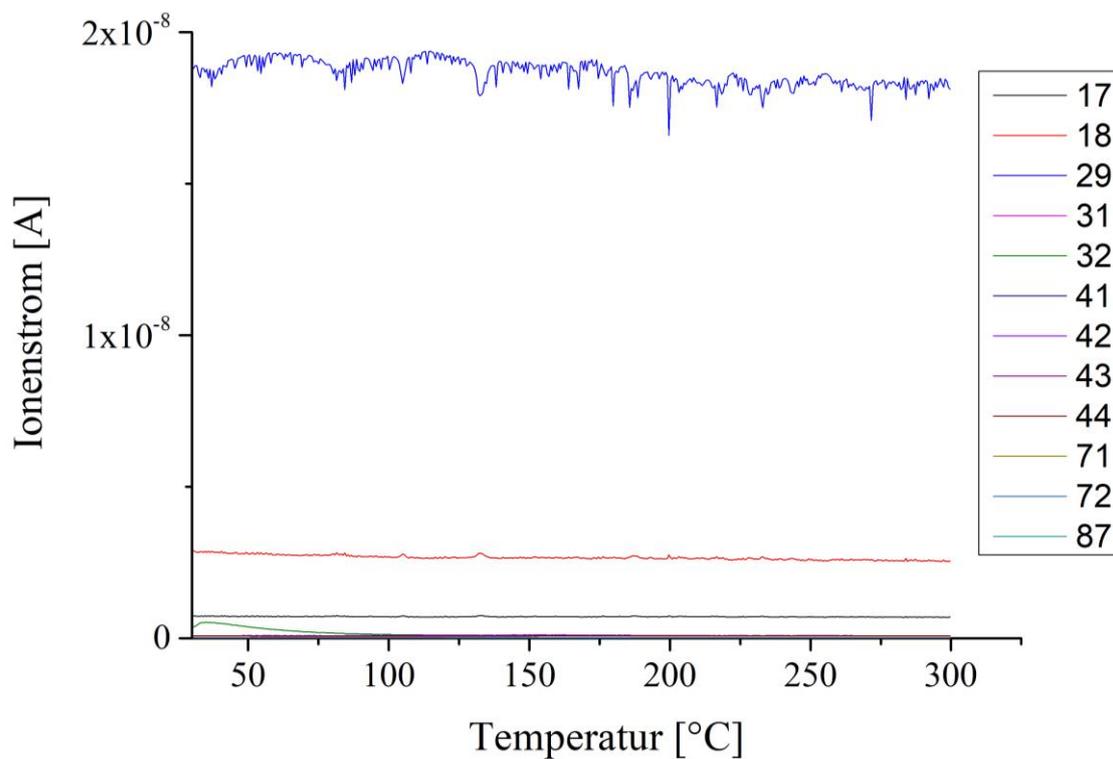


Abb. 85: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung (Z1200). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

