

# **Experimentelle und theoretische Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung in Mikrokontakoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
M. Sc. Kay Marcel Dyrda  
aus Bingen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 02.10.2023

Erstgutachter/-in: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Zweitgutachter/-in: Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer



# Abstract

The gas/liquid phase separation in anodic and cathodic circuits of a miniaturized Direct-Methanol-Fuel-Cell ( $\mu$ DMFC) has a significant role in portable and transient operation of fuel cell power generation systems. This is especially true if a  $\mu$ DMFC combined with a recycling and recovery system for methanol is used for the energy supply of mobile devices, i.e. smartphones, tablets and laptops. Based on the high chemical energy density of methanol ( $4.42 \text{ kWh/dm}^3$ ) the boundaries of conventional chemical energy storages, i.e. lithium – ion – batteries might be surpassed in regards of energy capacity and volumetric energy density.

The main benefit of this system is based on the cold combustion (electrochemical oxidation) of methanol which finally leads to the gain of electrical energy. A two-phase flow on the anodic side ( $\text{CO}_2 + \text{water-methanol mixture}$ ) and cathodic side (air + water) is created. Whereas conventionally run DMFC systems achieve phase separation of the effluent by using a gravity separator, new technologies need to be applied for portable systems. Using a microcontactor from the field of membrane technology, the challenge of gravity-independent separation of a two phase flow in its components of gas and liquid can be overcome. The downstream integration of a membrane or microsieve based microcontactor enables an efficient means of separating in flat and compact design.

As to guarantee a safe and stable application of the microcontactor in a portable  $\mu$ DMFC, this doctoral thesis dealt with a systematic examination of the separation process in respect to mass transport with and without two-phase flow. By theoretical analysis and experimental investigation it could be shown that the gas/liquid phase separation could be achieved only by combination of (1) necessary pressure gradients and (2) capillary forces in the separation layer. Here special interest was put in the development and characterisation of the separation layer in the microcontactor.

The polymer based membranes studied as one option for performing the separation are especially well suited for the separation process in a microcontactor based on their wetting properties (i.e. hydrophobic). The metallic microsieve investigated as the second option however had to be modified for an efficient gas/liquid separation. For this purpose, different coating processes in gas phase as well as in liquid phase have been

applied and optimized. A special interest was put onto the thin-film technology in combination with special coating materials i.e., amorphous and doped carbon layers (a-C:H:Si:O). In conclusion, the modification of metallic micro sieves for the use in alternative separation layers could be achieved.

Furthermore, the loss of pressure, separation performance, independence of orientation, loss of fluid and activity of the membrane surface in regard to different inlet temperatures and methanol concentrations was examined. These experiments were conducted to gain insight into the separation process using a transient mode of operation for the  $\mu$ DMFC. The following modelling of the gas/liquid phase separation in the microcontactor by applying mathematically and numerically solvable models should enable a solid foundation for further investigation of these systems.

Finally, based on the experimental and simulated results a design proposal for the integration of a portable  $\mu$ DMFC in contact with a microcontactor for safe and efficient operation could be achieved.

# Zusammenfassung

Die gas/flüssig-Phasentrennung im Anoden- und Kathodenkreislauf einer miniaturisierten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.  $\mu$ Direct-Methanol-Fuel-Cell, kurz  $\mu$ DMFC) spielt eine signifikante Rolle beim portablen und instationären Betrieb dieser zukunftsweisenden Technologie zur Stromerzeugung. Dies gilt insbesondere, wenn die  $\mu$ DMFC zur Versorgung von mobilen Endgeräten wie z. B. Smartphones, Tablets und Laptops zum Einsatz kommt und auf einem „Lab-on-a-Chip“-Design mit einem Recycling- und Rückgewinnungssystem für den ungenutzten Brennstoff (Methanol) basiert. Durch die hohe chemische Energiedichte von Methanol ( $4,42 \text{ kWh/dm}^3$ ) können durch die Verwendung einer  $\mu$ DMFC die Grenzen konventioneller Energiespeicher wie die wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie bezüglich Energiekapazität und volumetrischer Energiedichte möglicherweise überwunden werden.

In der  $\mu$ DMFC liefert die kalte Verbrennung (elektrochemische Oxidation) des Brennstoffs Methanol die erforderliche elektrische Energie zur Versorgung mobiler Endgeräte. Dabei bildet sich eine Zweiphasenströmung auf der Anodenseite ( $\text{CO}_2 + \text{Wasser-Methanol-Gemisch}$ ) und Kathodenseite (Luft + Wasser). Während in konventionell betriebenen DMFC-Systemen eine Separation der Zweiphasenströmung mittels eines Schwerkraftabscheiders (Behälter) realisiert werden kann, müssen für portable Systeme neue Technologien für die gas/flüssig-Phasentrennung entwickelt werden. Der Mikrokontaktors aus dem Bereich der Membrantechnologie bietet für die zuvor skizzierte Problemstellung eine ideale Lösung, um die Zweiphasenströmung in ihre Grundbestandteile Gas und Flüssigkeit aufzutrennen. Durch die nachgelagerte Integration eines membran- bzw. mikrosiebasierten<sup>1</sup> Mikrokontaktors im Downstream der  $\mu$ DMFC ist eine effiziente Separation in flacher und kompakter Bauweise möglich.

Um den sicheren und robusten Einsatz der Mikrokontaktortechnologie in einer portablen  $\mu$ DMFC in Zukunft zu gewährleisten, wurde in dieser Promotionsarbeit zunächst eine systematische Untersuchung des Trennprozesses hinsichtlich des

---

<sup>1</sup> dünne Folie mit definierten Öffnungen zum Stoffdurchtritt, die im Durchmesserbereich von  $1 \mu\text{m}$  oder darunterliegen.

Stofftransports mit und ohne Zweiphasenströmung durchgeführt. Hierbei zeigte sich bei der theoretischen Betrachtung und den experimentellen Untersuchungen, dass die gas/flüssig-Phasentrennung nur durch eine erfolgreiche Kombination aus (1) Druckgradienten als treibende Kraft und (2) Kapillarkräften in den Poren der Trennschicht erzielt werden kann. Speziell für die experimentellen Untersuchungen sind geeignete Trennschichten für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor ermittelt bzw. entwickelt, modifiziert und charakterisiert worden.

Die polymerbasierten Membranen (1. Trennschichtvariante) sind aufgrund ihrer materialbedingten Benetzungseigenschaften (z. B. hydrophob) von Natur aus sehr gut geeignet für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor. Das metallische Mikrosieb (2. Trennschichtvariante) hingegen muss für eine effiziente gas/flüssig-Phasentrennung modifiziert werden. Insbesondere für die Modifizierung sind verschiedene Beschichtungsprozesse sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase angewendet und optimiert worden. Hierbei stand die Dünnschichttechnologie in Verbindung mit Beschichtungsmaterialien wie z. B. amorphen und dotierten Kohlenstoffschichten (a-C:H:Si:O) im Fokus. Im Zuge dieser Arbeiten konnten die metallischen Mikrosiebe erfolgreich für die gas/flüssig-Phasentrennung modifiziert werden, sodass diese als alternative Trennschichten nutzbar sind.

Anschließend wurden der Druckverlust, der Abtrenngrad, die Orientierungsunabhängigkeit, der Flüssigkeitsverlust und die aktive Membranfläche bei verschiedenen Zulauftemperaturen und Methanolkonzentrationen in verschiedenen Mikrokontaktorsystemen untersucht. Dabei stand ein verbesserter Einblick in den Abscheidevorgang bei transienter Arbeitsweise der  $\mu$ DMFC im Zentrum dieser Arbeiten, mit dem Ziel, eine sichere und robuste Abtrenneffizienz zu gewährleisten. Die nachgelagerte Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung im Mikrokontaktor mittels mathematischer und numerisch lösbarer Modelle lieferte eine gute Simulations- und Auslegungsgrundlage zur Beschreibung der gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor.

Auf Basis der experimentellen und theoretischen Untersuchungsergebnisse konnte abschließend ein Designvorschlag für die Integration in einer portablen  $\mu$ DMFC erarbeitet werden, der einen sicheren und robusten Betrieb der  $\mu$ DMFC in Verbindung mit dem Mikrokontaktor gewährleistet.

# Vorwort

Die vorliegende Promotionsarbeit „Experimentelle und theoretische Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung in Mikrokontakoren“ entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mikroverfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie. Im Rahmen dieser Tätigkeit konnte ich viele neue Erkenntnisse im Bereich der Mikroverfahrenstechnik sammeln und meine wissenschaftliche Arbeitsweise als Ingenieur weiter profilieren. Für diese großartige Möglichkeit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer, beim Karlsruher Institut für Technologie und bei der Helmholtz-Gemeinschaft bedanken, die mir die Möglichkeiten und die Mittel gaben, die hierfür erforderlichen Arbeiten durchzuführen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Dr. Katja Haas-Santo bedanken, die mir als wissenschaftliche Ansprechpartnerin zur Seite stand und mich bei allen Belangen während der Promotionszeit unterstützt hat. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl. Chem. Manfred Kraut bedanken, der mich sowohl fachlich als auch persönlich bei verschiedenen Fragestellungen unterstützt hat. Besonders möchte ich ihm für seine Unterstützung durch seine hilfreichen, wertschöpfenden und kritischen Anregungen sowie Ratschläge danken, die meine wissenschaftliche Arbeitsweise verbesserten.

Zusätzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Kollegen\*innen und Doktoranden\*innen vom Institut für Mikroverfahrenstechnik bedanken, die mich durch ihre fachlichen und persönlichen Kompetenzen in allen Belangen unterstützt haben und somit zur Vollendung dieser Promotionsarbeit beitrugen. Weiterhin möchte ich allen Studenten und Hilfwissenschaftlern danken, die direkt bzw. indirekt zu den Ergebnissen dieser Promotionsarbeit beitrugen.

Einen sehr großen Dank möchte ich an meine Familie und insbesondere an meine Eltern Alicja und Marek Dyrda richten, ohne die ein Studium und eine Promotion nicht möglich gewesen wären. Ferner möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, auf die ich bei Alltagsfragen zählen konnte.

Abschließend gilt ein großer Dank meiner Frau Sarah Straube-Dyrda, die mir während der Promotionszeit und bei der Erstellung der Promotionsarbeit immer zur Seite stand und mir in jeder Lebenslage Rückhalt gab.

# List der Veröffentlichungen

Bestimmte Ergebnisse aus der vorliegenden Promotionsarbeit wurden bereits in begutachteten Fachzeitschriften veröffentlicht sowie auf nationalen und internationalen Fachkonferenzen vorgetragen.

## Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- [1] K.M. Dyrda, F. Grinschek, G. Rabsch, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Development of a microsieve based micro contactor for gas/liquid phase separation. Separation and Purification Technology 2019, 220, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.016>.
- [2] K.M. Dyrda, V. Wilke, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Experimental Investigation of the Gas/Liquid Phase Separation Using a Membrane-Based Micro Contactor. ChemEngineering 2018, 2, 55, 594 doi:10.3390/chemengineering2040055.

## Vorträge auf Fachkonferenzen

- [1] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Development of a microsieve based micro contactor for gas / liquid phase separation, 15th International Conference on Micro Reaction Technology, 21st– 24th October 2018, Karlsruhe, Germany.
- [2] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Development of a microsieve based micro contactor for gas / liquid phase separation, 15th International Conference on Inorganic Membranes, 18th– 22nd June 2018, Dresden, Germany.
- [3] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Development of a microsieve based micro contactor for gas / liquid phase separation, 10th World Congress of Chemical Engineering, 01st – 05th October 2017, Barcelona, Spain.
- [4] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Development of a microsieve based micro contactor for gas / liquid phase separation for a compact  $\mu$ DMFC

module, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik, 09th March 2017, Frankfurt am Main, Germany.

- [5] V. Lukassek, S. Gorelkov, K.M. Dyrda, V. Rose, S. Burgmann, K. Haas-Santo, J. Wartmann, R. Dittmeyer, U. Giese, A. Heinzel: Entwicklung eines kompakten  $\mu$ DMFC-Moduls mit integrierter Stofftrennung, Workshop der AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT), 21st June 2016, Duisburg, Germany.
- [6] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Investigation of the gas/liquid phase separation in a non-stationary system like portable  $\mu$ DMFC system using a micro contactor (Vortrag), University of Twente, 02nd June 2016, Enschede, Netherlands.
- [7] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Influence of hydrophobic / hydrophilic surfaces on gas / liquid phase separation, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Agglomeration- und Schüttguttechnik, Mehrphasenströmung und Computational Fluid Dynamics, 29th February – 2nd March 2016, Bingen am Rhein, Germany.
- [8] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Influence of hydrophobic / hydrophilic surfaces on gas / liquid phase separation (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik, 14th September 2015, Frankfurt am Main, Germany.
- [9] K.M. Dyrda, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer: Influence of hydrophobic / hydrophilic surfaces on gas / liquid phase separation, Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 08th-11th September 2015, Bamberg, Germany.

**Die Verwendung der Inhalte aus den Veröffentlichungen in den Fachzeitschriften [1] und [2] erfolgen mit freundlicher Genehmigung von MDPI, Basel, Switzerland und Elsevier B.V., Amsterdam**

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract .....</b>	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>III</b>
<b>Vorwort.....</b>	<b>V</b>
<b>List der Veröffentlichungen.....</b>	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>1 Motivation.....</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung .....	1
1.2 Stand der Wissenschaft .....	5
1.2.1 Membranbasierte Mikrokontakte.....	6
1.2.2 Mikrosieb-basierte Mikrokontakte.....	10
1.2.3 Zusammenfassung.....	14
1.3 Ziel der Arbeit .....	14
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>17</b>
2.1 Vorüberlegungen.....	17
2.2 Zweiphasenströmungen .....	18
2.2.1 Strömungsformen .....	18
2.2.2 Druckverlust.....	20
2.3 Grenzflächenphänomene.....	21
2.3.1 Grenzflächen .....	21
2.3.2 Benetzung.....	27
2.3.3 Kapillarkräfte .....	30
2.4 Stofftransportmechanismen .....	38
2.4.1 Vorüberlegungen.....	38
2.4.2 Diffusion .....	40
2.4.3 Konvektion.....	47
2.4.4 Erweitertes-Fick-Modell .....	55
2.4.5 Dusty-Gas-Modell.....	59
2.4.6 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht .....	60
2.5 Bewertung der Trenneffizienz .....	65
2.5.1 Permeabilität und Permeanz.....	65
2.5.2 Aktive Trennfläche.....	66
2.5.3 Abtrenngrad eines Mikrokontakts .....	67

2.5.4	Stoffmengenbilanz eines Mikrokontakts	68
<b>3</b>	<b>Allgemeine Materialien und Methoden</b>	<b>73</b>
3.1	Trennschichten	73
3.1.1	Membranen	74
3.1.2	Mikrosiebe	75
3.2	Versuchskemikalien	79
3.3	Laborbedingungen	79
3.4	Mess- und Analysegeräte	80
<b>4</b>	<b>Mikrosiebfunktionalisierung und Beschichtungscharakterisierung</b>	<b>81</b>
4.1	Beschichtungsmethoden und -materialien	81
4.1.1	Beschichtungsmethoden	81
4.1.2	Beschichtungsmaterialien	84
4.2	Versuchsanlage zur Mikrosiebfunktionalisierung	87
4.2.1	Anlagenaufbau	87
4.2.2	Versuchsbetrieb	88
4.2.3	Beschichtungsvorgang	89
4.3	Beschichtungscharakterisierung	92
4.3.1	Schichtdickenbestimmung und Verifikation	92
4.3.2	Kontaktwinkel und spezifische Oberflächenenergie	94
4.3.3	Wassereintrittsdruckmessung	96
4.4	Ergebnisse und Diskussion	97
4.4.1	Kontaktwinkel, Wachstumsrate und Oberflächenenergie	97
4.4.2	Stoffsystemeignung	98
4.4.3	Homogenität und Konformität	100
4.4.4	Passivierung	103
4.4.5	Wassereintrittsdruck	105
4.5	Zusammenfassung	108
<b>5</b>	<b>Mikrokontakt- und Trennschichtcharakterisierung</b>	<b>110</b>
5.1	Mikrokontakts	110
5.1.1	Membrancharakterisierung	110
5.1.2	Strömungscharakterisierung	112
5.1.3	Modulcharakterisierung	113
5.1.4	Mikrokontaktübersicht	116
5.2	Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung	117
5.2.1	Versuchsaufbau	117