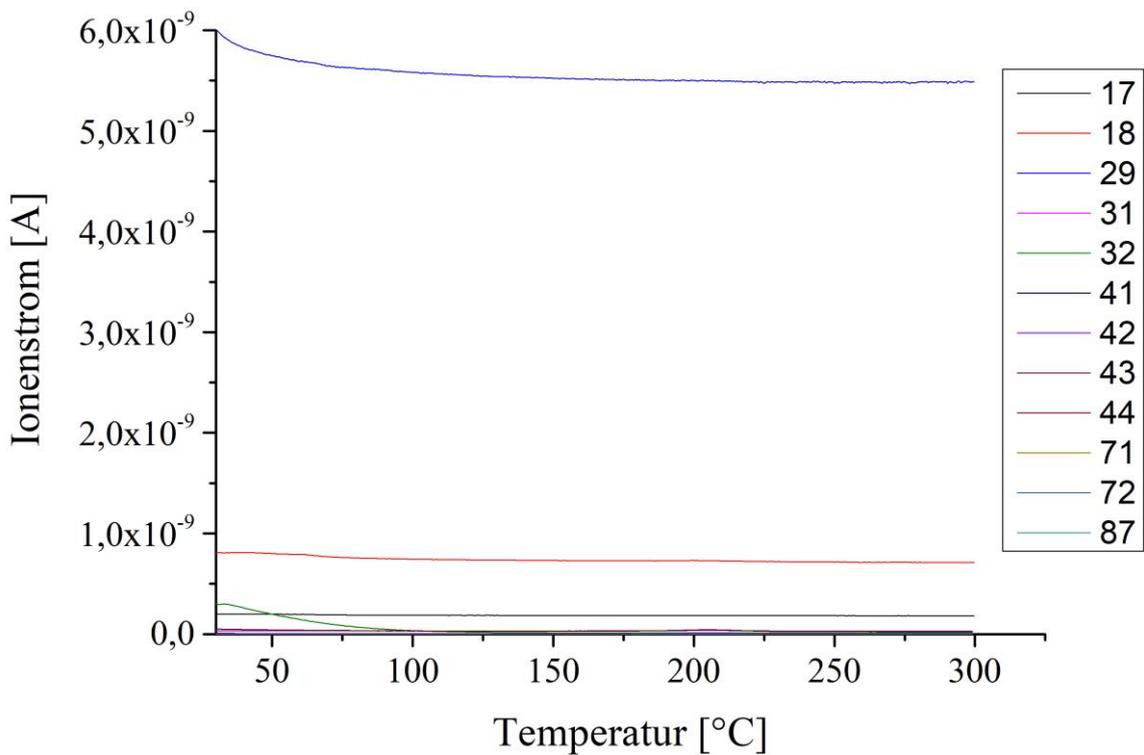


Abb. 86: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

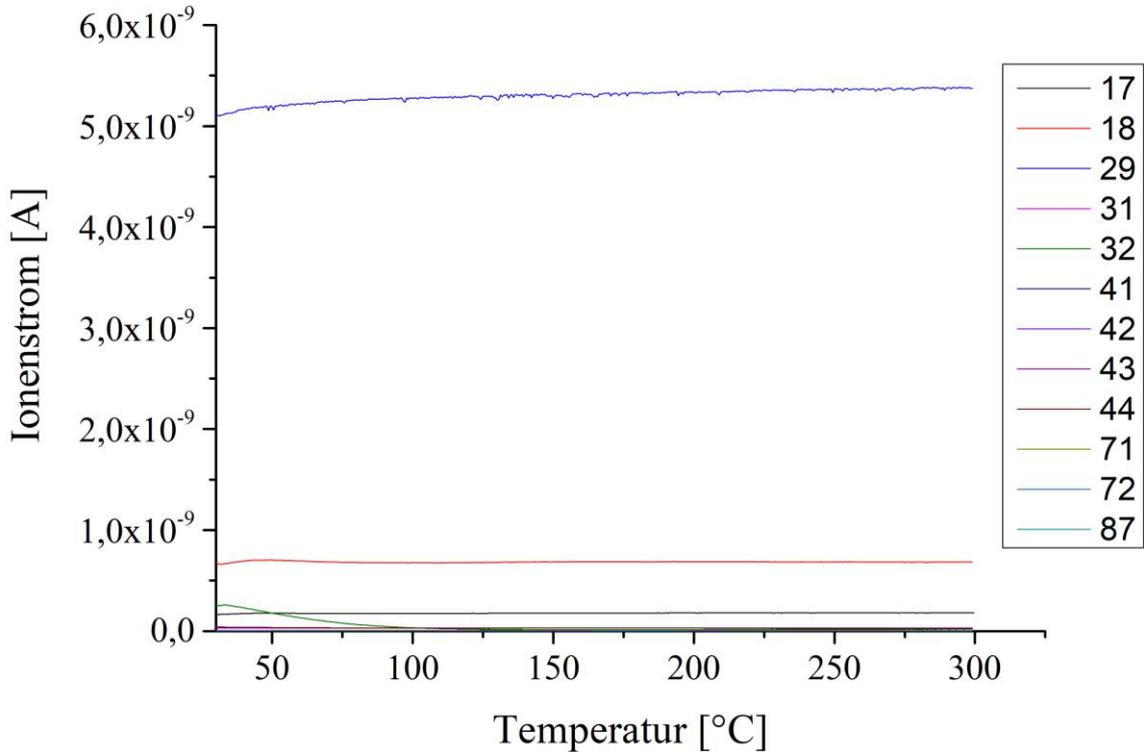


Abb. 87: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

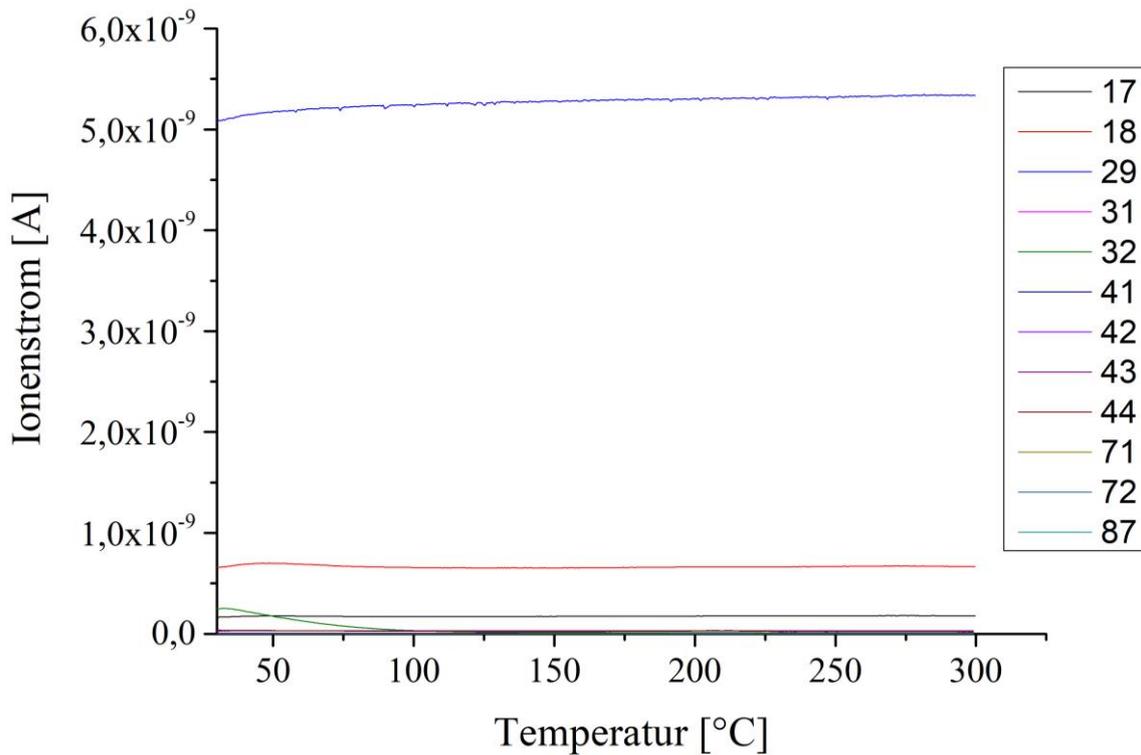


Abb. 88: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 30 Ma-% Füllstoffbeladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

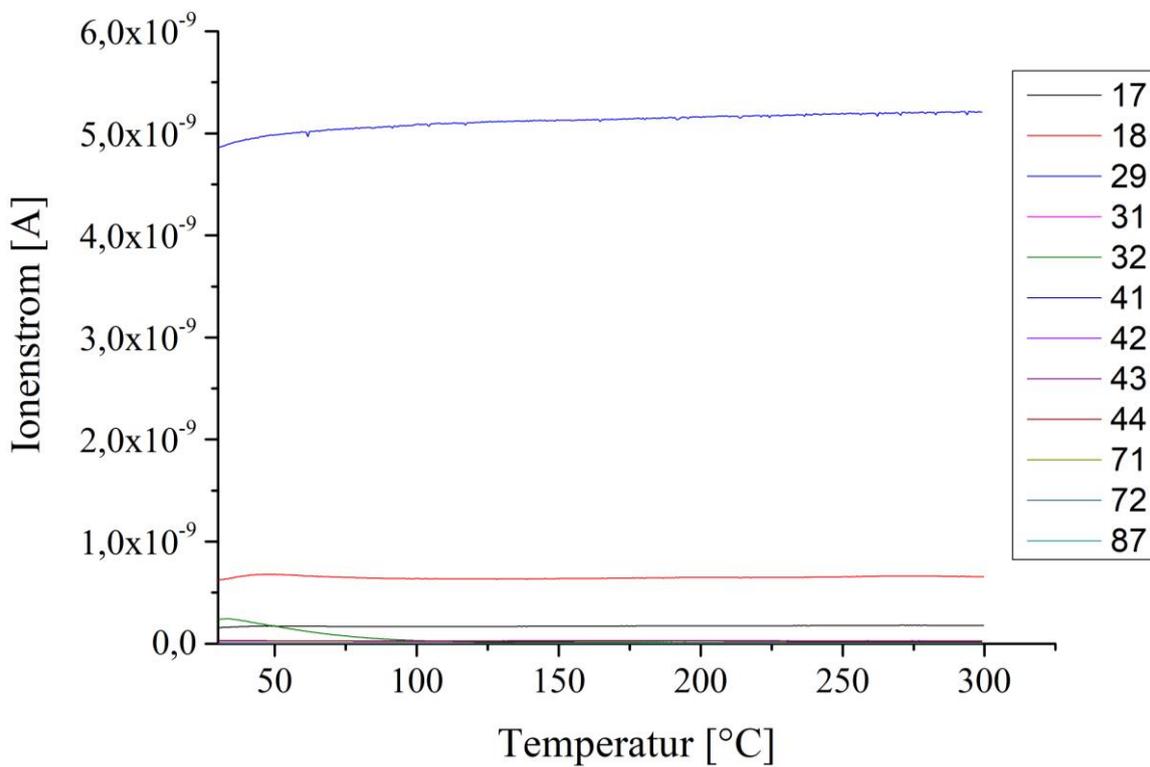


Abb. 89: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 40 Ma-% Füllstoffbeladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

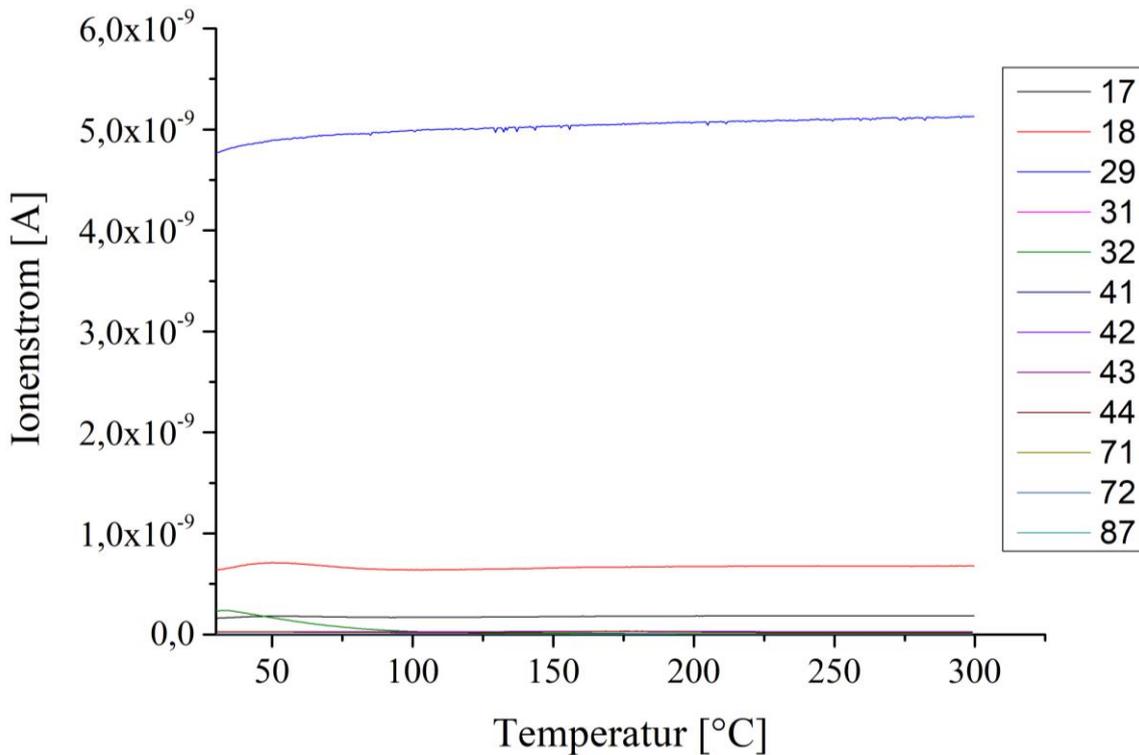


Abb. 90: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung an aminofunktionalisiertem Kieselgel. Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

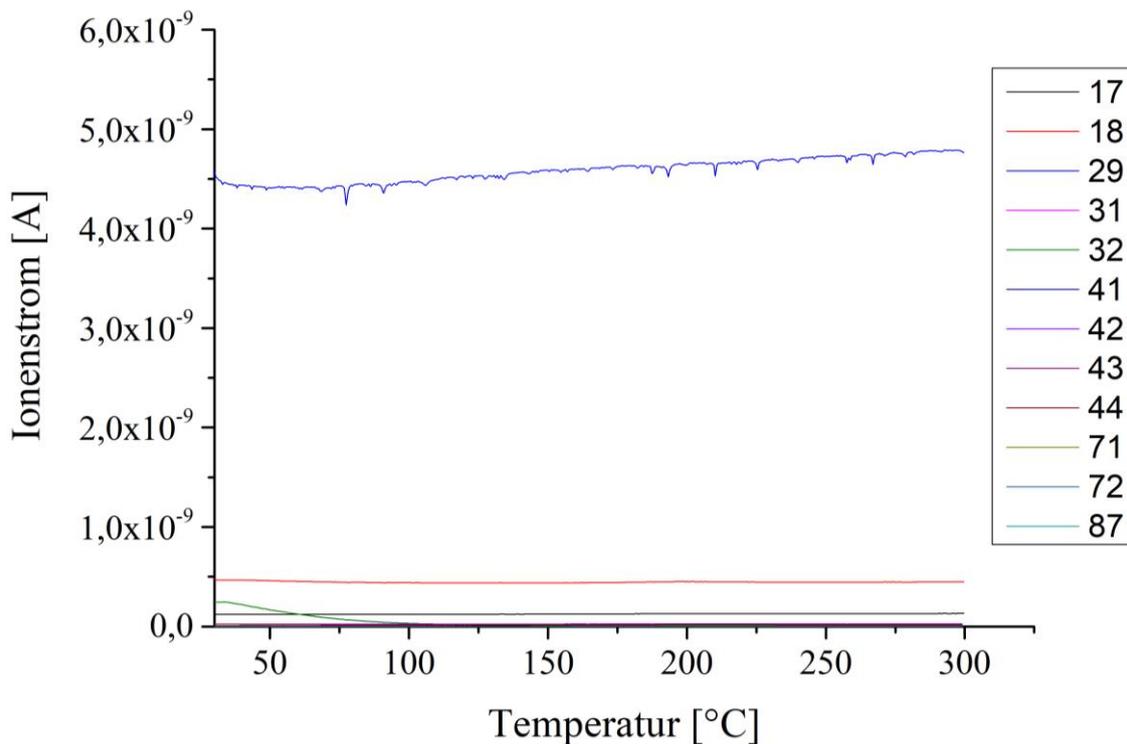


Abb. 91: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 10 Ma-% Füllstoffbeladung (Glaskügelchen). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

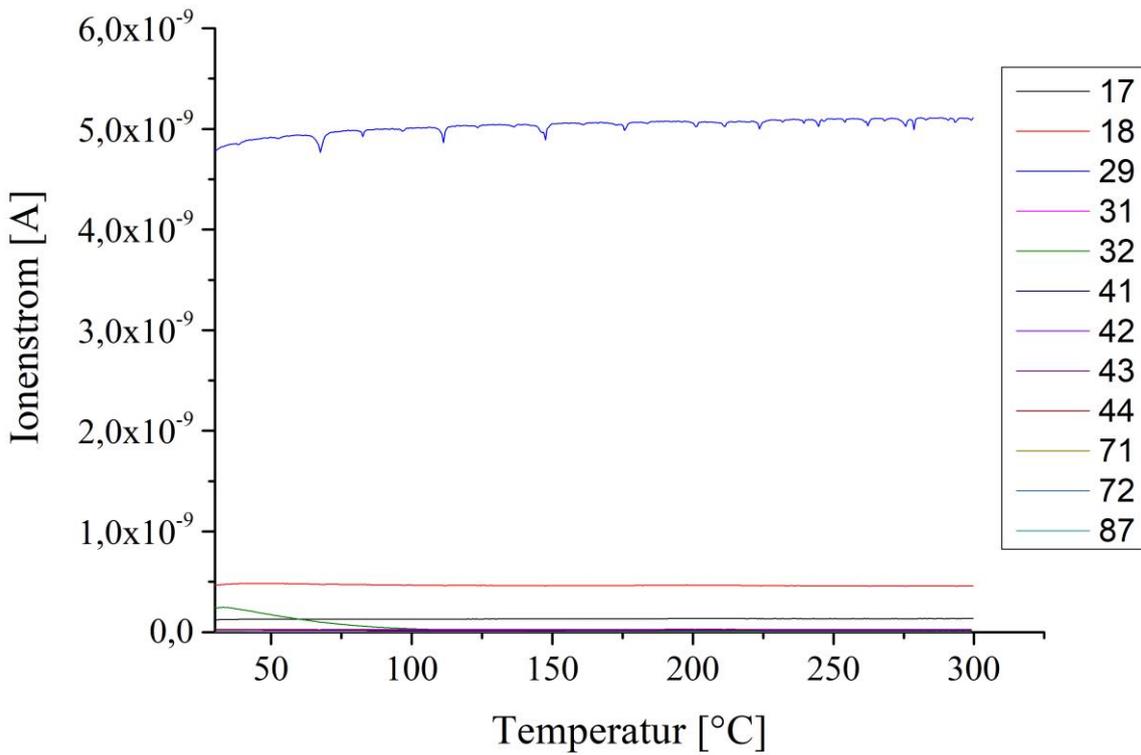


Abb. 92: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 20 Ma-% Füllstoffbeladung (Glaskügelchen). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

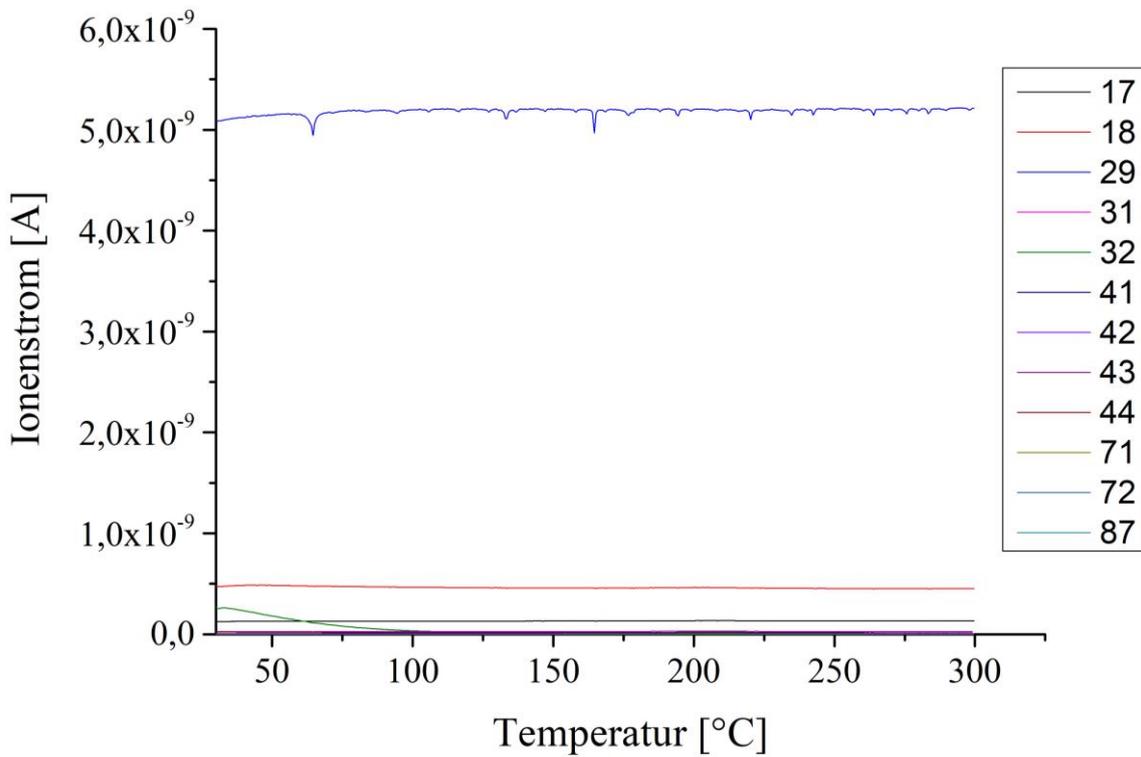


Abb. 93: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 30 Ma-% Füllstoffbeladung (Glaskügelchen). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