5.2.2	Inlineanalytik.....	119
5.2.3	Mikrokontaktor-Systemvarianten .....	120
5.3	Charakterisierungsmethoden.....	121
5.3.1	Stofftransportuntersuchung .....	121
5.3.2	Druckverlustbestimmung .....	124
5.3.3	Strömungscharakterisierung.....	124
5.3.4	Trenneffizienzbestimmung .....	125
5.3.5	Aktive Membranfläche .....	128
5.3.6	Beständigkeitsversuche .....	128
5.4	Ergebnisse und Diskussion .....	129
5.4.1	Stofftransport.....	129
5.4.2	Druckverlust.....	143
5.4.3	Strömungsbereiche .....	145
5.4.4	Trenneffizienz .....	148
5.4.5	Aktive Trennfläche.....	160
5.4.6	Beständigkeit.....	163
5.5	Zusammenfassung.....	164
<b>6</b>	<b>Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung.....</b>	<b>167</b>
6.1	Modellbildung .....	167
6.1.1	Modellierung des Druckverlusts .....	169
6.1.2	Modellierung des Bedeckungsgrads .....	171
6.1.3	Modellierung des Stofftransports .....	175
6.2	Modellierungsergebnisse .....	179
6.2.1	Einphasiger Druckverlust.....	179
6.2.2	Zweiphasiger Druckverlust .....	181
6.2.3	Bedeckungsgrad .....	183
6.2.4	Abtrenngrad.....	184
6.3	Zusammenfassung.....	185
<b>7</b>	<b>Designvorschlag für <math>\mu</math>DMFC-Integration .....</b>	<b>186</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit .....</b>	<b>191</b>
	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XIX</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XXVII</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>XXIX</b>



# 1 Motivation

## 1.1 Einleitung

Die Globalisierung und der technische Fortschritt in den Kommunikations-, Informations- und Zukunftstechnologien führt zu einer immer weiter voranschreitenden Vernetzung von Individuen, Gesellschaften und Institutionen. Dabei durchdringen diese Technologien alle Lebensbereiche der modernen Gesellschaft und sind auch unverzichtbar für die Umsetzung der Initiative „Industrie 4.0“. Besonders der digitale Informationsaustausch im Freizeit-, Gesellschafts- und Industriebereich erfolgt zunehmend über mobile Endgeräte wie Smartphones, Tablets und Notebooks. Im industriellen Sektor kommen zudem autarke, intelligente, portable und wartungsfreie Mess-, Steuerungs- und Regelungssysteme hinzu. Dabei erfolgt die elektrische Versorgung dieser Endgeräte und Systeme gegenwärtig über elektrochemische Energiespeicher in Form von wiederaufladbaren Batterien (Lithium-Ionen-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- und Bleibatterien) für einen Leistungsbereich unterhalb 100 W. [1–4]

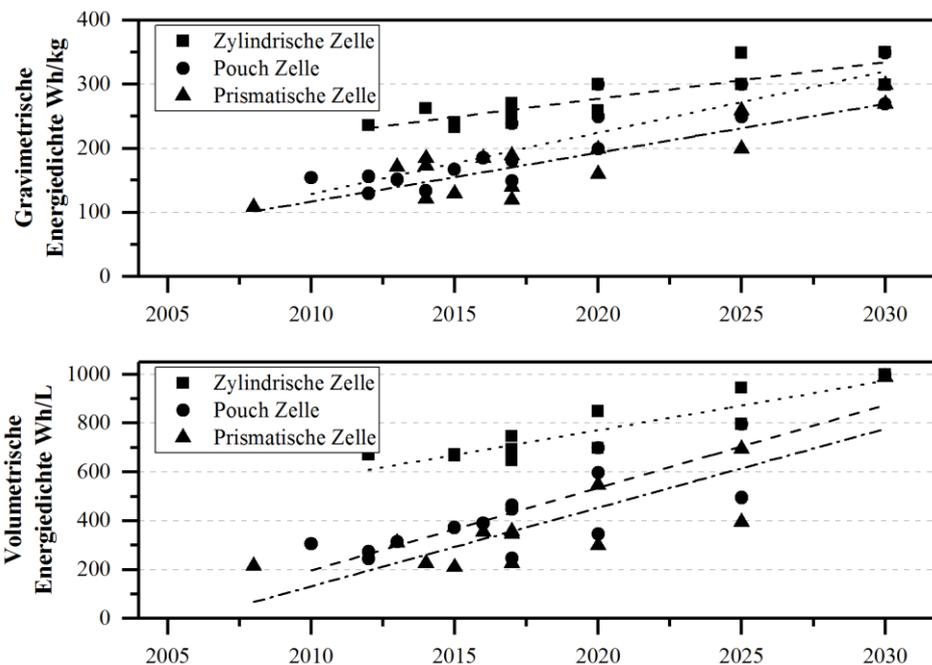


Abbildung 1: Entwicklung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte für verschiedene Batteriezelltypen nach König et al. [5].

Infolge eines immer weiterwachsenden Marktes an neuen portablen Geräten, die alle komfortablen Funktionalitäten wie Telefonie, Internet, Navigation, Sensorik, Aktuatorik etc. vereinen, nimmt der Energiebedarf dieser Endgeräte stetig zu. Parallel hierzu ist die gravimetrische und volumetrische Energiedichte konventioneller Batterien über das letzte Jahrzehnt stetig durch Forschungs- und Entwicklungsprojekte verbessert worden [5–7]. Insbesondere die volumetrische Energiedichte wird als essenzieller Faktor für die Bewertung der Betriebsdauer mobiler Endgeräte und Systeme mit einem hohen Energiebedarf betrachtet. Werden größere Anforderungen an den Energiebedarf gestellt, kommen i. d. R. größere Batterien zulasten der Portabilität, des Endgerätegewichts und des Endgerätedesigns zum Einsatz. Dieses Problem wird durch den Endverbraucher aufgrund der Entwicklung hin zu schlanken, designvollen und gewichtsoptimierten Endgeräten kritisch beurteilt und bei Veränderungen nur sehr schwer akzeptiert. Dennoch ist das gesellschaftliche Verlangen nach längeren Betriebszeiten (24 h und darüber hinaus) bei mobilen Endgeräten und Systemen für netznahe und ferne Anwendung sehr groß [1–3]. Folglich steht die Forschung und die Industrie unter Hochdruck, neue Impulse im Bereich der Energiespeicher und Energiewandler zu setzen.

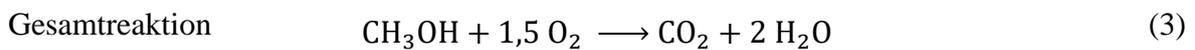
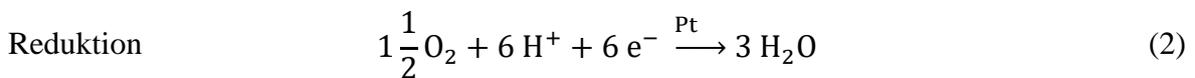
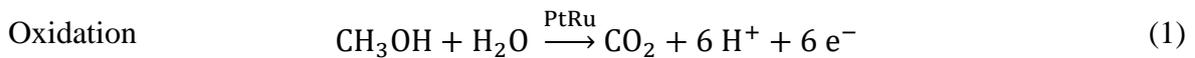
Die  $\mu$ Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.  *$\mu$ Direct-Methanol-Fuel-Cell*, kurz  $\mu$ DMFC) basiert auf einem „*Lab-on-a-Chip*“ (LOC) Design aus dem Feld der elektrochemischen Energiesysteme und ist daher ein vielversprechender Forschungsansatz sowie Impuls, um dem gesellschaftlichen Verlangen nach längeren Betriebszeiten gerecht zu werden [6,8,9]. Dabei wird die hohe chemische Energiedichte von Methanol ausgenutzt ( $4,42 \text{ kWh/dm}^3$ ), die die volumetrische Energiedichte konventioneller elektrochemischer Energiespeicher wie z. B. der Lithium-Ionen-Batterie ( $0,450 \text{ kWh/dm}^3$  [7]) übersteigt. Selbst wenn die  $\mu$ DMFC nur mit einem Wirkungsgrad von 25 % arbeitet, ist die nutzbare Energie pro Volumen im theoretischen Fall ohne Berücksichtigung der Systemperipherie um den Faktor 2,5 höher als bei Batterien. Folglich können durch die Entwicklung einer kompakten und marktreifen  $\mu$ DMFC die nachfolgenden Punkte realisiert werden, ohne das Gewicht und das Volumen unverhältnismäßig zu erhöhen:

1. Ausgleich der Diskrepanz zwischen Energiebedarf und -kapazität
2. Effiziente Versorgung portabler Endgeräte mit hohem Energiebedarf
3. Nutzung der Vorteile eines flüssigen Brennstoffs (Herstellung, Verarbeitung, Lagerung, Transport und Vertrieb)

## 1.1 Einleitung

In der  $\mu$ DMFC selbst wird zur Erzeugung der elektrischen Energie (Elektronenfluss zwischen Anode und Kathode über einen Verbraucher) das Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) auf der Anodenseite im Rahmen einer Redoxreaktion unter Aufnahme von Wasser zu Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) oxidiert. Auf der Kathodenseite erfolgt währenddessen unter Aufnahme von  $\text{H}^+$ -Ionen (Protonen) und Elektronen  $e^-$  die Reduktion von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Oxidations-, Reduktions- und die Gesamtreaktion sind in Tabelle 1 gelistet.

**Tabelle 1: Reaktionsvorgänge in einer  $\mu$ Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.**



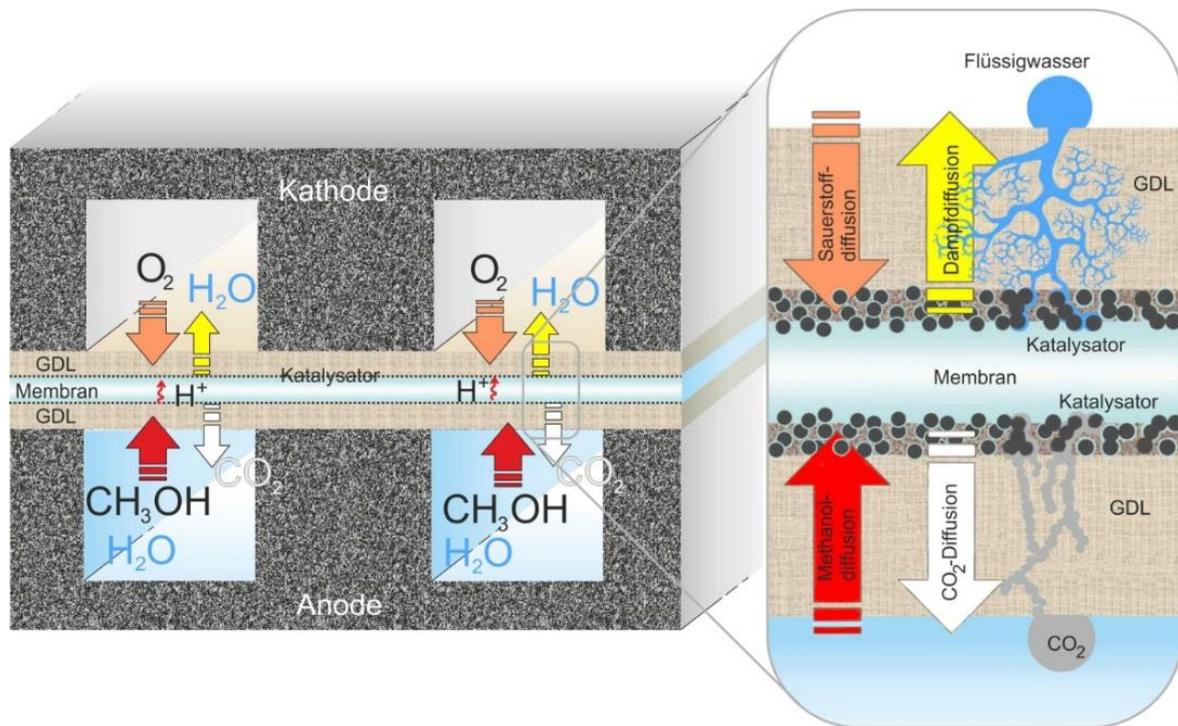
Grundsätzlich finden die Oxidation und Reduktion in den Katalysatorschichten statt, die auf der nafionbasierten Membranelektrodeneinheit, kurz MEA, aufgebracht sind.

Dabei fungiert die MEA als semipermeable Protonen-Austauscher-Membran, die zwischen der Anode und Kathode integriert ist und diese räumlich voneinander trennt. Wie viel  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  auf der Anode bzw. Kathode theoretisch auf der Katalysatorschicht entsteht, lässt sich unter Kenntnis der Stromdichte  $j$  und der Reaktionsfläche  $A_R$  mit dem Faraday'schen Gesetz ermitteln.

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{m}_i}{M_i} = \frac{j \cdot A_R}{z \cdot F} \quad (4)$$

Dabei steht  $\dot{n}_i$  für den Stoffmengenstrom,  $\dot{m}_i$  für den Massenstrom,  $M_i$  für die molare Masse und  $z$  für die Ladungszahl (abgegebene Elektronen pro Molekül). Die Faraday-Konstante für die Berechnung des Stoffmengenstroms beträgt  $F = 96.485 \text{ As/mol}$ . Um den Stofftransport zur Katalysatorschicht zu verbessern und eine Verarmung der Reaktanden auf der Katalysatorschicht zu vermeiden, wird eine zusätzliche hochporöse Gasdiffusionsschicht (GDL) aus Aktivkohlefasern aufgelegt. Innerhalb der GDL finden Diffusionsprozesse durch die Differenz des chemischen Potentials statt, bei denen das  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw. der  $\text{O}_2$  für die Reaktion durch die GDL zur Katalysatorschicht und umgekehrt das  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  von der Katalysatorschicht in Richtung Kanal transportiert werden. Beide Vorgänge erfolgen simultan, sodass sich  $\text{CO}_2$

bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  in bevorzugten Regionen an der Oberfläche der GDL zu Blasen bzw. Tropfen ansammeln. Erfolgt der Abtransport des  $\text{CO}_2$ 's oder  $\text{H}_2\text{O}$ 's an der GDL-Oberfläche nur ungenügend, so kommt es zum Blockieren des Katalysators und der Poren in der GDL, wie in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2: Aufbau und Funktion der Anoden-/Kathodenseite einer  $\mu\text{DMFC}$  [10].**

Eine weitere Akkumulation des Gases bzw. der Flüssigkeit in und auf der GDL-Oberfläche führt anschließend nach Erreichen einer kritischen Menge zur Bildung einer Blase bzw. eines Tropfens. Durch Ablösen der Blasen/Tropfen bildet sich im Mikrokanal mit dem vorhandenen Wasser-Methanol-Gemisch (Anodenkreislauf) bzw. mit der Kathodenluft (Kathodenkreislauf) eine Zweiphasenströmung. Diese Zweiphasenströmung geht mit folgenden Problemen für die  $\mu\text{DMFC}$  einher:

1. Reduzierung der aktiven Reaktionsfläche in der Brennstoffzelle
2. Blockieren der Strömungskanäle
3. Wasser- und Methanolverlust durch Sättigung des  $\text{CO}_2$ -Gases

Letzteres ist insbesondere bei einer portablen  $\mu\text{DMFC}$  mit Rezirkulations-/Recyclingbetrieb als kritisch einzustufen, da hierdurch ein erheblicher Verlust an Brenn-

## 1.2 Stand der Wissenschaft

stoff verursacht werden kann. In Kombination führen alle Punkte zu einem erheblichen Leistungsverlust in der  $\mu$ DMFC. [11–13] Entsprechend muss das entstehende  $\text{CO}_2$ -Gas kontinuierlich aus der  $\mu$ DMFC entfernt werden.

Für die gas/flüssig-Phasentrennung der Zweiphasenströmung eignen sich je nach Systemgröße verschiedene Separationsmethoden. In konventionell betriebenen DMFCs beispielsweise werden die auftretenden Zweiphasenströmungen aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Flüssigkeit und Gas in kleinen Separatoren (Behältern) durch Ausnutzung der Schwerkraft voneinander getrennt. Die gas/flüssig-Phasentrennung einer Zweiphasenströmung in einer  $\mu$ DMFC, basierend auf einem „Lab-On-a-Chip“ (LOC) Design, gestaltet sich hingegen deutlich komplexer. Aufgrund des kompakten und portablen Anforderungsprofils der Brennstoffzelle kommen nur planar aufgebaute Trennsysteme infrage. Zudem müssen diese Abtrenneinheiten den dynamischen Anforderungen einer  $\mu$ DMFC gerecht werden und lageunabhängig funktionieren. Ein mikroverfahrenstechnischer Kontaktor kann im Prinzip alle genannten Anforderungen erfüllen und die gas/flüssig-Phasentrennung in einem  $\mu$ DMFC-System durch nachgelagerte Integration (Downstream der  $\mu$ DMFC) bewerkstelligen. Dabei kommen entweder poröse Membranen oder Mikrosiebe zur Stofftrennung zum Einsatz. Beide dienen als zusätzliche Trennschichten und bilden eine stabile Phasengrenzfläche aus, um unabhängig vom Flüssigkeits- und Gasdurchsatz der  $\mu$ DMFC hohe Stofftransportraten hinsichtlich der abzutrennenden Phase auf der Anoden- bzw. Kathodenseite zu erreichen. Die experimentelle und theoretisch numerische Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung ist der Hauptforschungsgegenstand dieser Arbeit.

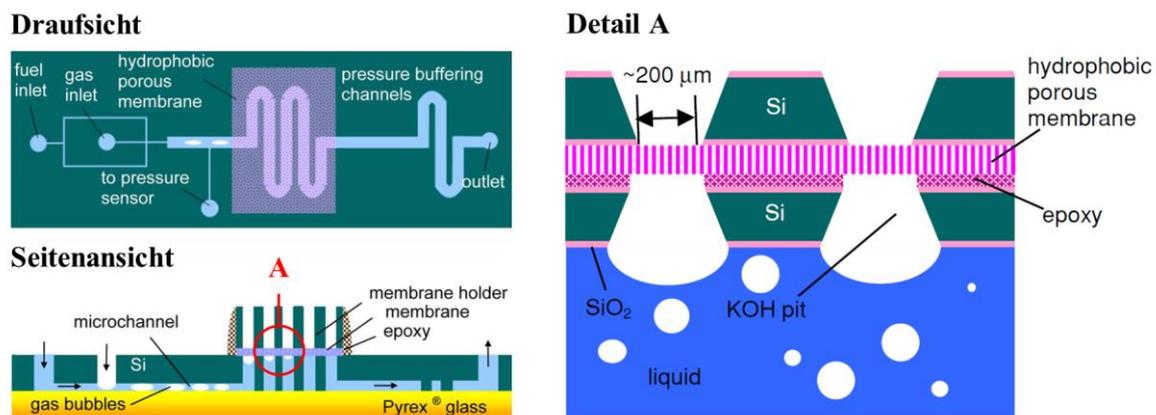
## 1.2 Stand der Wissenschaft

Die Erforschung der gas/flüssig-Phasentrennung in kompakten Trenneinheiten wie membranbasierten Mikrokontakoren ist seit der Jahrtausendwende Forschungsgegenstand verschiedener Arbeiten und Einrichtungen gewesen. Dabei wird die gas/flüssig-Phasentrennung im Allgemeinen unter Ausnutzung der physikalischen Eigenschaften der beteiligten Phasen (Dichte, Siedepunkt, Löslichkeit usw.) erzielt und kann in passiver oder aktiver Form erfolgen. Im passiven Fall wird die Phasentrennung ohne Energiezufuhr von außen durch Ausnutzung einer natürlich vorkommenden Triebkraft wie z. B. Schwerkraft oder Kapillarkraft erreicht. Beim aktiven Fall hingegen wird eine zusätzliche Triebkraft (Druck- oder Konzentrationsgradient)

künstlich erzeugt bzw. angelegt. Hierdurch wird die Phasentrennung gegenüber der passiven Variante signifikant verbessert.

### 1.2.1 Membranbasierte Mikrokontakte

An der University of California in Los Angeles (UCLA) beispielsweise untersuchten Meng et al. [14–16] nach der Jahrtausendwende am Mechanical and Aerospace Engineering Department als eine der ersten Forschergruppen die passive und aktive gas/flüssig-Phasentrennung in membranbasierten Mikrokontakten, wie in Abbildung 3 gezeigt. Für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung prägten die Autoren eine zusätzliche Druckdifferenz über die Membran (Transmembrandruck) auf. Als Membranen kamen poröse Membranen auf Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polypropylen (PP) mit hydrophoben Benetzungseigenschaften zum Einsatz. Als weiterer Parameter wurde der Wassereintrittsdruck untersucht. Die energieeffiziente Trennwirkung einer hydrophoben Membran wurde für verschiedene Methanolkonzentrationen bestätigt. Darüber hinaus wurde über eine erfolgreiche Integration des Mikrokontakts in eine passiv betriebene  $\mu$ DMFC berichtet.



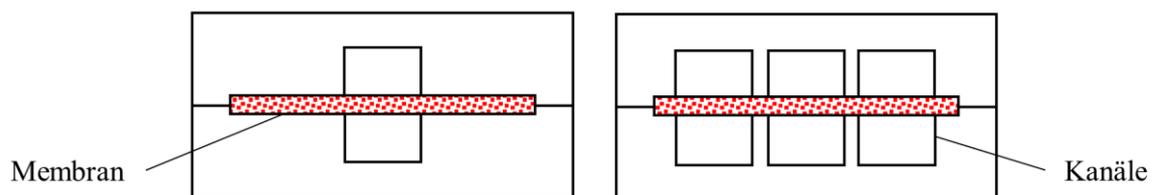
**Abbildung 3: Strukturierter Mikrokontakt auf einem Siliziumwafer ausgestattet mit einer hydrophoben Membran für die gas/flüssig-Phasentrennung (Meng et al. [14,15]).**

Im Rahmen der Arbeit von Schüler [17] am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurden aktiv betriebene Mikrokontakte für die gas/flüssig-Phasentrennung in einer  $\mu$ DMFC entworfen und charakterisiert. Schwerpunkte der Forschungsarbeiten lagen in der Ermittlung geeigneter Membranen für die gas/flüssig-Phasentrennung und in der Untersuchung

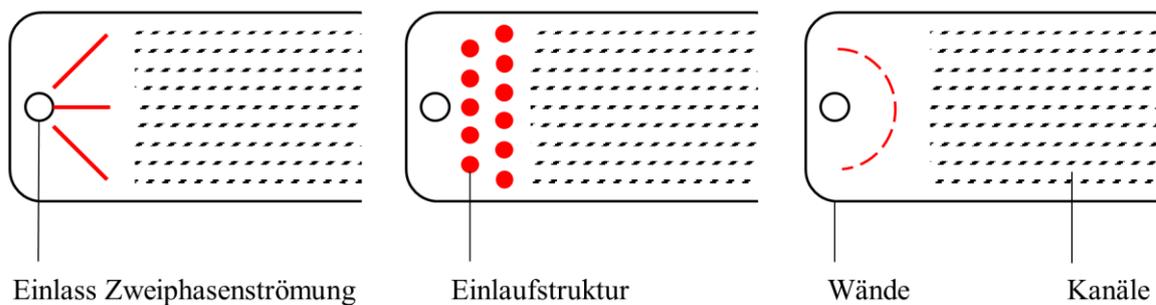
## 1.2 Stand der Wissenschaft

der Einflüsse des Stoffsystems wie auch der Mikrostrukturen auf die gas/flüssig-Phasentrennung. Während der Einfluss vom Stoffsystem als vernachlässigbar eingestuft wurde, zeigten die eingesetzten Membranen eine zu geringe Trenneffizienz. Zudem wiesen sie keine ausreichende Stabilität gegenüber den Betriebsbedingungen einer  $\mu$ DFMC (thermisch) und dem verwendeten Brennstoff Methanol (chemisch) auf. Die Erhöhung der aktiven Trennfläche durch parallel ausgeführte Kanäle, wie in Abbildung 4 gezeigt, wurde trotz Einsatz von Verteilerstrukturen aufgrund der inhomogenen Verteilung der Zweiphasenströmung und Bildung von Kurzschlussströmungen als ungeeignet für die gas/flüssig-Phasentrennung beschrieben. Im weiteren Verlauf der Arbeit erarbeitete Schüler darüber hinaus ein dynamisches Modell für die  $\mu$ DMFC in Verbindung mit einem Mikrokontakt.

### Mikrokanäle (Seitenansicht)



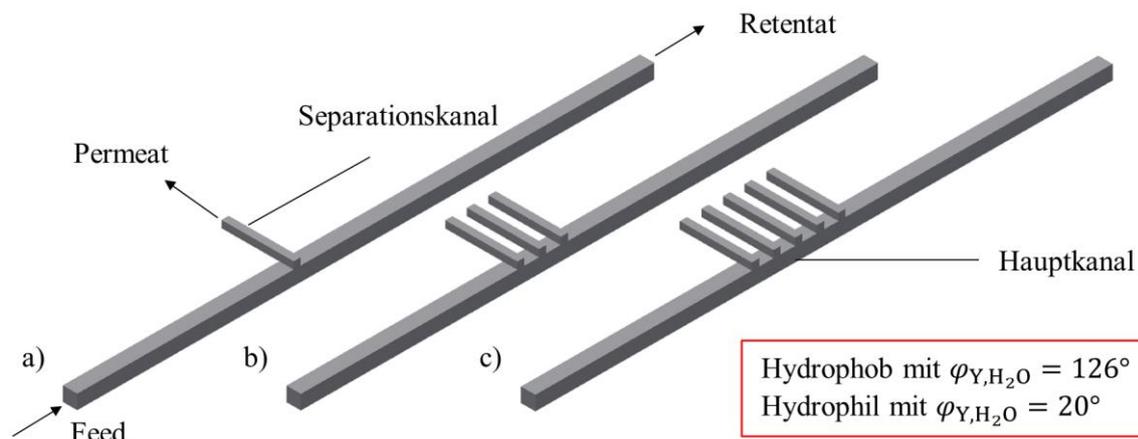
### Einlaufstrukturen + Mikrokanäle (Draufsicht)



**Abbildung 4: Parallelisierte Mikrokanäle und Einlaufstrukturen für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt (Schüler [17]).**

In den Arbeiten von Kraus et al. [18–20] am Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig fokussierten sich die Forschungsarbeiten zunächst auf die Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung mithilfe modifizierter (beschichteter) Mikrokanalstrukturen. Dabei zeigten die Modellierungsergebnisse in Ansys® Fluent und Matlab® gute Voraussetzungen, um die gas/flüssig-Phasentrennung unter Ausnutzung der Kapillarkräfte zu realisieren. Jedoch spiegelten die experimentellen Ergebnisse die Modellierungsergebnisse nicht

wider. Gleichzeitig wurde die gas/flüssig-Phasentrennung für verschiedene Konfigurationen und Bedingungen in einem membranbasierten Mikrokontaktor experimentell untersucht. Während hydrophile Membranen zur Abtrennung der Flüssigphase verwendet wurden, kamen für die Abtrennung der Gasphase hydrophobe Membranen zum Einsatz. In beiden Fällen dokumentierte der Autor gute Trennerfolge durch Anlegen einer zusätzlichen Triebkraft in Form eines Transmembrandrucks (aktive Trennung).



**Abbildung 5: Modifizierte Mikrokanäle (hydrophil/hydrophob) für die aktive und passive gas/flüssig-Phasentrennung nach Kraus [20] mit hydrophobem Hauptkanal und a) einem b) drei und c) fünf hydrophilen Separationskanälen.**

Unabhängig voneinander untersuchten Xu et al. [21] und David et al. [22] in ihren Arbeiten die aktive gas/flüssig-Phasentrennung unter Verwendung von dichten sowie porösen Polymermembranen mit unterschiedlichen Porengrößen. Beide Autoren führten das Gesetz von Darcy als Modell ein, um die aktive gas/flüssig-Phasentrennung durch eine poröse Struktur bzw. poröse Membran mittels eines Druckgradienten modellhaft zu beschreiben. Zusätzlich beschrieben Xu et al. [21] folgende vier Kriterien für eine erfolgreiche gas/flüssig-Phasentrennung in einem membranbasierten Mikrokontaktor:

- die Länge der Blase muss größer sein als die Kanalhöhe
- die Verweilzeit der Blasen auf der Membran sollte ausreichend sein
- die Blasengeschwindigkeit darf einen kritischen Wert nicht übersteigen
- der Transmembrandruck sollte niedriger sein als der Wassereintrittsdruck

## 1.2 Stand der Wissenschaft

Fazeli et al. [23] hingegen untersuchten die Auswirkungen von Differenzdruck, Strömungsgeschwindigkeit und Kanalabmessungen auf die gas/flüssig-Phasentrennung. Hierfür verwendeten die Autoren einen membranbasierten Mikrokontaktaktor und richteten ihr Hauptaugenmerk darauf, ein Optimum zwischen Miniaturisierung, Differenzdruck und Energieverbrauch zu ermitteln.

### Zwischenfazit

In allen aufgeführten Forschungsarbeiten wurden Grenzflächeneffekte ausgehend von der Natur der Membran ausgenutzt, um die nicht abzutrennende Phase, meistens die Flüssigkeit, im Trennapparat zurückzuhalten. Die abzutrennende Phase, meistens Gas, wurde hingegen vollständig aus dem Trennapparat passiv oder aktiv über die Trennschicht entfernt. Dabei standen überwiegend die Trenneffizienz, die Zweiphasenströmung im Mikrokanal und die Leistung (Performance) der  $\mu$ DMFC im Fokus, die maßgeblich voneinander abhängig sind. Erst durch geschicktes Kombinieren der in Abbildung 6 gezeigten Eigenschaften wie beispielsweise Material, Design, Betrieb etc. wird es möglich, eine ideale Schnittmenge zwischen den Bereichen zu finden.

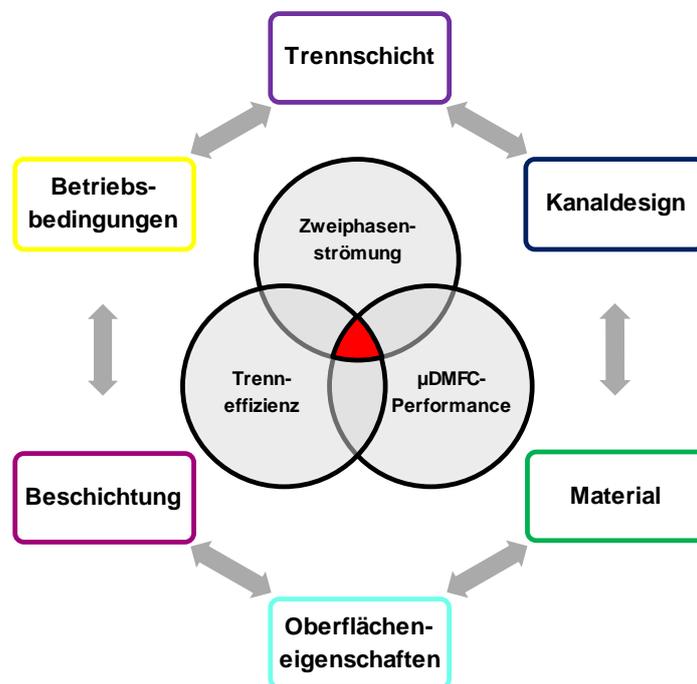


Abbildung 6: Abhängigkeiten und Einflussgrößen auf die gas/flüssig-Phasentrennung.

Hierbei spielen das Material und die Struktur der Trennschicht tragende Rollen im Hinblick auf eine erfolgreiche gas/flüssig-Phasentrennung. Viele poröse Membranen

und Trägermaterialien auf Polymerbasis sind nicht ausreichend thermisch und chemisch stabil. Polymerbasierte Membranen beginnen bei Kontakt mit Flüssigkeiten bzw. Lösungsmitteln zu quellen und unterliegen einer Degradation durch Hydrolyse. Folglich sind viele polymerbasierte Membranen nicht ideal für den Langzeitgebrauch in einer  $\mu$ DMFC. Anstelle von polymerbasierten Membranen können metallische oder keramische Membranen, z. B. in Form von Mikrosieben, verwendet werden, die die negativen Eigenschaften polymerbasierter Werkstoffe aufgrund ihres inerten Materialcharakters ausgleichen.

## 1.2.2 Mikrosieb-basierte Mikrokontakoren

Bereits seit etwa einem Jahrzehnt werden metallische oder keramische Mikrosiebe aufgrund der hohen thermischen und chemischen Stabilität für ein breites Anwendungsspektrum in vielen Bereichen der Industrie (Chemie, Pharmazie, Energie etc.) untersucht. Insbesondere in der Separationstechnik lassen sich mit Mikrosieben viele Prozesse mit erhöhten Anforderungen bezüglich der thermischen und chemischen Stabilität realisieren, wohingegen polymerbasierte Membranen auf Dauer versagen würden. Mikrosiebe zeichnen sich gegenüber gewöhnlichen porösen Membranen durch ihre geringe Dicke und kleine einheitliche Poren (enge Porengrößenverteilung) aus, wie in Abbildung 7 beispielhaft gezeigt.