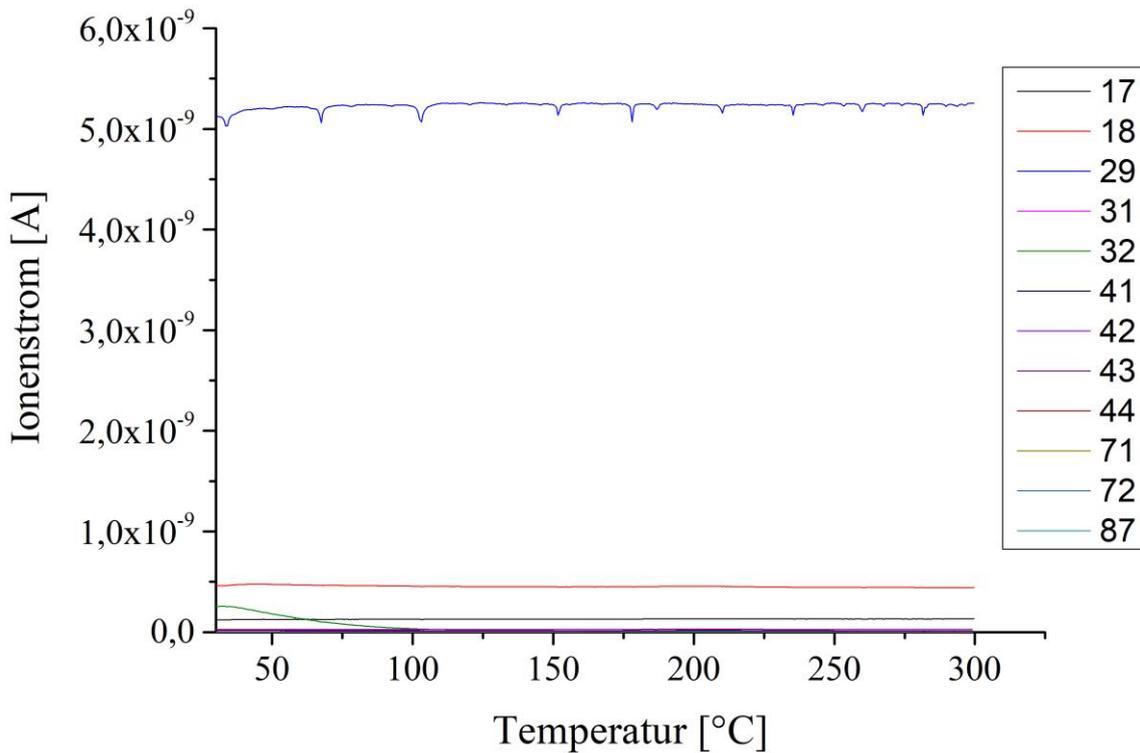


Abb. 94: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 40 Ma-% Füllstoffbeladung (Glaskügelchen). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

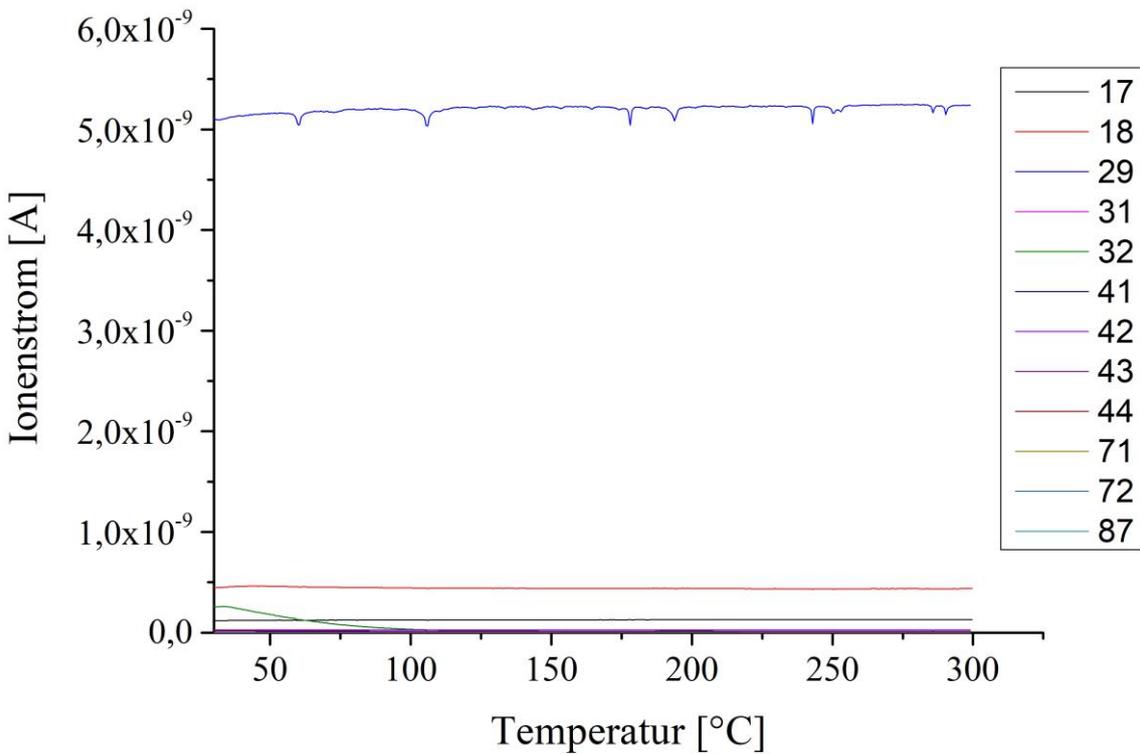


Abb. 95: Darstellung der MS-Messung an einer PSU-MMM mit 50 Ma-% Füllstoffbeladung (Glaskügelchen). Mit aufgeführt sind die untersuchten Massenzahlen. 17, 18 = Wasser; 29–32 = Methanol; 41–44 = THF; 71–87 = DMAc.

8 Literatur

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., *Broschüre Biogas*, Gülzow-Prüzen **2012**.
- [2] WTA Technologies, Gotha, <https://wta-tec.com/anwendungen/> **2021**.
- [3] Wolfgang Kempkens, *High-Tech-Membran liefert Trinkwasser nur durch Motor-Wärme*, <https://www.wiwo.de/technologie/green/entsalzung-high-tech-membran-liefert-trinkwasser-nur-durch-motor-waerme/13607982.html> **2016**.
- [4] P. Kölsch, M. Sziládi, M. Noack, J. Caro, L. Kotsis, I. Kotsis, I. Sieber, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72, 1167 – 1173.
- [5] A. F. Ismail, K. Chandra Khulbe, T. Matsuura, *Gas Separation Membranes*, Springer International Publishing, Cham **2015**.
- [6] *Membrane Technology in the Chemical Industry* (Eds: S. Pereira-Nunes, K.-V. Peinemann), Wiley-VCH; John Wiley [distributor], Weinheim, Chichester **2006**.
- [7] Y. Alqaheem, A. Alomair, M. Vinoba, A. Pérez, *International Journal of Polymer Science* **2017**, 2017, 1 – 19. DOI: 10.1155/2017/4250927.
- [8] A. F. Ismail, L. P. Yean, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 442 – 451.
- [9] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35 (5), 1633 – 1645. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- [10] G. S. Cerveira, C. P. Borges, F. d. A. Kronemberger, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 187, 830 – 838. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.008.
- [11] D. Bastani, N. Esmaili, M. Asadollahi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, 19 (2), 375 – 393. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.019.
- [12] T. T. Moore, W. J. Koros, *Journal of Molecular Structure* **2005**, 739 (1-3), 87 – 98. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.05.043.
- [13] M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghin, M. M. Montazer-Rahmati, A. F. Ismail, T. Matsuura, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39 (5), 817 – 861. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.01.003.
- [14] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez, M. S. Rana, *Separation and Purification Technology* **2017**, 188, 431 – 450. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.051.
- [15] C. Y. Chuah, K. Goh, Y. Yang, H. Gong, W. Li, H. E. Karahan, M. D. Guiver, R. Wang, T.-H. Bae, *Chemical reviews* **2018**, 118 (18), 8655 – 8769. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00091.
- [16] J. Dechnik, C. J. Sumby, C. Janiak, *Crystal Growth & Design* **2017**, 17 (8), 4467 – 4488. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00595.
- [17] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Journal of Membrane Science* **2008**, 314 (1-2), 123 – 133. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.01.031.
- [18] X. Li, L. Ma, H. Zhang, S. Wang, Z. Jiang, R. Guo, H. Wu, X. Cao, J. Yang, B. Wang, *Journal of Membrane Science* **2015**, 479, 1 – 10. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.014.
- [19] D. Roilo, P. N. Patil, R. S. Brusa, A. Miotello, S. Aghion, R. Ferragut, R. Checchetto, *Polymer* **2017**, 121, 17 – 25. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.06.010.
- [20] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*, 1st ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1992**.
- [21] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3rd ed., Chemische Technik/Verfahrenstechnik, Springer, Berlin, New York **2007**.