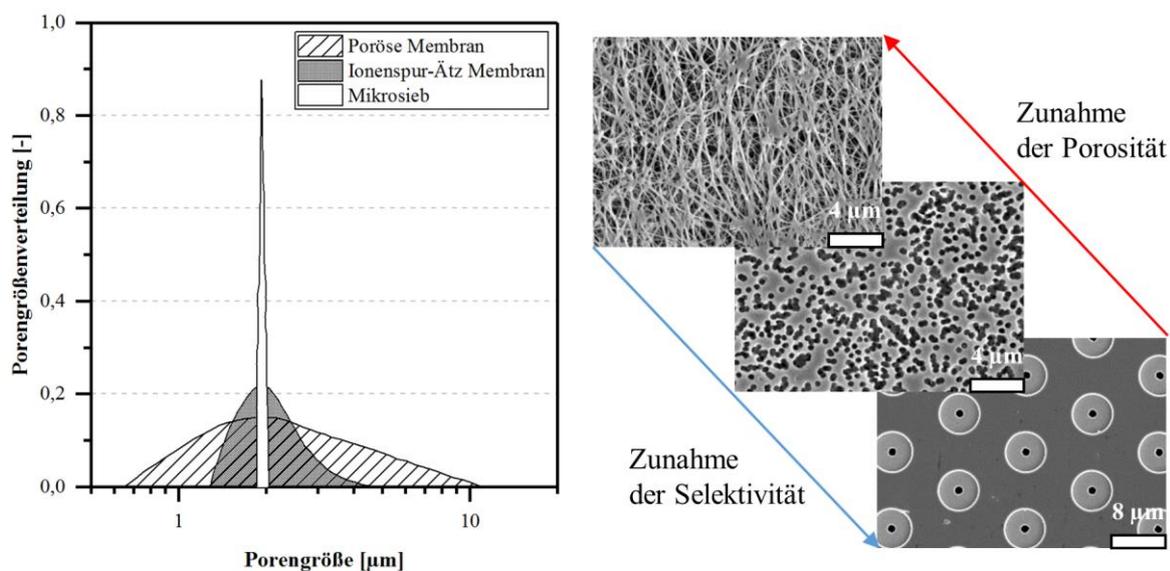
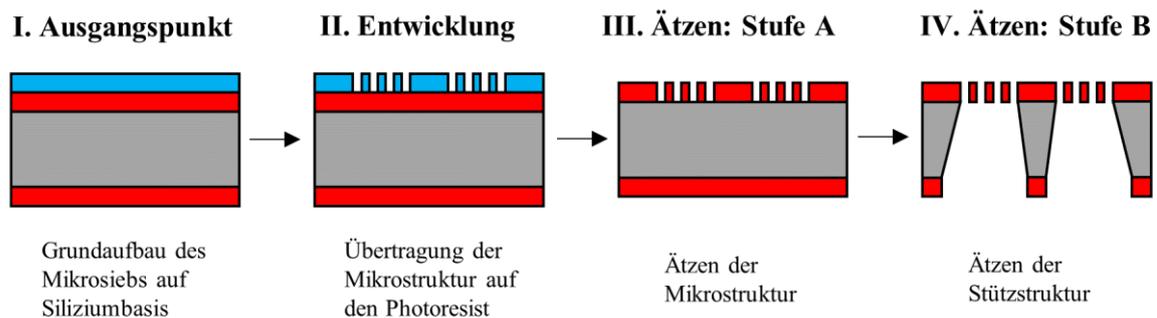


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Porengrößenverteilung von einer porösen Membran, einer durch Ionenspur-Ätzen hergestellten Polymermembran und einem Mikrosieb im direkten Vergleich inklusive beispielhafter REM-Aufnahmen nach Van Rijn et al. [24].

## 1.2 Stand der Wissenschaft

Zusätzlich weisen Mikrosiebe aufgrund der gleichmäßigen Porenverteilung eine wohl definierte Kontaktierungsfläche und kurze Transportwege („pseudo-2D-Struktur“) auf, die ein präzises Abtrennen bzw. Kontaktieren von flüssigen sowie gasförmigen Phasen ermöglicht. Hierdurch lassen sich Trennprozesse mit niedrigen Transportwiderständen, höheren Trenneffizienzen bei maßgeschneiderten Selektivitäten und geringen Systemenergieverbräuchen realisieren.

Das erste keramische Mikrosieb mit einem Porendurchmesser  $< 10 \mu\text{m}$  wurde bereits 1995 von Van Rijn et al. [24] mithilfe von Herstellungsverfahren der Mikrosystemtechnik, abgeleitet aus der Halbleitertechnik, entwickelt (MEMS). Als Grundmaterial für die Mikrosiebe verwendeten die Autoren Siliziumwafer mit einer (100) Kristallorientierung. Die Herstellung der Mikrosiebporen erfolgte zunächst durch Aufbringen und Entwickeln einer Fotomaske, die im Anschluss nasschemisch geätzt oder oxidativ in einem Plasma verascht wird, wie in Abbildung 8 beispielhaft gezeigt.



**Abbildung 8: Prozessschritte zur Herstellung siliziumbasierter Mikrosiebe nach dem Aquamarinverfahren von Van Rijn und Kuiper et al. [24,25] mit Fotoresist (—), Siliziumnitrid-Schicht (—) und Silizium-Wafer (—).**

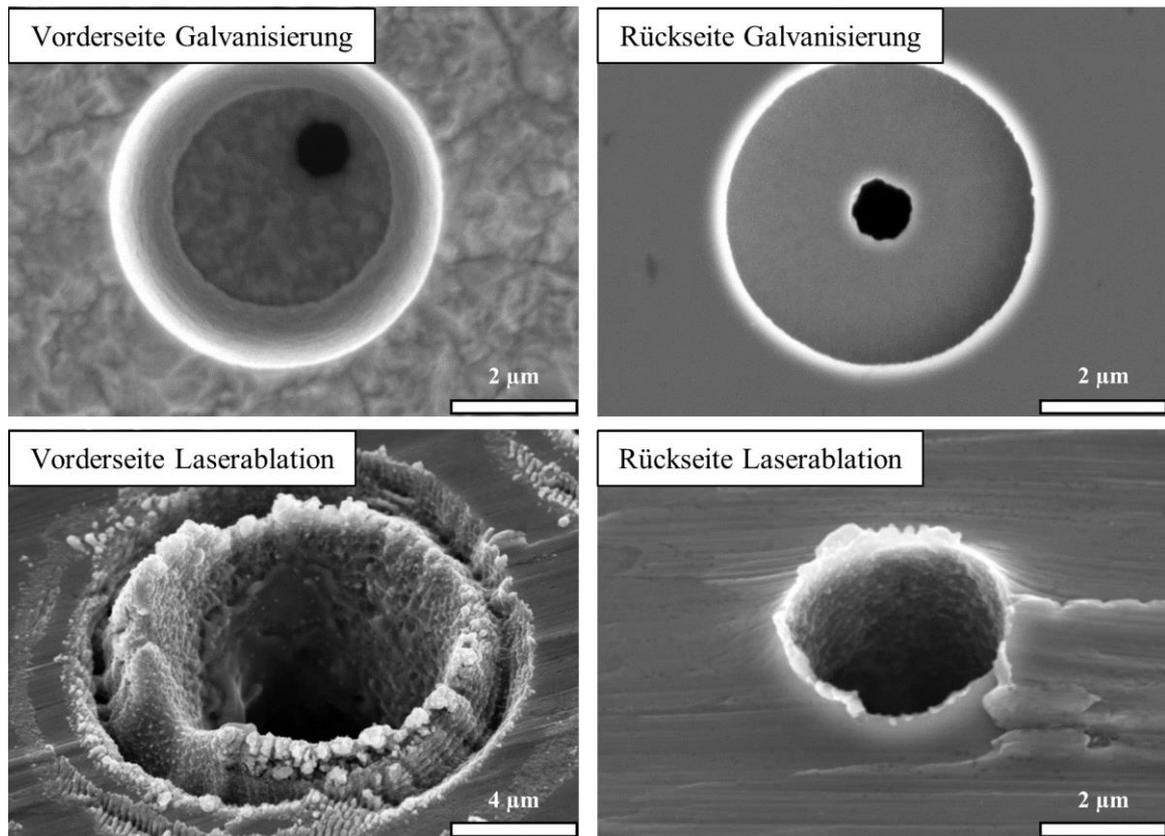
In einer Folgearbeit von Kuiper und Van Rijn et al. [25] wurden die zuvor entwickelten Mikrosiebe mit einem Porendurchmesser von  $2,5 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$  erfolgreich für die Cross-Flow-Filtration von Partikeln aus einer Flüssigkeit eingesetzt. Die Autoren bestimmten die Partikelfiltrationsleistung und demonstrierten eindrucksvoll die Überlegenheit eines Mikrosiebs gegenüber einer konventionellen porösen Membran. Yang et al. [26] bestimmten anschließend für dieselbe Art von siliziumbasierten Mikrosieben die Partikelfilterleistung aus der Luft für verschiedene Porenformen (Kreis, Rechteck, Sechseck) und Porendurchmesser ( $5 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ ). Gironès et al. [27] untersuchten außerdem für siliziumbasierte Mikrosiebe die Durchflussraten von Wasser in Abhängigkeit von der Benetzbarkeit des Mikrosiebs. In einer Arbeit von Verwijst

et al. [28] wurde unter anderem ein siliziumbasiertes Mikrosieb in rotierenden Vorrichtungen für die hochfrequente Flussumkehr bei der kontinuierlichen Mikrofiltration von Milch untersucht.

Die gas/flüssig-Phasentrennung mit einem keramischen Mikrosieb wurde erst 2003 von Meng et al. [29] für den Einsatz in einer passiv betriebenen  $\mu$ DMFC vorgestellt. Auch hier kam ein siliziumbasiertes Mikrosieb zum Einsatz, das in gleicher Weise hergestellt wurde wie bei Van Rijn et al. [24]. Zudem wurden die siliziumbasierten Mikrosiebe mittels einer hydrophoben Beschichtung funktionalisiert. Hierdurch wirkten Grenzflächeneffekte in den Mikrosiebporen in Form von Kapillarkräften, die maßgeblich am Erfolg der gas/flüssig-Phasentrennung beteiligt waren. Auf diese Weise verblieb die Flüssigkeit im Mikrokanal, während das Gas diesen über die Poren des Mikrosiebs mit einem minimalen Energieaufwand verlassen konnte. In späteren Arbeiten von Lee et al. [30], Amon et al. [31] und Alexander et al. [32] wurde die gas/flüssig-Phasentrennung unter Verwendung eines siliziumbasierten Mikrosiebs und einer Modifikation auf Basis einer hydrophoben Beschichtung unabhängig voneinander bestätigt. Trotz der vielen Anwendungsmöglichkeiten siliziumbasierter Mikrosiebe zur Verbesserung verschiedener Verfahren sind diese nur in kleinen Formaten (Wafergröße) erhältlich. Die Begründung hierfür findet sich hauptsächlich im Herstellungsverfahren siliziumbasierter Mikrosiebe, das beschränkt ist durch die Größe der Siliziumwafer. Zudem ist das Material durch den Materialcharakter einer Keramik sehr spröde und die Herstellung kostenintensiv aufgrund des aufwändigen Produktionsverfahrens (Reinraum + vielstufiger Prozess).

Die kostengünstige Herstellung und Kommerzialisierung von metallischen Mikrosieben durch Entwicklung effektiverer und wirtschaftlicherer Produktionsverfahren war der Fokus der Forschungstätigkeiten von Gehrke [33] an der Ruhr-Universität Bochum. In ihrer Promotionsarbeit entwickelte und stellte die Autorin zwei Verfahren (Galvanisierung und Laserablation) für die kostengünstige Erzeugung metallischer Mikrosiebe vor, deren Ergebnisse beispielhaft in Abbildung 9 gezeigt sind. Während bei der Mikrogalvanisierung von Nickel die erzielten Porengrößen  $d_p$  mit hoher Reproduzierbarkeit zwischen  $0,3 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  eingestellt werden konnten, erreichte Gehrke zum damaligen Zeitpunkt mit der Lasermikrobearbeitung von Edelstahl nur Porengrößen von  $d_p \geq 3 \mu\text{m}$ .

## 1.2 Stand der Wissenschaft



**Abbildung 9: Vorder- und Rückseite einer mittels Galvanisierung und Laserablation hergestellten Mikrosiebepore für die gas/flüssig-Phasentrennung.**

Die Autorin hat die Flüssigkeitsfiltrationsleistung der metallischen Mikrosiebe theoretisch beschrieben, experimentell untersucht und mathematisch modelliert. In einer anschließenden Arbeit von Stahl [34] wurden die entwickelten Mikrosiebe für die Rauchgasfiltration/Partikelfiltration experimentell charakterisiert und optimiert.

Saxena et al. [35] berichteten in einer unabhängigen Arbeit über die Herstellung metallischer Mikrosiebe mittels Excimer-Laser, die im ultravioletten Wellenlängenbereich arbeiten. Ferner wurden die mit dem Excimer-Laser hergestellten Mikrosiebe in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms auf ihren Druckverlust hin untersucht. Dercks et al. [36], Constantinou et al. [37] und Nazir et al. [38] verwendeten bereits erfolgreich metallische Mikrosiebe zur Verbesserung von Desorptions- und Emulgiervorgängen. Zusätzlich dokumentierte Schüler [17] in ihrer Dissertation den Einsatz metallischer Mikrosiebe zur gas/flüssig-Phasentrennung in einem aktiv betriebenen Mikrokontaktor. Der Einsatz blieb aber aufgrund von Beschädigungen des Mikrosiebs und der gewählten Beschichtung und Porengeometrie weitgehend erfolglos.

### 1.2.3 Zusammenfassung

Der aktuelle Forschungsstand zeigt, dass Mikrokontakoren aufgrund der einfachen planaren Applikation von porösen Trennschichten für die gas/flüssig-Phasentrennung in einer  $\mu$ DMFC prädestiniert sind. Zusätzlich kann ein Mikrokontaktoren den dauerhaften Betrieb einer  $\mu$ DMFC basierend auf einem „Lab-on-a-Chip“ (LOC) Design mit Rezirkulationssystem gewährleisten und die Leistungsstabilität signifikant verbessern. Hierfür sind jedoch die Auslegungskriterien wie auch die statischen und dynamischen Einsatzgrenzen von membran- bzw. mikrosieb-basierten Mikrokontakoren im Hinblick auf die Verwendung in kompakten und portablen  $\mu$ DMFC-Systemen mit LOC-Design nicht ausreichend erforscht, um allgemeingültige Auslegungs- und Designregeln angeben zu können. Zudem besteht weiterhin der Bedarf, polymerbasierte Membranen durch beständigere Materialien wie z. B. Keramiken oder Metalle zu ersetzen. Dabei zeigten alle zuvor aufgeführten Studien, die sich mit der Entwicklung und Nutzung keramischer/metallischer Mikrosiebe beschäftigten, dass sich viele verschiedene Anwendungen in der Verfahrenstechnik durch den Einsatz von Mikrosieben intensivieren und verbessern lassen. Dies trifft auch auf die gas/flüssig-Phasentrennung zu, die aber bis heute nur mit spröden, schwer handhabbaren und kostspieligen Mikrosieben auf Basis von Silizium erfolgreich realisiert wurde. Keine der genannten Forschungsarbeiten konnte „weiche“ bzw. duktile Mikrosiebe auf Basis von Metallen erfolgreich für die gas/flüssig-Phasentrennung einsetzen. Zudem sind keine unabhängigen Untersuchungen zur Modifikation metallischer Mikrosiebe (Beschichtung), zur Gaspermeabilität in ein- und zweiphasigen Strömungen und zur Trenneffizienz für metallische Mikrosiebe in der Literatur verfügbar.

## 1.3 Ziel der Arbeit

Die im vorherigen Kapitel betrachteten Arbeiten und Publikationen verschiedener Autoren zeigen, dass weiterhin ein erheblicher Forschungsbedarf im Bereich der gas/flüssig-Phasentrennung in Mikrokontakoren besteht, um das Verständnis, die Einsatzgrenzen und die Auslegungsmethoden für membran-/mikrosieb-basierte Mikrokontakoren voranzutreiben. Hierfür wurden im Rahmen des IGF-Vorhabens 18741N „Entwicklung eines kompakten  $\mu$ DMFC-Moduls mit integrierter Stofftrennung“ experimentelle Arbeiten und Modellierungen zur gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktoren durchgeführt.

### 1.3 Ziel der Arbeit

#### **Verständnis:**

Erstes Ziel dieser Arbeit war es, das Verständnis über die Funktionsweise der gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontaktors zu verbessern. Hierfür wurde die gas/flüssig-Phasentrennung in einem einzelnen geraden bzw. mäandrierenden Mikrokanal unter Verwendung von porösen Trennschichten theoretisch betrachtet und experimentell untersucht. Dabei galt es, die auftretenden Stofftransportmechanismen (Konvektion, Diffusion, Verdampfung etc.) und deren Haupteinflüsse (Druck, Benetzung, Volumenstrom etc.) im Detail zu studieren, aufzuklären und zu optimieren. Auf Basis der hierdurch gewonnenen Ergebnisse sollten geeignete Modellansätze zur Beschreibung der gas/flüssig-Phasentrennung im Mikrokontaktors entwickelt werden.