- [22] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, 2nd ed., J. Wiley, Chichester, New York **2004**.
- [23] E. Gabruś, J. Nastaj, P. Tabero, T. Aleksandrak, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 259, 232 – 242. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.108.
- [24] J.-G. Choi, D. D. Do, H. D. Do, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (19), 4005 – 4031. DOI: 10.1021/ie010195z.
- [25] M. H. V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Enschede **1998**.
- [26] S. Subramanian, J. C. Heydweiller, S. A. Stern, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1989**, 27, 1209 – 1220.
- [27] D. R. Paul, *Separation and Purification Methods* **1976**, 5 (1), 33 – 50. DOI: 10.1080/03602547608066047.
- [28] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, *Journal of Membrane Science* **1976**, 1, 177 – 220.
- [29] J. H. Petropoulos, *Journal of Polymer Science: Part A-2* **1970**, 8, 1797 – 1801.
- [30] G. R. Mauze, S. A. Stern, *Journal of Membrane Science* **1982**, 12, 51 – 64.
- [31] T. T. Moore, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104 (6), 4053 – 4059. DOI: 10.1002/app.25653.
- [32] D. R. Paul, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 82, 294 – 302.
- [33] P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (13), 3415 – 3422.
- [34] A. Fick, *Annalen der Physik* **1855**, 170 (1), 59 – 86.
- [35] *Polymeric Gas Separation Membranes* (Eds: Yuri Yampolskii).
- [36] J. Kruse, Freies Volumen in Membranpolymeren - Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie an ausgewählten Systemen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2007**.
- [37] S. Harms, Freies Volumen an Polymer-Dünnschichten, Polymer-Festkörper-Grenzflächen und Polymer-Nanokompositen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2011**.
- [38] M. H. Cohen, D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 31 (5), 1164 – 1169. DOI: 10.1063/1.1730566.
- [39] V. M. Shah, S. A. Stern, P. J. Ludovice, *Macromolecules* **1989**, 22, 4660 – 4662.
- [40] D. Jeschke, H. A. Stuart, *Zeitschrift für Naturforschung Teil A* **1960**, 16 (1), 37 – 50.
- [41] H. Fujita, A. Kishimoto, Matsumoto, Kinya, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 424 – 437.
- [42] S. A. Stern, *Journal of Membrane Science* **1994**, 94, 1 – 65.
- [43] C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fritsch, T. Strunskus, F. Faupel, *Macromolecules* **2002**, 35 (6), 2071 – 2077. DOI: 10.1021/ma011028d.
- [44] E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden, D. Feil, *Journal of Membrane Science* **1992**, 13 (247-257).
- [45] M. G. de Angelis, G. C. Sarti, *Membranes* **2020**, 10 (12). DOI: 10.3390/membranes10120400.
- [46] B. S. Turk, T. C. Merkel, A. Lopez-Ortiz, R. P. Gupta, J. W. Portzer, G. N. Krishnan, B. D. Freeman, G. K. Fleming, *Novel Technologies for Gaseous Contaminants Control: Final Report for the Base Program*, Morgantown, **2001**.
- [47] S. C. George, S. Thomas, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 985 – 1017.
- [48] T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1866**, 156, 399 – 439.
- [49] M.-B. Hägg, in *Encyclopedia of Membranes* (Eds: E. Drioli, L. Giorno), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2015**.

- [50] H. L. Frisch, *Polymer Journal* **1991**, 23 (5), 445 – 456.
- [51] J. G. Wijmans, R. W. Baker, *Journal of Membrane Science* **1995**, 107, 1 – 21.
- [52] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322 (8), 549 – 560.
- [53] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1906**, 324 (2), 371 – 381.
- [54] K. Toi, *Polymer Engineering and Science* **1980**, 20 (1), 30 – 35.
- [55] E. Sada, H. Kumazawa, P. Xu, H. Inoue, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 41, 2427 – 2436.
- [56] M. Ballhorn, Entwicklung von Polymermembranen für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **2000**.
- [57] T. Graham, *Quarterly Journal of Science* **1829**, 2, 88 – 89.
- [58] J. K. Mitchell, *Philadelphia Journal of Medical Sciences* **1831**, 36 (13), 101 – 118.
- [59] S. von Wróblewski, Ueber die Diffusion der Gase durch absorbierende Substanzen, *Habilitationsschrift*, Universität Strassburg **1876**.
- [60] S. A. Stern, H. L. Frisch, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1981**, 11, 523 – 550.
- [61] C. L. Aitken, W. J. Koros, D. R. Paul, *Macromolecules* **1992**, 25, 3424 – 3434.
- [62] B. D. Freeman, *Macromolecules* **1999**, 32 (2), 375 – 380. DOI: 10.1021/ma9814548.
- [63] J. S. Chiou, D. R. Paul, *Journal of Membrane Science* **1987**, 32, 195 – 205.
- [64] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, *Journal of Membrane Science* **1999**, 155, 67 – 78.
- [65] M. Minelli, S. Oradei, M. Fiorini, G. C. Sarti, in AIP Conference Proceedings, Author(s) **2018**.
- [66] S. S. M. Lock, K. K. Lau, A. M. Shariff, Y. F. Yeong, N. Jusoh, *IntechOpen* **2018**. DOI: 10.5772/intechopen.80957.
- [67] J. G. A. Bitter, *Desalination* **1984**, 51, 19 – 35.
- [68] M. D. Donohue, B. S. Minhas, S. Y. Lee, *Journal of Membrane Science* **1989**, 42, 197 – 214.
- [69] D. R. Lloyd, *Journal of Membrane Science* **1990**, 52, 239 – 261.
- [70] C. A. Smolders, J. J. van Aartsen, A. Steenbergen, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1971**, 243, 14 – 20.
- [71] J. E. Anderson, R. Ullman, *Journal of Applied Physics* **1973**, 44 (10), 4303 – 4311. DOI: 10.1063/1.1661955.
- [72] M. A. Frommer, R. M. Messalem, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1973**, 12 (4).
- [73] L. Broens, F. W. Altena, C. A. Smolders, *Desalination* **1980**, 32, 33 – 45.
- [74] J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, C. A. Smolders, *Journal of Membrane Science* **1983**, 14, 263 – 274.
- [75] A. J. Reuvers, C. A. Smolders, *Journal of Membrane Science* **1987**, 34, 67 – 86.
- [76] A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, C. A. Smolders, *Journal of Membrane Science* **1987**, 34, 45 – 65.
- [77] B. T. Swinyard, J. A. Barrie, *British Polymer Journal* **1988**, 20, 317 – 321.
- [78] R. E. Kesting, *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters* **1989**, 27, 187 – 190.
- [79] J. H. Han, C. D. Han, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1990**, 28, 711 – 741.
- [80] J. H. Han, C. D. Han, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1990**, 28, 743 – 761.

- [81] W. W. Y. Lau, M. D. Guiver, T. Matsuura, *Journal of Membrane Science* **1991**, *59*, 219 – 227.
- [82] I. Pinnau, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **1992**, *71*, 81 – 96.
- [83] S. A. McKelvey, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **1996**, *112*, 29 – 39.
- [84] A.F. Ismail, P.Y. Lai, *Separation and Purification Technology* **2003**, *33* (2), 127 – 143. DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00201-0.
- [85] S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8* (5), 390 – 397. DOI: 10.1002/adem.200600024.
- [86] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (7), 3798 – 3817. DOI: 10.1021/ie101928r.
- [87] G. R. Guillen, G. Z. Ramon, H. P. Kavehpour, R. B. Kaner, E. M.V. Hoek, *Journal of Membrane Science* **2013**, *431*, 212 – 220. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.031.
- [88] A. K. Hołda, I. F. J. Vankelecom, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (27), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.42130.
- [89] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikheh, N. Hilal, *Desalination* **2013**, *326*, 77 – 95. DOI: 10.1016/j.desal.2013.06.016.
- [90] S. M. Mousavi, A. Zadhoush, *Journal of Membrane Science* **2017**, *532*, 47 – 57. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.03.006.
- [91] G. J. Dahe, R. P. Singh, K. W. Dudeck, D. Yang, K. A. Berchtold, *Journal of Membrane Science* **2019**, *577*, 91 – 103. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.001.
- [92] R. J. Ray, W. B. Krantz, R. L. Sani, *Journal of Membrane Science* **1985**, *23*, 155 – 182.
- [93] A. J. Reuvers, Membrane Formation: diffusion induced demixing process in ternary polymeric systems, *Dissertation*, Universiteit Twente **1987**.
- [94] S. LOEB, S. SOURIRAJAN, in *Saline Water Conversion—II*, Vol. 38, Advances in Chemistry, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, D. C. **1963**.
- [95] A.F. Ismail, B.C. Ng, W.A.W. Abdul Rahman, *Separation and Purification Technology* **2003**, *33* (3), 255 – 272. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00009-1.
- [96] I. Pinnau, W. J. Koros, *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *43*, 1491 – 1502.
- [97] S. Kluge, M. Weiß, *Chemie Ingenieur Technik* **2021**, *93* (online verfügbar seit 11.10.2021).
- [98] K. Ghosal, B. D. Freeman, *Polymers for Advanced Technologies* **1994**, *5*, 673 – 697.
- [99] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, *47* (7), 2217 – 2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.
- [100] K. C. Khulbe, C. Y. Feng, T. Matsuura, *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [101] X. Feng, R. Y. M. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1048 – 1066.
- [102] P. Shao, R.Y.M. Huang, *Journal of Membrane Science* **2007**, *287* (2), 162 – 179. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.10.043.
- [103] A. Philipp, T. Müller, M. Lubnow, T. Bein, A. Jeron, A. Luchner, L. Rupperecht, M. Reng, J. Langgartner, C. E. Wrede, M. Zimmermann, D. Birnbaum, C. Schmid, G. A. J. Riegger, M. Pfeifer, *The European respiratory journal* **2009**, *33* (3), 551 – 558. DOI: 10.1183/09031936.00123608.
- [104] E. Jaekel, S. Kluge, S. Tröger-Müller, S. Filonenko **2021** (*Publikation in Arbeit*).
- [105] T. Gallego-Lizon, E. Edwards, G. Lobiundo, L. F. dos Santos, *Journal of Membrane Science* **2002**, *197*, 309 – 319.

- [106] B. Zornoza, B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2011**, *12* (15), 2781 – 2785. DOI: 10.1002/cphc.201100583.
- [107] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20* (4), 117 – 127.
- [108] E. Möllmann, Synthese von immobilisierten Übergangsmetall-Salen Komplexen, deren Charakterisierung und Einsatz in der enantioselektiven Epoxidierung von 1,2-Dihydronaphthalin, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **2002**.
- [109] K. Schumann, A. Brandt, B. Unger, F. Scheffler, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83* (12), 2237 – 2243. DOI: 10.1002/cite.201100151.
- [110] J. K. Das, N. Das, S. Bandyopadhyay, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (16), 4966. DOI: 10.1039/c3ta01095c.
- [111] J. Caro, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82* (6), 837 – 847. DOI: 10.1002/cite.201000017.
- [112] J. Kärger, D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites: and Other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York **1992**.
- [113] H. Tepper, Molecular Dynamics of Crystal Growth and Transport in Zeolites, *Dissertation*, Universiteit Twente **2001**.
- [114] D. Schuring, Diffusion in Zeolites Towards a Microscopic Understanding, *Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven **2002**.
- [115] O. Tröber, *Synthese, Modifizierung und Verarbeitung von porösen, anorganischen Silicaten für die Anwendung in Polymermembranen und fotochrom schaltenden Schichten*, Schriftenreihe Kompetenzen in Keramik, Vol. 16, Fraunhofer Verl., Stuttgart **2013**.
- [116] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Accounts of chemical research* **2010**, *43* (1), 58 – 67. DOI: 10.1021/ar900116g.
- [117] J. Yu, L.-H. Xie, J.-R. Li, Y. Ma, J. M. Seminario, P. B. Balbuena, *Chemical reviews* **2017**, *117* (14), 9674 – 9754. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00626.
- [118] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2006**, *103* (27), 10186 – 10191.
- [119] S. R. Venna, M. A. Carreon, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (1), 76 – 78. DOI: 10.1021/ja909263x.
- [120] X. Wu, M. Niknam Shahrak, B. Yuan, S. Deng, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *190*, 189 – 196. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.02.016.
- [121] A. Arami-Niya, G. Birkett, Z. Zhu, T. E. Rufford, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (40), 21389 – 21399. DOI: 10.1039/C7TA03755D.
- [122] B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *166*, 67 – 78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.012.
- [123] B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. Etxeberria Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chemical Society reviews* **2015**, *44* (8), 2421 – 2454. DOI: 10.1039/c4cs00437j.
- [124] J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, C. J. Sumby, *Angew. Chem.* **2017**, *129* (32), 9420 – 9439. DOI: 10.1002/ange.201701109.
- [125] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *Separation Science and Technology* **1980**, *15* (4), 1059 – 1068. DOI: 10.1080/01496398008076287.
- [126] A.F. Ismail, S. J. Shilton, I. R. Dunkin, S. L. Gallivan, *Journal of Membrane Science* **1997**, *126*, 133 – 137.

- [127] S. A. A. Mansoori, M. Pakizeh, A. Jomekian, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, *5* (4), 500 – 513. DOI: 10.1007/s11705-011-1108-x.
- [128] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *Journal of Membrane Science* **1981**, *8*, 233 – 246.
- [129] R. Mahajan, W. J. Koros, *Polymer Engineering and Science* **2002**, *42* (7), 1432 – 1441.
- [130] J. P. Boom, D. Bargeman, H. Strathmann, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994*, Vol. 84, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **1994**.
- [131] J. P. Boom, I. G. M. Pünt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C. A. Smolders, H. Strathmann, *Journal of Membrane Science* **1998**, *138*, 237 – 258.
- [132] E. Perez, C. Karunaweera, I. Musselman, K. Balkus, J. Ferraris, *Processes* **2016**, *4* (3), 32. DOI: 10.3390/pr4030032.
- [133] E. M. Mahdi, J.-C. Tan, *Journal of Membrane Science* **2016**, *498*, 276 – 290. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.066.
- [134] L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science* **1991**, *62*, 165 – 185.
- [135] L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science* **2008**, *320* (1-2), 390 – 400. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [136] J.-M. Duval, Adsorbent Filled Polymeric Membranes: Application to Pervaporation and Gas Separation, *Dissertation*, Universiteit Twente **1993**.
- [137] S. Sorribas, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, *Journal of Membrane Science* **2014**, *452*, 184 – 192. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.043.
- [138] N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, P. S. Goh, D. Rana, T. Matsuura, *RSC Adv* **2014**, *4* (63), 33292 – 33300. DOI: 10.1039/C4RA03593C.
- [139] H. B. Tanh Jeazet, S. Sorribas, J. M. Román-Marín, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (27), 4363 – 4367. DOI: 10.1002/ejic.201600190.
- [140] N. A. H. Md. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, R. S. Murali, T. Matsuura, *RSC Adv.* **2015**, *5* (38), 30206 – 30215. DOI: 10.1039/C5RA00567A.
- [141] X. Guo, H. Huang, Y. Ban, Q. Yang, Y. Xiao, Y. Li, W. Yang, C. Zhong, *Journal of Membrane Science* **2015**, *478*, 130 – 139. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.007.
- [142] E. Karatay, H. Kalıpçılar, L. Yılmaz, *Journal of Membrane Science* **2010**, *364* (1-2), 75 – 81. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.004.
- [143] F. W. Starr, J. F. Douglas, D. Meng, S. K. Kumar, *ACS nano* **2016**, *10* (12), 10960 – 10965. DOI: 10.1021/acsnano.6b05683.
- [144] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Springer US, Boston, MA, s.l. **1991**.
- [145] C. Ohrt, T. Koschine, S. Harms, F. Faupel, K. Rätzke, W. Egger, L. Ravelli, L. Willner, G. J. Schneider, *Soft Materials* **2014**, *12* (sup1), S135-S141. DOI: 10.1080/1539445X.2014.957835.
- [146] C. Ohrt, Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [147] H. Zhang, D.-D. Sun, Y. Peng, J.-H. Huang, M.-B. Luo, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2019**, *21* (41), 23209 – 23216. DOI: 10.1039/c9cp04195h.
- [148] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Schepers, M. Böhning, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 293 – 327.
- [149] R. Mahajan, W. J. Koros, *Polymer Engineering and Science* **2002**, *42* (7), 1420 – 1431.
- [150] S. Husain, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **2007**, *288* (1-2), 195 – 207. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.11.016.