#### **Einsatzgrenzen:**

Zusätzlich stand die Verbesserung der thermischen und chemischen Einsatzgrenzen von Mikrokontaktoren für die gas/flüssig-Phasentrennung und -kontaktierung im Fokus dieser Arbeit. Hierfür wurden metallische Mikrosiebe auf Basis von Nickel modifiziert und experimentell untersucht. Die Modifizierung (Beschichtung) der Mikrosiebe in Verbindung mit den inerten und duktilen Eigenschaften metallischer Werkstoffe sollten die Einsatzgrenzen und die Langzeitstabilität von Mikrokontaktoren maßgeblich erweitern.

#### **Auslegungsmethoden:**

Abschließend sollten in dieser Arbeit geeignete Modelle für die Simulation der gas/flüssig-Phasentrennung entwickelt werden, die es ermöglichen, auf Basis einfach bestimmbarer Merkmale der verwendeten Trennschichten (Permeabilitätskoeffizient, Druckverlust, Dicke etc.) verlässliche Vorhersagen hinsichtlich Trenneffizienz, Transmembrandruck und Membranfläche zu ermöglichen. Hierzu müssen weitere Faktoren wie die Zweiphasenströmung, die Druckverteilung im Mikro-/Millikanal und die hierdurch beeinflusste Trenneffizienz untersucht werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

Die theoretische Beschreibung der gas/flüssig-Phasentrennung und der Funktionsweise eines membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontakts ist Gegenstand dieses Kapitels. Hierzu werden die wichtigsten Grundlagen aus dem Bereich der Zweiphasenströmung, der Grenzflächenphänomene und des Stofftransports eingeführt.

### 2.1 Vorüberlegungen

Im Allgemeinen wird für jede Trennaufgabe, worunter auch die gas/flüssig-Phasentrennung fällt, eine Triebkraft (i. A. eine Differenz des chemischen Potentials und i. S. einer Druckdifferenz, Konzentrationsdifferenz, Temperaturdifferenz etc.) benötigt. Für die passive gas/flüssig-Phasentrennung wird der positive Kapillardruck in der Gasphase ausgenutzt. Beim aktiven Fall erhöht ein zusätzlicher Transmembrandruck die Triebkraft und somit die Trenneffizienz. In beiden Fällen ist der abtrennbare Stoffmengenstrom limitiert durch die zur Verfügung stehende Triebkraft, die Fläche der Trennschicht und den Transportwiderstand der Trennschicht. Zu beachten ist, dass für dieselbe abzutrennende Flüssigkeitsmenge im Vergleich zur Gasmenge entweder der Transmembrandruck bei konstanter Membranfläche erhöht oder die Membranfläche bei konstantem Transmembrandruck vergrößert werden muss. Dieser Sachverhalt ist zurückzuführen auf die etwa um den Faktor 1000 größere Dichte und Viskosität der Flüssigkeit im Vergleich zum Gas. Daher erscheint die gas/flüssig-Phasentrennung mit hydrophilen porösen Membranen für eine kompakte und tragbare  $\mu$ DMFC unattraktiv, da einerseits eine kompakte Bauweise angestrebt wird und andererseits höhere Transmembrandrücke zur Bereitstellung der Triebkraft mit einem Mehrverbrauch an Systemenergie einhergehen.

Kompakte portable  $\mu$ DMFCs sollen zukünftig durch kleine extern gelegene Pumpen bzw. Mikropumpen aktiv mit einem Wasser-Methanol-Gemisch (Anodenkreislauf) und Luft (Kathodenkreislauf) gespeist werden. Hierdurch kommt es zu einem aktiven Transport durch eine erzwungene Strömung, die mit einem leichten Druckanstieg im System einhergeht. Darüber hinaus erhöht das erzeugte  $\text{CO}_2$  im Anodenkreislauf bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  im Kathodenkreislauf die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im System,

was wiederum eine Erhöhung des Systemdrucks hervorruft. Hierdurch findet prinzipiell immer eine aktive gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktors statt, sobald die  $\mu$ DMFC mit einem Mikrokontaktors gekoppelt wird.

Dementsprechend wurden in dieser Arbeit nur Membranen/Mikrosiebe mit hydrophoben Benetzungseigenschaften für die gas/flüssig-Phasentrennung betrachtet, entwickelt und untersucht. Der Kapillardruck im Mikrokanal wird signifikant durch den aktiv aufgeprägten Druck überlagert und spielt für den Trennprozess nur noch eine minimale Rolle. Daher sind der Kapillardruck im Mikrokanal und die hierfür verantwortlichen Benetzungseigenschaften in erster Linie vernachlässigbar. Jedoch beeinflussen diese Eigenschaften die Phasenverteilung der Zweiphasenströmung im Mikrokanal, was sich wiederum positiv auf die Phasenverteilung und schlussendlich auf die gas/flüssig-Phasentrennung auswirkt.

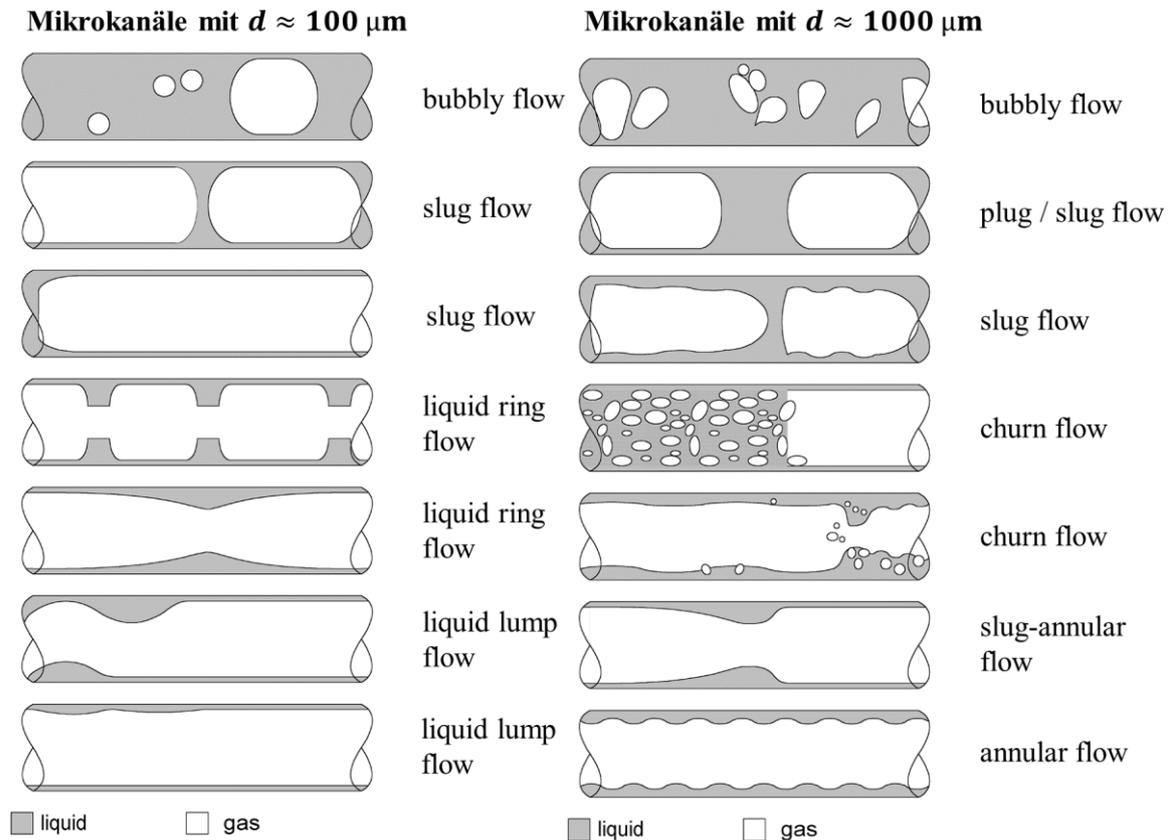
## 2.2 Zweiphasenströmungen

Mit Zweiphasenströmung wird in der Verfahrenstechnik eine Strömung von zwei nicht mischbaren Fluidphasen bezeichnet. Diese können entweder ein Gemisch aus Flüssigkeiten und Gasen (z. B.  $\text{CO}_2$  in Wasser) oder zwei Flüssigkeiten (z. B. Öl in Wasser) darstellen. In Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und des Phasenverhältnisses treten in Mikrokanälen, die bis in den mm-Bereich dimensioniert sind, unterschiedliche Strömungszustände durch Mikroeffekte auf. Diese haben im direkten Vergleich zum einphasigen Gas- oder Flüssigkeitsstrom unterschiedliche Auswirkungen auf den Druckverlust, den Stofftransport und den Wärmetransport. Folglich ist die Kenntnis über die Strömungsform und deren Druckverlusteinfluss im Mikrokanal für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontaktors ein wichtigstes Kriterium für die Beschreibung des Trennprozesses.

### 2.2.1 Strömungsformen

In den letzten Jahrzehnten wurden für die auftretenden Strömungsformen und deren Auswirkungen in Mikrokanälen detaillierte Studien veröffentlicht. Tripplet et al. [39], Kawaji et al. [40] und Ong et al. [41] untersuchten und bestätigten in ihren Arbeiten das Auftreten unterschiedlicher Strömungsformen in Mikrokanälen in Abhän-

gigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und des Phasenverhältnisses zwischen Flüssigkeit und Gas. Ein Überblick über die gängigsten Strömungsformen der Zweiphasenströmung ist in Abbildung 10 gezeigt.



**Abbildung 10: Strömungsformen in Mikrokanälen nach Kawaji et al. [40] für Mikrokanäle mit  $d \approx 100 \mu\text{m}$  und  $d \approx 1000 \mu\text{m}$ .**

David et al. [22], Choi et al. [42] und Cho et al. [43] untersuchten zusätzlich die Auswirkungen homogen und heterogen benetzbarer Oberflächen auf die Strömungsform in Mikrokanälen. Diese Studien weisen ähnliche Ergebnisse auf wie die zuvor genannten, sodass für die gas/flüssig-Phasentrennung angenommen werden kann, dass die Strömungsgeschwindigkeit und das Phasenverhältnis überwiegend für die Strömungsform verantwortlich sind. Huh et al. [44] haben in ihrer Arbeit außerdem anstelle der horizontalen die vertikale Durchströmung von benetzbaren und nicht benetzbaren Mikrokanälen untersucht. Im direkten Vergleich zwischen der horizontalen und vertikalen Durchströmung sind erwartungsgemäß keine deutlichen Unterschiede zwischen den Strömungsarten zu erkennen, solange die Gewichtskraft vernachlässigt werden kann.

## 2.2.2 Druckverlust

Weiterhin stellten Choi et al. [42] anhand experimenteller Daten fest, dass der Druckverlust im Mikrokanal in hohem Maße von der Strömungsform des Zweiphasenstroms abhängig ist. In Mikrokanälen haben Choi et al. [42] anhand des sich einstellenden Druckverlustes die auftretenden Strömungsformen, wie in Abbildung 11 gezeigt, in drei Regime eingeteilt.

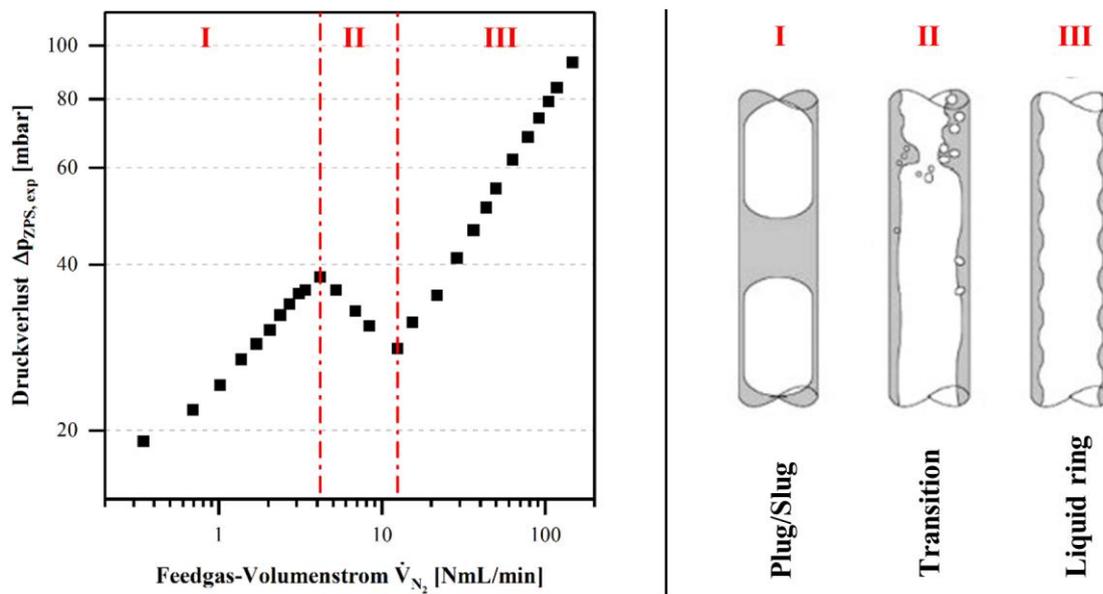


Abbildung 11: Verursachter Druckverlust einer Zweiphasenströmung in einem rechteckigen Mikrokanal mit hydraulischen Durchmesser von  $d_{hyd} = 322 \mu\text{m}$  in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{N_2}$  (adaptiert von Choi et al. [42]).

Während im Plug/Slug-Flow-Bereich ein zunehmender Druckverlust mit steigendem Volumenstrom an Stickstoffgas beobachtet wird, sinkt der Druckverlust im Transition-Flow-Bereich. Hier sinkt der Druckverlust, solange sich keine stabile Kernströmung gebildet hat. Ist die Kernströmung stabil genug, formt sich eine Ringströmung (Liquid Ring Flow), und der Druckverlust in diesem Bereich steigt wieder mit zunehmendem Gasvolumenstrom. Eine zusammenfassende Beschreibung zu den Bereichen und die typischen Trends beim Druckverlust sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Choi et al. [42] entwickelten außerdem auf Basis von Lockhart und Martinelli [45] ein Druckverlustmodell für die drei genannten Strömungsregime der Zweiphasenströmung für Mikrokanäle mit Breiten und/oder Höhen bis zu einigen Millimetern. Je nach Bedingung werden bei diesen Kanaldimensionen Mikroeffekte wie z. B. verbesserte Wärme- und Stoffaustausch beobachtet. Hierdurch wird die Bezeichnung

„Mikrokanal“ im engeren Sinne definiert und nicht durch die Dimensionsbezeichnung „ $\mu\text{m}$ “ vollständig vereinnahmt.

**Tabelle 2: Typische Zweiphasenströmungsformen und Trends des Druckverlustes in einem rechteckigen Mikrokanal in Abhängigkeit des Feedgas Volmenstroms (Gasmenge) (adaptiert von Choi et al. [42]).**

Regime	Bezeichnung	Strömungsformen	Gasmenge	Druckverlust
I	Plug/Slug	bubbly, plug, slug	steigend (+)	zunehmend (+)
II	Transition	churn, slug-annular	steigend (+)	abnehmend (-)
III	Liquid ring	liquid ring, annular	steigend (+)	zunehmend (+)

Für das Druckverlustmodell ermittelten Choi et al. [42] mithilfe von zehn Veröffentlichungen und experimentellen Daten die für die Modellierung notwendigen Wechselwirkungsparameter (Chisholmparameter) zwischen den strömenden Phasen. Diese erlauben es, den durch die Wechselwirkung der beiden Phasen hervorgerufenen Druckverlust der Zweiphasenströmung zu bestimmen. Weitere Informationen zum Modell nach Lockhart und Martinelli sind in Kapitel 6 „Modellierung und Modellierungsergebnisse“ zu finden.

## 2.3 Grenzflächenphänomene

In der Verfahrenstechnik spielen Grenzflächenphänomene in Form von Oberflächen-/Grenzflächenspannung, Benetzung und Kapillarität (Kraft/Druck) eine signifikante Rolle bei zahlreichen Prozessen. Dies trifft insbesondere auf die gas/flüssig-Phasentrennung/-kontaktierung, Verdampfung von Flüssigkeiten und Kristallisation bzw. Auflösung von Feststoffen in Lösungsmitteln zu. Daher sind die Grenzflächenphänomene Hauptgegenstand dieses Abschnittes.