- [151] K. Gleichmann, *persönliche Mitteilung, telefonisch* **2019**.
- [152] I. Kiesow, Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen aus seitlich von einer Polymermatrix eingefassten Zeolithpartikeln, *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz **2012**.
- [153] S. Kulprathipanja, R. W. Neuzil, N. N. Li, *4,740,219*.
- [154] A. Rojey, A. Deschamps, A. Grehier, E. Robert, *4,925,459*.
- [155] M. G. Sürer, N. Bac, L. Yilmaz, *Journal of Membrane Science* **1994**, *91*, 77 – 86.
- [156] M. Moaddeb, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **1997**, *125*, 143 – 163.
- [157] R. Mahajan, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (8), 2692 – 2696.
DOI: 10.1021/ie990799r.
- [158] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill, *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *296* (5567), 519 – 522. DOI: 10.1126/science.1069580.
- [159] Z. He, I. Pinnau, A. Morisato, *Desalination* **2002**, *146*, 11 – 15.
- [160] H. Wang, B. A. Holmberg, Y. Yan, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (12), 3640 – 3643.
DOI: 10.1039/B207394C.
- [161] Chung, Tai-Shung, S. S. Chan, R. Wang, Z. Lu, C. He, *Journal of Membrane Science* **2003**, *211*, 91 – 99.
- [162] M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. Dai, F. Bilodeau, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho, J. Won, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 4193 – 4204.
- [163] S. S. Kulkarni, D. J. Hasse, D. R. Corbin, A. N. Patel, *US* **6,508,860 B1**.
- [164] T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin, A. J. Hill, *Macromolecules* **2003**, *36* (22), 8406 – 8414. DOI: 10.1021/ma034975q.
- [165] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, *Journal of Membrane Science* **2003**, *211*, 311 – 334.
- [166] M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, C. Pagliero, *Journal of Membrane Science* **2004**, *243* (1-2), 19 – 28. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.05.008.
- [167] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (4), 483 – 507. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008.
- [168] Y. Li, T.-S. Chung, S. Kulprathipanja, *AIChE J.* **2007**, *53* (3), 610 – 616.
DOI: 10.1002/aic.11109.
- [169] A. L. Khan, A. Cano-Odena, B. Gutiérrez, C. Minguillón, I. F.J. Vankelecom, *Journal of Membrane Science* **2010**, *350* (1-2), 340 – 346. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.01.009.
- [170] M.U.M. Junaidi, C. P. Leo, S.N.M. Kamal, A. L. Ahmad, T. L. Chew, *Fuel Processing Technology* **2013**, *112*, 1 – 6. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.02.014.
- [171] H. Rabiee, S. Meshkat Alsadat, M. Soltanieh, S. A. Mousavi, A. Ghadimi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *27*, 223 – 239.
DOI: 10.1016/j.jiec.2014.12.039.
- [172] M. Ahmadi, E. Taş, A. Kılıç, V. Kumbaracı, N. Talınlı, M. G. Ahunbay, Ş. B. Tantekin-Ersolmaz, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9* (41), 35936 – 35946.
DOI: 10.1021/acsami.7b13054.
- [173] M. van Essen, E. Montrée, M. Houben, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *Membranes* **2020**, *10* (7). DOI: 10.3390/membranes10070155.
- [174] M. van Essen, L. Akker, R. Thür, M. Houben, I. F. J. Vankelecom, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8* (5), 2001478. DOI: 10.1002/admi.202001478.
- [175] M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, B. D. Freeman, *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7809 – 7843. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01718.
- [176] M. Jia, K.-V. Peinemann, R.-D. Behling, *Journal of Membrane Science* **1991**, *57*, 289 – 296.

- [177] C. M. Zimmermann, A. Singh, W. J. Koros, *Journal of Membrane Science* **1997**, *137*, 145 – 154.
- [178] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 415 – 434.
- [179] A. J. Erb, D. R. Paul, *Journal of Membrane Science* **1981**, *8*, 11 – 22.
- [180] E. Sada, H. Kumazawa, P. Xu, S.-T. Wang, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1990**, *28*, 113 – 125.
- [181] L. D. Biondo, J. Duarte, M. Zeni, M. Godinho, *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* **2018**, *90* (2), 1855 – 1864. DOI: 10.1590/0001-3765201820170221.
- [182] N. Jusoh, L. K. Keong, A. Mohd Shariff, *AMR* **2014**, *917*, 307 – 316.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.917.307.
- [183] H.-W. Rösler, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77* (5), 487 – 503.
DOI: 10.1002/cite.200500031.
- [184] R. T. CHERN, W. J. KOROS, H. B. HOPFENBERG, V. T. STANNETT, in *Materials Science of Synthetic Membranes*, Vol. 269, ACS Symposium Series (Eds: D. R. Lloyd), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Washington, D.C. **1985**.
- [185] S.-G. Li, G. H. Koops, M. H. V. Mulder, T. van den Boomgard, C. A. Smolders, *Journal of Membrane Science* **1994**, *94*, 329 – 340.
- [186] Brian D. Reid, F. Alberto Ruiz-Trevino, Inga H. Musselman, *, Kenneth J. Balkus, Jr., and, and John P. Ferraris, *Chem Mater.* **2001**, *13*, 2366 – 2373.
- [187] H. Julian, I. G. Wenten, *IOSR Journal of Engineering* **2012**, *2*, 484 – 495.
- [188] R. Schröder, *Technisches Datenblatt: Polysulfon* **2018**.
- [189] C. Baerlocher, *Database of Zeolite Structures: Framework Type CHA*, <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> **2017**.
- [190] J. Zhang, Y. Tan, W.-J. Song, *Mikrochimica acta* **2020**, *187* (4), 234.
DOI: 10.1007/s00604-020-4173-3.
- [191] T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, C. Chmelik, J. Caro, W. Janke, S. Hannongbua, *Chemical Physics Letters* **2016**, *648*, 178 – 181. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.01.060.
- [192] H. H. Funke, B. Tokay, R. Zhou, E. W. Ping, Y. Zhang, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Journal of Membrane Science* **2012**, *409-410*, 212 – 221.
DOI: 10.1016/j.memsci.2012.03.058.
- [193] H. H. Funke, M. Z. Chen, A. N. Prakash, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Journal of Membrane Science* **2014**, *456*, 185 – 191. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.01.032.
- [194] L. Bai, N. Chang, M. Li, Y. Wang, G. Nan, Y. Zhang, D. Hu, G. Zeng, W. Wei, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *241*, 392 – 399.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.12.019.
- [195] R. Zhou, E. W. Ping, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Journal of Membrane Science* **2013**, *444*, 384 – 393. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.05.048.
- [196] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, *CrystEngComm* **2013**, *15* (9), 1794.
DOI: 10.1039/c2ce26847g.
- [197] M. Amirilargani, B. Sadatnia, *Journal of Membrane Science* **2014**, *469*, 1 – 10.
DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.034.
- [198] O. Klepel, M. Erlitz, A. Garsuch, K. Scholz, M. Suckow, M. Taubert, S. Utgenannt, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 163 – 167.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.047.
- [199] G. Liu, P. Tian, Q. Xia, Z. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, *21* (4), 431 – 434. DOI: 10.1016/S1003-9953(11)60387-3.