### 2.3.1 Grenzflächen

Die geometrische Grenze von zwei in Kontakt stehenden Phasen (Volumina) wird in der Grenzflächenchemie und -physik als Grenzfläche bezeichnet. Damit sich eine Grenzfläche bilden kann, muss mindestens eine dieser Phasen fest oder flüssig sein. Dabei wird je nach Konstellation der Aggregatzustände historisch bedingt zwischen Grenzflächen und Oberflächen unterschieden. Entstehen Flächen auf Basis der folgenden Phasenkombinationen,

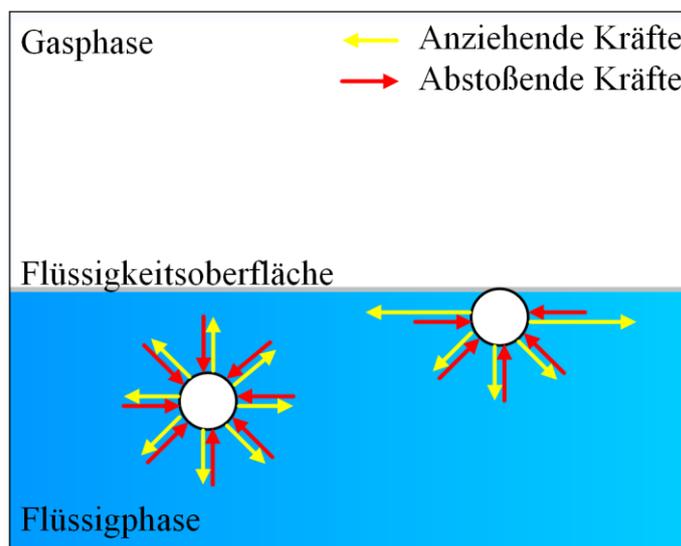
- fest/fest

- flüssig/flüssig
- fest/flüssig,

dann werden sie als Grenzflächen bezeichnet. Stehen jedoch Flächen fester oder flüssiger Phasen mit einer gasförmigen Phase in Kontakt, dann werden sie als Oberflächen bezeichnet.

### 2.3.1.1 Grundlagen

Der hauptsächliche Grund für die Ausbildung von Grenz- und Oberflächen sind die Wechselwirkungskräfte der Atome/Moleküle innerhalb der Phase mit ihren angrenzenden Nachbaratomen/-molekülen [46]. Diese Wechselwirkungskräfte (Kohäsionskräfte), wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, wirken in alle Raumrichtungen. Dies gilt, solange genug Atome/Moleküle miteinander wechselwirken können, was an der Grenzfläche zur zweiten Phase (z. B. Gasphase) nicht mehr gewährleistet werden kann (siehe Abbildung 12). In diesem Fall stehen der ersten Phase (z. B. Flüssigphase) unter diesen Umständen nahezu keine Atome/Moleküle oder nur fremde Atome/Moleküle für eine Wechselwirkung zur Verfügung. Hierdurch befinden sich die Atome/Moleküle an der Grenzfläche in einem energetisch ungünstigen Zustand.



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungskräfte (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) einer Flüssigphase im Kern der Flüssigphase und an der Flüssigkeitsoberfläche (Flüssigphase steht in Kontakt mit der Gasphase).

Um diesen Zustand auszugleichen, versuchen die Atome oder Moleküle in der jeweiligen Phase, die Grenzfläche bzw. Oberfläche zu verkleinern. Die hierfür benötigte

Energie wird als Grenzflächenenergie/-spannung (fest/flüssig) bzw. Oberflächenenergie/-spannung (flüssig/gasförmig und fest/gasförmig) bezeichnet und ist das Resultat einer Ungleichheit zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften.

### 2.3.1.2 Definition

Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung wirkt immer zwischen zwei in Kontakt stehenden Phasen, die eine Grenz-/Oberfläche aufgrund intermolekular wirkender Kräfte in der jeweiligen Phase ausbilden. Hierdurch können die Gründe für folgende alltäglich beobachtete Phänomene beschrieben werden:

- Tropfenbildung von Flüssigkeiten in der Gasphase
- Aufsteigen einer Flüssigkeit in einer Kapillare
- Meniskusbildung (Wölbung) einer Flüssigkeitsoberfläche
- von festen Oberflächen abperlende Flüssigkeitstropfen

Zur detaillierten Beschreibung dieser Phänomene lässt sich die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung  $\sigma$  mechanisch und thermodynamisch definieren. Die mechanische Definition in Gleichung (5) beschreibt als Differenzenquotient die benötigte Arbeit  $W$  in J bzw. Nm, um eine Einheitsfläche  $A$  um  $1 \text{ m}^2$  zu vergrößern.

$$\sigma = \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T,p=const.} \quad (5)$$

Experimentell kann daher die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung mit verschiedenen Tensiometern ermittelt werden, die auf Basis einer Kraftmessung arbeiten. Als Messmethoden kommen beispielsweise die Bügel-, Platten- oder Ringmethode zum Einsatz, die die Schlüssigkeit dieser Definition bestätigen. Hierbei gilt es zu beachten, dass die aufzuwendende Kraft für die Verrichtung der Arbeit immer parallel zur Grenzfläche/Oberfläche wirkt. Neben der kraftbasierenden Messung existieren auch Tensiometer, die auf Basis optischer Messverfahren die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung ermitteln. Hierzu gehören die Methoden des „Liegenden Tropfens“ (Sessile-Drop), „Hängenden Tropfens“ (Pendant-Drop) und „Rotierenden Tropfens“ (Spinning-Drop).

Die thermodynamische Definition der Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung  $\sigma$  in Gleichung (6) hingegen beschreibt als Differenzenquotient die benötigte Gibbs'sche freie Energie (Gibbs Energie)  $G$  in J bzw. Nm, um eine Einheitsfläche  $A$  um  $1 \text{ m}^2$  zu vergrößern

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p=const.} \quad (6)$$

Durch die thermodynamische Verknüpfung der Gibbs'schen freien Energie  $G$ , der Enthalpie  $H$  und der inneren Energie  $U$  können die mechanische und thermodynamische Definition, wie in Gleichung (7) gezeigt, miteinander verknüpft werden.

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p=const.} = \left( \frac{\partial W_{ne}}{\partial A} \right)_{T,p=const.} \quad (7)$$

Hierbei ist zu beachten, dass keine Volumenänderungsarbeit im herkömmlichen Sinne geleistet wird, sondern die Volumenänderungsarbeit in einen expansiven und nicht expansiven Beitrag aufgeteilt wird, wobei der expansive Teil aufgrund des konstanten Volumens bei isothermen und isobaren Bedingungen entfällt.

Alle zuvor eingeführten Gleichungen zur Ermittlung der Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung gelten immer für den isothermen und isobaren Fall. Zudem wird diese von der Stärke der Wechselwirkungskräfte innerhalb der Phase beeinflusst. Im Falle der  $\mu$ DMFC kann der Einfluss des Drucks auf die Grenzfläche- bzw. Oberflächenenergie/-spannung aufgrund eines niedrigen zu erwartenden Betriebsdrucks vernachlässigt werden. Den Einfluss der Temperatur auf die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung hingegen gilt es weiterhin zu berücksichtigen. Hierfür lieferten Vázquez et al. [47] eine lineare Korrelation, wie in Gleichung (8) gezeigt.

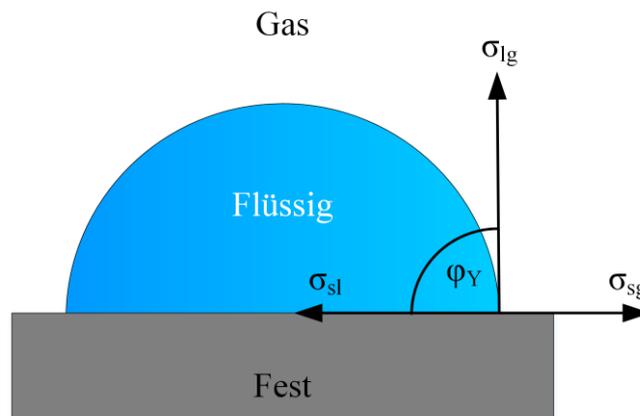
$$\sigma_{lg} = \left( K_1 - K_2 \cdot \frac{(T - 273,15 \text{ K})}{\text{K}} \right) \text{ mN/m} \quad (8)$$

Die Parameter  $K_1$  und  $K_2$  für die Bestimmung der temperaturabhängigen Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergie/-spannung sind in der Tabelle 2 für reines Wasser in Luft und für alle für den Betrieb einer  $\mu$ DMFC relevanten Wasser-Methanol-Gemische in Luft zusammengefasst.

**Tabelle 3: Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung [47].**

Massenanteil $w_{\text{CH}_3\text{OH}} [-]$	Molanteil $x_{\text{CH}_3\text{OH}} [-]$	$K_1 [-]$	$K_2 [-]$
0,000	0,000	76,0114	0,1609
0,050	0,029	66,6950	0,1584
0,100	0,059	59,7657	0,1457
0,150	0,090	54,6635	0,1407

Neben den Wechselwirkungskräften innerhalb der Phase (Kohäsionskräfte) treten auch Wechselwirkungskräfte zwischen den Phasen (Adhäsionskräfte) auf. Das Verhältnis zwischen den Kohäsions- und Adhäsionskräften ist am Dreiphasenpunkt zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase am stärksten ausgeprägt. Grund für diese Auswirkung ist das angestrebte Gleichgewicht der Kohäsions- und Adhäsionskräfte in den in Kontakt stehenden Phasen. Dabei bildet sich, wie in Abbildung 13 gezeigt, ein Winkel  $\varphi_Y$  zwischen den Phasen aus, der als Kontaktwinkel bzw. Randwinkel bezeichnet wird und ein Maß für die Benetzung ist.

**Abbildung 13: Gleichgewicht der Kohäsions- und Adhäsionskräfte am Dreiphasenpunkt (gas, flüssig und fest) unter Bildung eines Kontaktwinkels.**

Details zur Benetzung werden im Kapitel 2.3.2 „Benetzung“ genauer beschrieben.

### 2.3.1.3 Modelle

Der Zusammenhang der Wechselwirkungskräfte zwischen den drei in Kontakt stehenden Phasen wurde erstmalig 1805 von Young [46] beobachtet, der die Beziehung in einer später nach ihm benannten Gleichung wie folgt formulierte:

$$\sigma_{\text{sg}} = \sigma_{\text{sl}} + \sigma_{\text{lg}} \cdot \cos(\varphi_Y) \quad (9)$$

wobei die jeweiligen Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergien/-spannungen durch die spezifischen Energien zwischen fester/gasförmiger Phase  $\sigma_{sg}$  (freie Oberflächenenergie), fester/flüssiger Phase  $\sigma_{sl}$  (Grenzflächenspannung) und flüssiger/gasförmiger Phase  $\sigma_{lg}$  (Oberflächenspannung) charakterisiert werden. Dabei gilt es zu beachten, dass die Wechselwirkungskräfte in der Phase und zwischen den Phasen von der Temperatur [48], dem Druck [48], dem pH-Wert der Oberfläche und der Flüssigkeit [49] sowie von der Größe der Flüssigkeitstropfen [50] beeinflusst werden. Darüber hinaus sind die Wechselwirkungskräfte aufgrund der Verdampfung von Flüssigkeit nicht zeitlich konstant und werden auch durch die Sättigung der Oberfläche mit z. B. Hydroxylgruppen beeinflusst [51].

Um die Wechselwirkungskräfte zwischen der Oberfläche eines Festkörpers und einer Flüssigkeit genauer spezifizieren zu können, haben Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [52–54] ein Modell für die Grenzflächenarbeit  $W$  entwickelt. Hierfür teilten die Autoren zunächst die spezifische Energie der Grenz- bzw. Oberfläche in einen dispersen und einen polaren Anteil auf.

$$\sigma_i^{\text{total}} = \sigma_i^{\text{d}} + \sigma_i^{\text{p}} \quad (10)$$

Während der disperse Anteil der spezifischen Energie der Grenz- bzw. Oberfläche durch Van-der-Waals-Kräfte verursacht wird, sind Wasserstoffbrücken für den polaren Anteil verantwortlich. Unter Berücksichtigung der Theorie, dass Festkörper und Flüssigkeiten einen dispersen und polaren Anteil bezüglich der Grenz- bzw. Oberflächenenergie/-spannung aufweisen, kann die Grenzflächenarbeit  $W$  zwischen einer Festkörper- und Flüssigkeitsoberfläche mittels Gleichung (11) bestimmt werden.

$$W = 2(\sqrt{\sigma_1^{\text{d}} \sigma_s^{\text{d}}} + \sqrt{\sigma_1^{\text{p}} \sigma_s^{\text{p}}}) \quad (11)$$

Sind die dispersen und polaren Anteile der Grenz- bzw. Oberflächenenergien einer Festkörper- bzw. Flüssigkeitsoberfläche bekannt, kann dieses Modell verwendet werden, um den Kontaktwinkel mit Gleichung (12) vorherzusagen.

$$\varphi_Y = \arccos \left( \frac{2 \left( \sqrt{\sigma_1^{\text{d}} \sigma_s^{\text{d}}} + \sqrt{\sigma_1^{\text{p}} \sigma_s^{\text{p}}} \right)}{\sigma_1^{\text{total}}} - 1 \right) \quad (12)$$

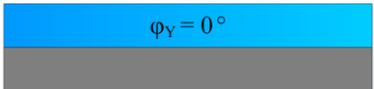
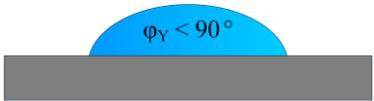
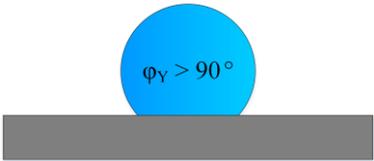
## 2.3.2 Benetzung

Die Benetzung einer Festkörperoberfläche mit einer Flüssigkeit ist ein Schlüsselement in dieser Arbeit, um die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt vollständig zu beschreiben. Hervorgerufen wird die Benetzung durch den Kontakt beider Phasen innerhalb einer Gasphase und die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen/Molekülen innerhalb und zwischen den jeweiligen Phasen. Dabei spielt die Ausprägung der Phaseninteraktionen eine ausschlaggebende Rolle, denn von ihr sind die Benetzbarkeit und somit der Kontaktwinkel, der sich am Dreiphasenpunkt zwischen der festen, flüssigen und gasförmigen Phase ausbildet, abhängig.

### 2.3.2.1 Grundlagen

Die Benetzbarkeit wird hauptsächlich durch den sich einstellenden Kontaktwinkel zwischen den Phasen charakterisiert. Ermittelt wird der Kontaktwinkel mithilfe eines Kontaktwinkel-Goniometers. Hierfür wird die Methode des „Liegenden Tropfens“ (Sessile Drop) in Verbindung mit einer optisch „manuellen“ Auswertung (Anlegen einer Tangente) oder „automatisierten“ Auswertung (Bildverarbeitungssoftware) verwendet. In Tabelle 4 sind die verschiedenen Benetzbarkeiten und die Ausprägungen der Wechselwirkungskräfte kategorisiert.

**Tabelle 4: Kategorien der Benetzbarkeit in Abhängigkeit der Wechselwirkungskräfte.**

Benetzbarkeit	Wechselwirkungskräfte:		Kontaktwinkel
	fest/flüssig	flüssig/gas	
Vollständige Benetzung	++	--	
Hohe partielle Benetzung	+	-	
	+	+	
Niedrige partielle Benetzung	-	-	
	-	+	
Keine Benetzung	--	++	

$\varphi_Y$  Young'scher Kontaktwinkel; ++ sehr stark; + stark; - schwach; -- sehr schwach

### 2.3.2.2 Definition

Die mathematische Definition der Benetzbarkeit erfolgt vereinfachend über den Spreitparameter  $S$  und ergibt sich aus der Differenz zwischen der spezifischen Oberflächenenergie des Festkörpers und der spezifischen Grenzflächenenergie sowie der Oberflächenenergien/-spannungen, wie in Gleichung (13) gezeigt.

$$S = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \quad (13)$$

Im Fall eines Spreitparameters  $S < 0$  N/m wird die Festkörperoberfläche vollständig durch die Flüssigkeit benetzt. Ein Spreitparameter  $S > 0$  N/m hingegen charakterisiert nur eine partielle Benetzung.

Für eine genauere Kategorisierung der Benetzung und Benetzbarkeit wird i. d. R. der Kontaktwinkel als Charakterisierungsmaß verwendet. Liegt der Kontaktwinkel  $\varphi_i$  bei  $0^\circ$ , dann wird die Oberfläche eines Festkörpers vollständig benetzt. Grund hierfür sind die sehr schwachen Wechselwirkungskräfte in der flüssigen Phase im Vergleich zu den sehr starken Wechselwirkungskräften zwischen der festen und flüssigen Phase. Hierdurch spreitet die Flüssigkeit, und es kommt zu einem idealen Benetzungsverhalten. Nehmen die Wechselwirkungskräfte innerhalb der flüssigen Phase (flüssig/gasförmig) zu und zwischen der festen/flüssigen Phase ab, dann sinkt die Benetzbarkeit der Oberfläche. Infolgedessen stellen sich partielle Benetzbarkeiten ein, die anhand der folgenden zwei Stufen charakterisiert werden:

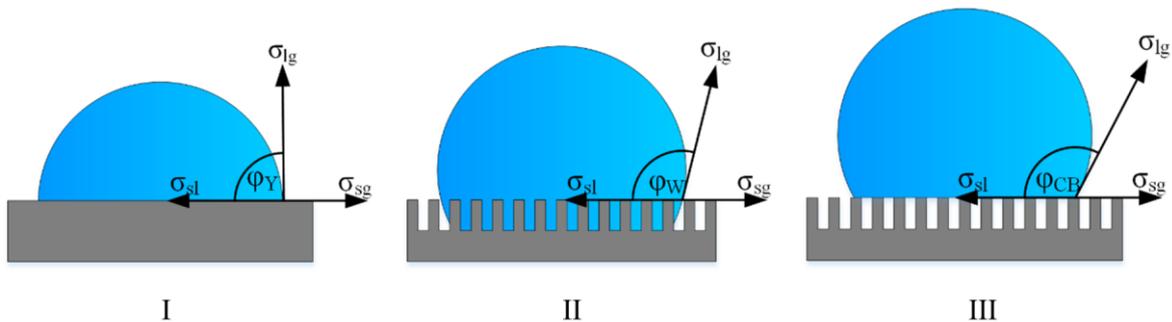
- Hydro-/Oleophile Oberflächen ( $0^\circ < \varphi_i \leq 90^\circ$ )
- Hydro-/Oleophobe Oberflächen ( $90^\circ < \varphi_i < 180^\circ$ )

Erreicht der Kontaktwinkel einer Oberfläche einen Wert von mehr als  $160^\circ$ , wird diese Oberfläche außerdem als superhydrophob/-oleophob bezeichnet und weist den aus der Natur bekannten Lotus-Effekt auf. Absolut keine Benetzbarkeit mit einem Kontaktwinkel  $\varphi_i = 180^\circ$  tritt theoretisch nur ein, wenn die Wechselwirkungskräfte innerhalb der flüssigen Phase (flüssig/gasförmig) sehr stark ausgeprägt und kaum Wechselwirkung zwischen der festen und flüssigen Phase vorhanden sind. Zudem ist in allen Benetzungsfällen zu beachten, dass die spezifischen Grenz- bzw. Oberflächenenergie/-spannungen disperser und polarer Natur sein können und somit einen erheblichen Einfluss auf die Art der partiellen Benetzung haben. Folglich darf eine hydrophile Oberfläche nicht mit einer oleophoben Oberfläche gleichgesetzt werden.

Nur die genaue Kenntnis über den dispersen und polaren Anteil liefert hierüber eine genaue Aussage und ermöglicht eine anschließende Vorhersage.

### 2.3.2.3 Modelle (Kontaktwinkel)

Im Rahmen des Benetzungsprozesses bildet sich an der Phasengrenze zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase der Kontaktwinkel aus, wie in Abbildung 14 für verschiedene Modelle gezeigt.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungskräfte und Kontaktwinkel für verschiedene Modelle nach I. Young, II. Wenzel sowie III. Cassie und Baxter.

Der Kontaktwinkel auf einer idealen Oberfläche (glatt) ist mathematisch durch die Young'sche Gleichung beschreibbar und gibt, wie Gleichung (14) zeigt, als Cosinus des Kontaktwinkels das Verhältnis zwischen den Wechselwirkungskräften an.

$$\cos(\varphi_i) = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (14)$$

Darüber hinaus beeinflusst die Oberflächenrauheit als Maß für die reale Kontaktfläche zwischen der flüssigen und festen Phase den Kontaktwinkel. Dieser Einfluss wird sowohl in den Modellen von Wenzel (Gleichung (15)) als auch in denen von Cassie und Baxter (Gleichung (16)) berücksichtigt. Im Fall von Wenzel [55] dringt die Flüssigkeit in die Poren der rauhen Struktur ein und der Kontaktwinkel wird, ausgehend von der rauhen Struktur, wie in Abbildung 14 gezeigt, gemessen. Durch dieses Verfahren nimmt das Verhältnis zwischen der realen benetzten rauhen Oberfläche und der idealen festen Oberfläche zu oder ab. Die Zu- bzw. Abnahme wird üblicherweise durch den Rauheitsfaktor  $r$  ausgedrückt:

$$\cos(\varphi_W) = r_F \cdot \cos(\varphi_Y) \quad (15)$$

Sind die Poren der rauen Oberflächen jedoch klein genug, begünstigt bzw. verhindert die hydrophile bzw. hydrophobe Natur der Oberfläche das Eindringen der Flüssigkeit in die Poren, und nur die hervorstehende Fläche wird durch die Flüssigkeit benetzt. Hierfür verwendet das Modell nach Cassie und Baxter [56] die tatsächlich benetzte Oberfläche. Diese Oberfläche wird als Flächenanteil  $f$  in einem geometrischen Bereich der Einheit angegeben, die die Rauigkeit als ideale und parallel angeordnete Grenzfläche zwischen einer festen und flüssigen Oberfläche (Projektionsfläche) widerspiegelt.

$$\cos(\varphi_{CB}) = f \cdot (1 + \cos(\varphi_Y)) - 1 \quad (16)$$

Infolgedessen nimmt der Einfluss der Wechselwirkungskräfte zwischen fester und flüssiger Phase ab. Hierdurch verringert sich die Benetzbarkeit der Oberfläche, und der Kontaktwinkel nimmt zu. Dieser Effekt ist mitunter der Hauptgrund für das Auftreten von superhydrophoben/-oleophoben Oberflächen. Zusätzlich kann durch eine Oberflächenstrukturierung ein hydrophiles Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel  $\varphi_Y < 90^\circ$ ) in ein hydrophobes Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel  $\varphi_Y > 90^\circ$ ) umgewandelt werden [57].

### 2.3.3 Kapillarkräfte

Kommen mikroverfahrenstechnische Apparate wie z. B. der membran-/mikrosiebbaute Mikrokontaktor zur gas/flüssig-Phasentrennung zum Einsatz, müssen die wirkenden Kapillarkräfte im Apparat und in der Trennschicht beachtet werden. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Mikrokanalgeometrien vom Fertigungsverfahren abhängig sind (Fräsen, Ätzen, Prägen etc.). Im Falle der spanabhebenden Methoden (Fräsen) können die Kanalgeometrien, basierend auf dem Fräswerkzeug, sowohl quadratisch/rechteckig als auch rund/elliptisch ausgeführt werden. Im Falle von Ätzen werden hingegen nur elliptische Kanalgeometrien aufgrund des isotropischen Ätzverhaltens erhalten.

#### 2.3.3.1 Grundlagen

Im 19. Jahrhundert beschrieben Thomas Young [46] und Pierre-Simone Laplace [58] den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie/-spannung, Oberflächenkrümmung und Druckdifferenz an der Grenzfläche zwischen zwei Fluiden mit benetzenden und nicht benetzenden Eigenschaften. Dieser Zusammenhang wird im weiteren

Sinne auch als Kapillarität, Kapillardruck bzw. Kapillarkraft bezeichnet und lässt sich mit der Young-Laplace-Gleichung (17) mathematisch beschreiben.

$$p_{\text{kap}} = p_{\text{nwp}} - p_{\text{wp}} = 2 \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot H \quad (17)$$

Dabei steht  $\sigma_{\text{lg}}$  für die Oberflächenspannung,  $H$  repräsentiert die resultierende mittlere Krümmung einer sphärischen Grenz- bzw. Oberfläche, die sich beim Kontakt zweier nicht mischbarer Fluide, wie z. B. flüssig/flüssig und flüssig/gasförmig, aufgrund der intermolekularen Kräfte (Kohäsionskräfte) ausbildet. Die mittlere Krümmung  $H$  wird mithilfe des arithmetischen Mittels der Hauptkrümmungen  $k_i$  berechnet:

$$H = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i \quad (18)$$

Dabei steht  $n$  für die Anzahl der vorhandenen Kontaktflächen (z. B. Kanalwände), welche die Ausdehnung der Grenz-/Oberfläche einschränken und/oder mit denen die Grenz-/Oberfläche interagiert. Hierdurch werden die Hauptkrümmungen  $k_i$  einer Oberfläche zwischen Gas und Flüssigkeit stark beeinflusst. Für die Berechnung der Hauptkrümmung  $k_i$  wird der reziproke Radius  $r_i$  der sphärischen gekrümmten Fläche angesetzt (siehe Gleichung (19)).

$$k_i = \frac{1}{r_i} \quad (19)$$

Hierbei ist zu beachten, dass sich in Abhängigkeit der Kanalgeometrie (rechteckig, quadratisch, kreisförmig etc.) und der Benetzungseigenschaften der Kontaktflächen verschiedene sphärische Radien einstellen können. Dieses Verhalten ist in Abbildung 15 für einen rechteckigen Kanal mit hydrophilen Benetzungseigenschaften beispielhaft gezeigt.

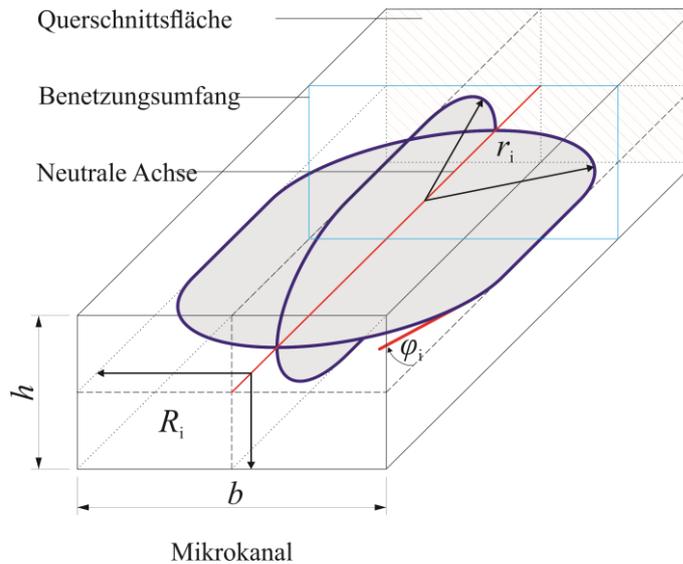


Abbildung 15: Skizze einer Gasblase in einem hydrophilen Kanal (nach Kraus et al. [18]).

Im Allgemeinen sind bei der Verwendung runder, quadratischer oder rechteckiger Mikrokanäle die Dimensionen (Durchmesser, Höhe, Breite etc.) und somit die Radien  $R_i$  bekannt. Durch das Benetzungsverhalten, das durch den Kontaktwinkel  $\varphi_i$  charakterisiert wird, kann anschließend der Radius  $r_i$  der sphärisch gekrümmten Fläche, unter Verwendung von Gleichung (20), bestimmt werden.

$$r_i = \frac{R_i}{\cos(\varphi_i)} \quad (20)$$

Diese Gleichung gilt streng genommen nur unter der Annahme, dass die vordere und hintere Kalotte einer Blase im Kanal gleich sind und nicht von der umgebenden Flüssigkeit beeinflusst werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Annahmen zur Begutachtung der wirkenden Kapillarität (Kapillardruck/-kraft) vereinfacht zugrunde gelegt.

### 2.3.3.2 Mikrokanäle und Poren

Durch die Kombination der Gleichungen (17), (18), (19) und (20) erhält man Gleichung (21), mit der die Kapillarität (Kapillardruck/-kraft) in einem Milli-/Mikrokanal mit quadratischem, rechteckigem oder kreisförmigem Kanalquerschnitt ermitteln werden kann.

$$p_{\text{kap}} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot \left( \frac{\cos(\varphi_o)}{R_o} + \frac{\cos(\varphi_u)}{R_u} + \frac{\cos(\varphi_l)}{R_l} + \frac{\cos(\varphi_r)}{R_r} \right) \quad (21)$$

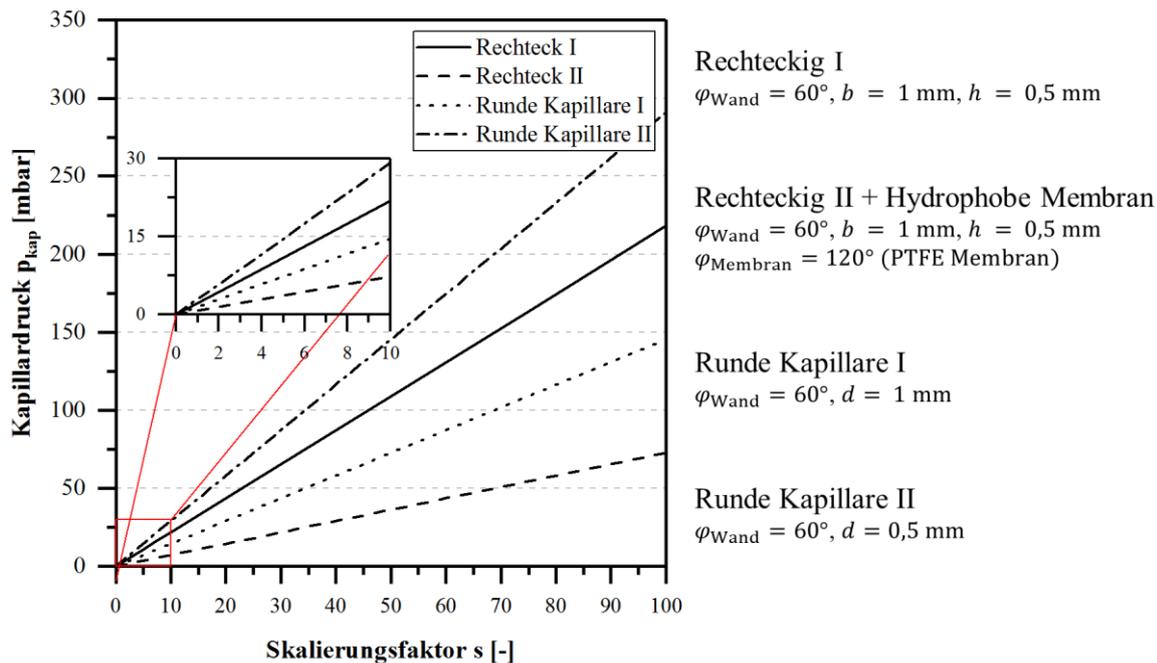
Bei einem homogenen Benetzungsverhalten aller Kontaktflächen (Kanalwände) und einer konstanten Kanalgeometrie vereinfacht sich Gleichung (21) für einen quadratischen oder kreisrunden Querschnitt zu Gleichung (22) und für einen rechteckigen Querschnitt zu Gleichung (23).

$$p_{\text{kap}} = \frac{4 \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot \cos(\varphi)}{h} \quad (22)$$

$$p_{\text{kap}} = 2 \cdot \sigma_{\text{lg}} \cdot \left( \frac{\cos(\varphi)}{h} + \frac{\cos(\varphi)}{b} \right) \quad (23)$$

In der Regel wird der ermittelte Kapillardruck als wirkende Kraft pro Fläche angesehen, die bei der Benetzung von Kapillaren entweder unterstützend wirkt oder der Benetzung entgegenwirkt. Die Wirkrichtung der Kapillarkraft bzw. des Kapillardrucks ist durch ein positives oder negatives Vorzeichen gekennzeichnet. In welche Richtung (Vorzeichen) die Kraft bzw. der Druck schließlich wirkt, ist abhängig von den Benetzungseigenschaften die sich im Cosinus des Kontaktwinkels  $\varphi_i$  ausdrücken, wie in Gleichung (20) und (21) gezeigt. Folglich wird der Kapillardruck durch die Benetzungseigenschaften beeinflusst, die wiederum vom verwendeten Material und von der Rauheit der Oberfläche abhängen.