- [200] I. Trümpler, Sorptions- und Transportverhalten aromatischer Amine im Boden-Wasser-System einer Gaswerksaltlast: Batch- und Säulenversuche, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2001**.
- [201] U. Böhme, C. Paula, V. R. Reddy Marthala, J. Caro, M. Hartmann, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85 (11), 1707 – 1713. DOI: 10.1002/cite.201300078.
- [202] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* **2012**, 179 (1), 27 – 34. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.07.038.
- [203] G. Liu, P. Tian, J. Li, D. Zhang, F. Zhou, Z. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111 (1-3), 143 – 149. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.07.023.
- [204] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, 47 (7), 2071 – 2073. DOI: 10.1039/c0cc05002d.
- [205] J. B. James, Y. S. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (26), 14015 – 14026. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01208.
- [206] J. B. James, Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* **2017**, 532, 9 – 19. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.02.017.
- [207] E. W. Ping, R. Zhou, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Journal of Membrane Science* **2012**, 415-416, 770 – 775. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.05.068.
- [208] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, *AIChE J.* **2004**, 50 (2), 311 – 321.
- [209] M. Weiß, S. Kluge (*Publikation in Arbeit*).
- [210] M.U.M. Junaidi, C. P. Leo, A. L. Ahmad, N. A. Ahmad, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, 206, 23 – 33. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.013.
- [211] M.U.M. Junaidi, C. P. Khoo, C. P. Leo, A. L. Ahmad, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 192, 52 – 59. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.10.006.
- [212] M. Pakizeh, S. Hokmabadi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (1). DOI: 10.1002/app.44329.
- [213] N.N.R. Ahmad, C. P. Leo, A. W. Mohammad, A. L. Ahmad, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 244, 21 – 30. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.10.001.
- [214] A. Thijs, G. Peeters, E. F. Vansant, I. Verhaert, P. de Bièvre, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79 (12), 2821. DOI: 10.1039/F19837902821.
- [215] J. Gregory, S. Barany, *Advances in colloid and interface science* **2011**, 169 (1), 1 – 12. DOI: 10.1016/j.cis.2011.06.004.
- [216] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [217] A. Indrakanti, R. L. Jones, S. K. Kumar, *Macromolecules* **2004**, 37, 9 – 12.
- [218] J. Moll, S. K. Kumar, *Macromolecules* **2012**, 45 (2), 1131 – 1135. DOI: 10.1021/ma202218x.
- [219] G. J. van Amerongen, *Kautschuk und Gummi* **1954**, 7 (6), 132 – 136.
- [220] D. R. Paul, *Journal of Polymer Science: Part A-2* **1969**, 7, 1811 – 1818.
- [221] D. R. Kemp, D. R. Paul, *J. Polymer Sci.: Symposium* **1973**, 41, 79 – 93.
- [222] D. R. Kemp, D. R. Paul, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1974**, 12, 485 – 500.
- [223] A. Tanioka, A. Oobayashi, Y. Kageyama, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, 20, 2197 – 2208.
- [224] Y. LI, T. CHUNG, C. CAO, S. KULPRATHIPANJA, *Journal of Membrane Science* **2005**, 260 (1-2), 45 – 55. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.019.
- [225] R. C. Dutta, S. K. Bhatia, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10 (6), 5992 – 6005.

- [226] A. M. Shishatskii, Y. P. Yampol'skii, K.-V. Peinemann, *Journal of Membrane Science* **1996**, *112*, 275 – 285.
- [227] H. J. Butt, H. Duran, W. Egger, F. Faupel, V. Harmandaris, S. Harms, K. Johnston, K. Kremer, F. Y. Lin, L. Lue, C. Ohrt, K. Raetzke, L. Ravelli, W. Steffen, S. D. B. Vianna, *Macromolecules* **2014**, *47* (23), 8459 – 8465. DOI: 10.1021/ma501747j.
- [228] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, L. S. Schadler, *Nature materials* **2005**, *4* (9), 693 – 698. DOI: 10.1038/nmat1447.
- [229] H. A. Daynes, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1920**, *97* (685), 286 – 307.
- [230] JCGM-WG1, *Guide to the expression of uncertainty in measurement: GUM* **2020**.
- [231] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309 – 319.
- [232] H. Marsh, W. F. K. Wynne-Jones, *Carbon* **1964**, *1*, 296-279.
- [233] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603 – 619.
- [234] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373 – 380.

Danksagung

Ich danke besonders Herrn Prof. Dr. Alexander Böker für die Möglichkeit, meine Dissertation in Kooperation mit der Universität Potsdam und dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP durchgeführt haben zu können. In gleichem Maße bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Olaf Klepel von der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg für die Funktion als Zweitbetreuer und -gutachter. Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht von der Universität Duisburg-Essen danke ich herzlich für die Übernahme des Drittgutachtens als externer Gutachter.

Ich danke den Kollegen meiner Arbeitsgruppe, Dr.-Ing. Murat Tutuş, Dr. Michael Weiß und Dr. Steffen Tröger-Müller, dafür, dass sie stets ein offenes Ohr hatten und mich durch Höhen und Tiefen der Promotion begleitet haben. Auch die fachlichen Diskussionen über Membranen mit Euch waren unbezahlbar. Tanja Heger danke ich vielmals für das Korrekturlesen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Ahmed-Sinan Akbal, Marie Krepel und Tillmann Kose für die Zuarbeit im Labor. Frau Kathrin Geßner und Herrn Dr. Kay Hettrich danke ich für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei der Analytik, die nicht speziell auf Membranen ausgelegt war. Allen Mitarbeitenden des Fraunhofer IAP und der Universität Potsdam danke ich für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima.

Dr. Svitlana Filonenko vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie danke ich vielmals für die schnelle Hilfe bei einer Messung zur Stickstoffadsorption.

Mein Dank gilt des Weiteren Dr.-Ing. Hannes Richter vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS für die Bereitstellung von SAPO-34-Proben. Dr. Thomas Schiestel vom Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB danke ich für die Ermittlung der Partikelgrößen der SAPO-34-Proben.

Dr. Kristin Gleichmann von der Chemiewerk Bad Köstritz GmbH danke ich sehr für das aufschlussreiche Gespräch über die (Un-) Möglichkeit, Wasser aus Zeolithen zu verdrängen, und für die Bereitstellung von Zeolith-Proben.

Claus Gietmann (Evonik Resource Efficiency GmbH) danke ich für die Bereitstellung der Silane zur Oberflächenmodifizierung.

Frau Julia Sablotny (ehemals MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG) danke ich vielmals für die Bereitstellung der funktionalisierten Kieselgele NUCLEOSIL.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden für ihre stetige Unterstützung. Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau für ihre vielen Entbehrungen und das Mut machen während meiner Doktorandenzeit. Eine große Motivation brachte auch die Geburt unseres Sohnes.

Erklärung zur Dissertation

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen November 2017 und August 2021 unter der Betreuung von Prof. Dr. Alexander Böker am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Mitteln und der angeführten Literatur angefertigt wurde. Aus den Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommene Passagen sind als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht.

Steven Kluge

Potsdam, 2021

SCHUL- UND BERUFSAUSBILDUNG

seit 01.2022	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP
11.2017 – 12.2021	Universität Potsdam/Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP, Doktorarbeit: Integration anorganischer Füllstoffe in Polysulfonmembranen und Auswirkungen auf die Gastransporteigenschaften, Prädikat: magna cum laude
04.2016 – 10.2017	BTU Cottbus-Senftenberg, Studiengang: Angewandte Chemie Abschluss: Master of Science, Note: 2,0
05.2016 – 06.2016	Forschungspraktikum, Thema: Böhm-Titration an Aktivkohlekatalysatoren, Note: 2,3
09.2012 – 03.2016	BTU Cottbus-Senftenberg, Studiengang: Chemie Abschluss: Bachelor of Science, Note: 2,2
01.2011 – 09.2012	Freiwilliger Wehrdienstleistender bei der Bundeswehr (FWDL) Tätigkeit: Kraftfahrer
08.2007 – 06.2010	Karl-Liebknecht-Gymnasium Frankfurt an der Oder Abschluss: Abitur, Note: 2,8

Wissenschaftlicher Werdegang

Publikationen

Steven Kluge, Michael Weiß. „Herstellung und Charakterisierung von Polysulfon-Membranen für die Gastrennung“. Chemie Ingenieur Technik, 93, online verfügbar seit 11.10.2021.

Posterpräsentationen

Steven Kluge. „Mixed-Matrix-Membranen für die Gastrennung“. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik 2019.

Steven Kluge. „Membranen und Membranmorphologien für die Gastrennung und Pervaporation“. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Hochdruckverfahrenstechnik und Membrantechnik 2020.

Gastvortrag

Steven Kluge. „Membranes! Magic and Science for Separation“. Gastvortrag am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie auf Einladung von Frau Dr. S. Filonenko am 20.04.2021.

Forschungsanträge

Effizienzsteigerung und Emissionsminimierung von Biogasanlagen bei gleichzeitiger Reduktion der Anlagenkomplexität durch innovative Gastrennverfahren – Bio4Value (b4v). Verbundantrag zum BMEL-Förderaufruf „Optimierung der Biomethanherzeugung“. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., eingereicht 2021.

Weiterbildungen

Projektmanagement – Grundlagen (Career Service der Universität Potsdam), 2019.

Projektabwicklung (RegionalHUB – BB der Fraunhofer-Gesellschaft), 2019/2020.

BWL für Nichtökonom*innen (Career Service der Universität Potsdam), 2020.

Grand Proposal Writing (Career Service der Universität Potsdam), 2021.

Führen in Projekten, auch ohne Vorgesetztenfunktion I + II (Fraunhofer-Gesellschaft), 2021