In Abbildung 16 sind mittels Gleichung (21) für verschiedene Mikrostrukturen und Benetzungseigenschaften die Kapillardrücke in Abhängigkeit eines Skalierungsfaktors  $s$  dargestellt, mit dem die geometrischen Abmessungen wie Breite und Höhe bzw. Durchmesser skaliert wurden. Als Referenz ( $s = 1$ ) wurde eine Breite von 1 mm und eine Höhe mit 0,5 mm für die betrachtete Kanalgeometrie (rechteckig = Mikrokanal bzw. rund = Kapillare) angenommen. Zusätzlich wurde der Kapillardruck für einen Mikrokanal mit einer Wand bestehend aus einer PTFE-Membran berechnet. Die ermittelten Kapillardrücke zeigen deutlich, dass runde bzw. eckige Kanalgeometrien (runde Kapillare und Mikrokanäle) mit einem homogenen Benetzungsverhalten mit zunehmendem Skalierungsfaktor  $s$  die höchsten Kapillardrücke aufweisen.



**Abbildung 16: Kapillardruck  $p_{\text{kap}}$  für Wasser bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,07275 \text{ N/m}$  mit und ohne PTFE Membran (Kontaktwinkel PTFE [59]) in Abhängigkeit der Kanalgeometrie, Grenzflächeneigenschaften und Materialkombinationen.**

Mikrokanäle mit heterogenen Benetzungseigenschaften zeigen hingegen den niedrigsten Kapillardruck. Grund hierfür ist der hohe Einfluss der inhomogenen Benetzung durch die PTFE Membran. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Geometrien der Mikrostrukturen einen bedeutsamen Einfluss auf den Kapillardruck und somit auf die passive oder aktive gas/flüssig-Phasentrennung haben. Soll der Kapillardruck als treibende Kraft für die passive gas/flüssig-Phasentrennung genutzt werden, spielt vorrangig nur die Größe des Mikrokanals eine signifikante Rolle, da im aktiven Fall die Triebkraft als Druckdifferenz bzw. Transmembrandruck von außen aufgeprägt wird. Für die eigentliche gas/flüssig-Phasentrennung, egal ob passiv oder aktiv, sind nur die Porengeometrie der Trennschicht und deren Benetzungseigenschaften ausschlaggebend. Weiterhin ist es offensichtlich, dass der Kapillardruck negativ proportional zu  $1/h$  bzw.  $1/b$  ist, wenn der Kontaktwinkel der Kanalwände hydrophob und somit der Cosinus des Kontaktwinkels negativ wird. Wenn der Kontaktwinkel einen Wert von  $120^\circ$  erreicht und gleichzeitig eine hydrophile Membran mit einem Kontaktwinkel von  $60^\circ$  als Trennschicht zum Einsatz kommt, kann Abbildung 16 an der x-Achse gespiegelt werden. Hierdurch erhält man erwartungsgemäß negative Kapillardrucke. Die Wirkungsweise der Kapillarkräfte in einer Pore/Kapillare ist in Abbildung 17 für den hydrophilen und hydrophoben Fall illustriert.

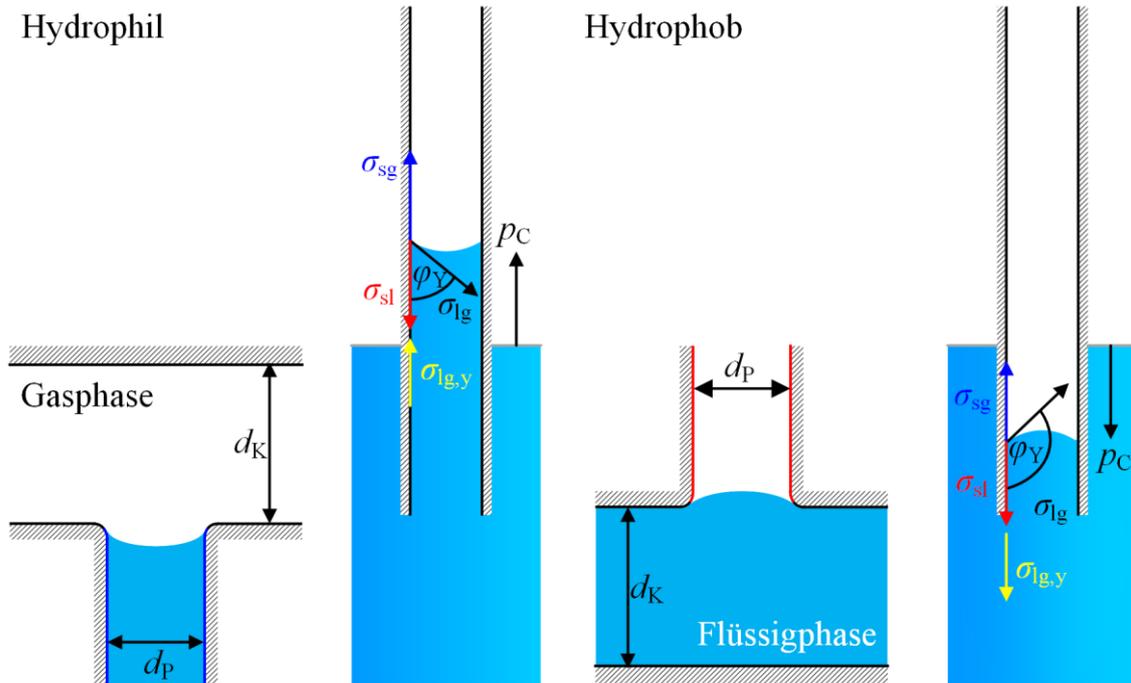


Abbildung 17: Wirkungsweise der Kapillarkräfte in einer Kapillare bzw. Pore.

Hierbei gilt es zu beachten, dass die wirkende Kraft am Dreiphasenpunkt, wie in Abbildung 18 gezeigt, eine im Umfang wirkende Linienkraft der resultierenden Oberflächenspannung in y-Richtung ist.

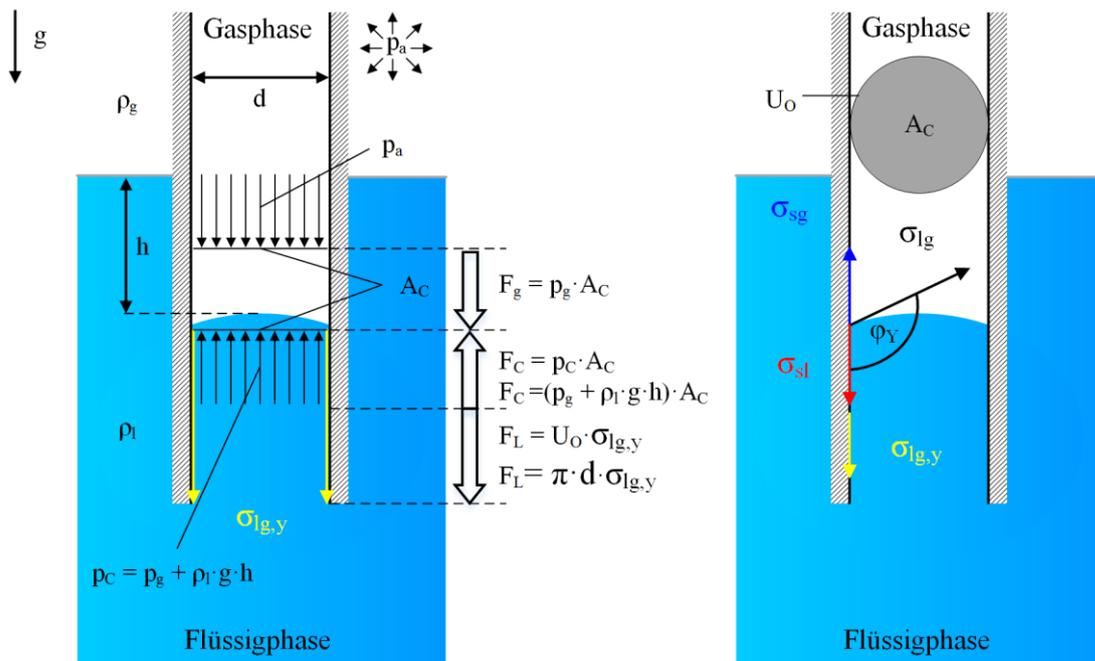


Abbildung 18: Kräftegleichgewicht am Beispiel einer hydrophoben Kapillare.

Diese Linienkraft kann mit einer Kraft gleichgesetzt werden, die aus einer Druckdifferenz hervorgeht und auf die projizierte Fläche der gekrümmten Oberfläche wirkt.

$$F_C = F_L \quad (24)$$

$$\Delta p \cdot A_C = U_O \cdot \sigma_{lg,y} \quad (25)$$

$$\Delta p \cdot A_C = U_O \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos(\varphi_Y) \quad (26)$$

$$\Delta p = P_C = \frac{U_O}{A_C} \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos(\varphi_Y) \quad (27)$$

Für einen homogen benetzbaren Kreis-, Quadrat- und Rechteckumfang ergeben sich auf Basis dieses Ansatzes die zuvor aufgeführten Gleichungen (22) und (23).

Prinzipiell wird für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran-/mikrosiebba- sierten Mikrokontaktor der zuvor beschriebene Kapillareffekt ausgenutzt. Hierfür kommen Trennschichten mit ausreichend kleinen Poren zum Einsatz, die aufgrund der Benetzungseigenschaften bedingt durch die Natur der Membran bzw. des Beschichtungsmaterials wie eine Barriere wirken und das Eindringen eines Fluides (Flüssig oder Gas) in die Mikrostrukturen verhindern oder begünstigen. Für einen Porendurchmesser von 500 nm und einen Kontaktwinkel für Wasser von 80° bzw. 100° ( $\sigma_{H_2O} = 0,072 \text{ N/m}$ ) ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (22) ein theoretischer Kapillardruck von  $\pm 1 \text{ bar}$ . Dieser Druck wirkt sich, wie in Abbildung 17 gezeigt, aufgrund der Oberflächenspannung entweder als eine Zugkraft aus, die die Flüssigkeit in die Pore hineinzieht, oder als eine Druckkraft, die die Flüssigkeit daran hindert, in die Pore einzudringen. Hierdurch kann im hydrophoben Fall die Gasphase über die Membran-/Mikrosiebporen entweichen bzw. abgetrennt werden, solange der Transmembrandruck/Systemdruck den absoluten Wert des negativen Kapillardrucks nicht überschreitet. Tritt diese Situation allerdings ein, werden die Poren benetzt, mit der Folge eines Wassereintritts und -durchtritts, der die Wirkung der Barriere (Trennschicht) außer Kraft setzt.

Dieser kritische Punkt wird in der Membranverfahrenstechnik als Wassereintrittsdruck (engl. Water Entry Pressure, kurz WEP) charakterisiert und ist für die Auslegung eines Mikrokontaktors zur gas/flüssig-Phasentrennung ein wichtiges Kriterium. Im hydrophilen Fall hingegen wird das Gas im Mikrokanal durch die vollständige

Benetzung der Poren mit Flüssigkeit zurückgehalten. Zusätzlich kann die Flüssigkeit über die benetzten Membran-/Mikrosiebporen entweichen bzw. abgetrennt werden. Auch hier ist der Transmembrandruck, wie zuvor beschrieben, zu berücksichtigen, andernfalls kommt es zu einem Gaseintritt/-durchtritt, der den maximalen Transmembrandruck für die gas/flüssig-Phasentrennung mit hydrophilen Membranen/Mikrosieben charakterisiert.

### 2.3.3.3 Orientierungsunabhängigkeit

Zusätzlich gewährleisten die wirkenden Kapillarkräfte im Mikrokanal die orientierungsunabhängige gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt. In makroskopischen Kanälen haben Gravitationskräfte im direkten Vergleich einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten der Zweiphasenströmung (ZPS) und somit auf die gas/flüssig-Phasentrennung, da der Gewichtskrafteinfluss gegenüber dem Einfluss der Kapillarkräfte überwiegt. Folglich ist die Beachtung der Kapillarkräfte, um die Portabilität und Kompaktheit tragbarer Energiesysteme mit integrierter Stofftrennung, wie sie bei der  $\mu$ DMFC benötigt wird, zwingend erforderlich. Das Verhältnis zwischen der Kapillarkraft und der Gewichtskraft wird mithilfe der Eötvös-Zahl (Gleichung (28)) oder Confinement-Zahl (Gleichung (29)) quantifiziert. Eötvös-Zahl und Confinement-Zahl stehen in Relation zueinander (Gleichung (30)).

$$E\ddot{o} = \frac{g \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot d_h^2}{8 \cdot \sigma_{lg}} \quad (28)$$

$$Co = \frac{1}{d_h} \sqrt{\frac{\sigma_{lg}}{g \cdot (\rho_l - \rho_g)}} \quad (29)$$

$$E\ddot{o} = \frac{1}{8 \cdot Co^2} \quad (30)$$

Dabei ist  $d_h$  der hydraulische Durchmesser,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $\rho_l$  die Dichte der Flüssigkeit und  $\rho_g$  die Dichte des Gases. Der hydraulische Durchmesser für einen rechteckigen Kanal wird auf Basis der benetzten Querschnittsfläche  $A$  und des benetzten Kanalumfangs  $U_w$ , wie in Abbildung 15 illustriert, mit nachfolgender Gleichung berechnet:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U_w} \quad (31)$$

Huh et al. [44], Serizawa et al. [60], Suo et al. [61] und Brauner et al. [62] berichteten in ihren Arbeiten, dass die Kapillarkräfte überwiegen, wenn  $Co \geq 3,3$  oder  $Eö < 0,01$  ist. Unter Verwendung der Daten eines Mikrokanals mit einer Höhe von 0,5 mm und einer Breite von 1,0 mm ergibt sich bei der Betrachtung von Wasser und Luft bei 20 °C eine Confinement-Zahl von  $Co \approx 4$  und eine Etövs-Zahl von  $Eö \approx 0,0075$ . Beide Ergebnisse indizieren, dass die Kapillarkräfte dominieren. Folglich kann von einer orientierungsunabhängigen gas/flüssig-Phasentrennung für diese Kanaldimensionen ausgegangen werden.

## 2.4 Stofftransportmechanismen

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Stofftransportmechanismen im Bereich der porösen Trennschicht und der Phasengrenzflächen in einem membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontaktor im Detail behandelt.

### 2.4.1 Vorüberlegungen

Die im Mikrokontaktor simultan ablaufenden Stofftransportvorgänge während einer aktiv geführten gas/flüssig-Phasentrennung mithilfe einer hydrophoben Trennschicht und einer Druckdifferenz sind in Abbildung 19 dargestellt. Im Längsschnitt (linke Abbildung) sind die Stofftransportarten und ihre Wirkrichtungen gezeigt. Der Querschnitt des Feed-/Permeatkanals (rechte Abbildung) veranschaulicht zusätzlich die Fluidverteilung im Feed-/Permeatkanal.

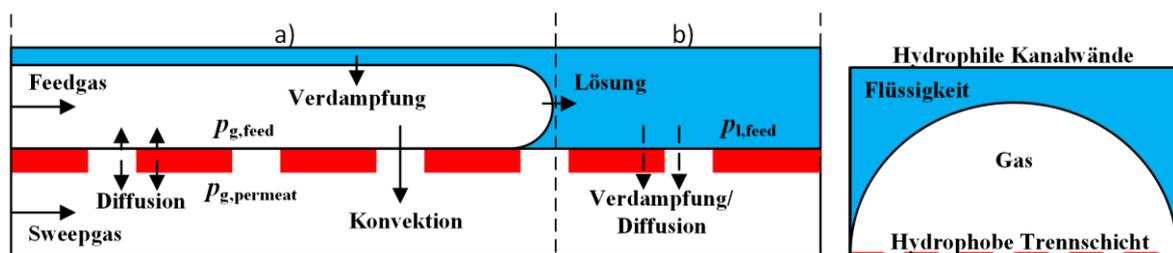


Abbildung 19: Längs- und Querschnitt eines Feed-/Permeatkanals mit hydrophober Trennschicht und Wirkrichtungen der Stofftransportvorgänge.

Die gas/flüssig-Phasentrennung innerhalb eines Mikrokontaktors im Bereich der Trennschicht erfolgt über einen konvektiven und/oder diffusiven Stofftransport der

Gasphase. Dabei findet der konvektive Stofftransport nur über die Membran-/Mikrosiebporen der Trennschicht statt. Hierfür muss die Gasphase im direkten Kontakt mit der Membran-/Mikrosiebfläche stehen. In Abhängigkeit der zugeführten Feed- und Sweepkomponenten muss zudem zwischen einem Ein-, Zwei- und Mehrkomponentensystem unterschieden werden.

Die treibende Kraft für den konvektiven Stofftransport ist im Falle des Mikrokontakts i. A. das chemische Potenzial und i. S. der Transmembrandruck  $\Delta p_{TM}$  zwischen der Feed- und Permeatseite des Kanals:

$$\Delta p_{TM} = p_{g,feed} - p_{g,permeat} \quad (32)$$

Im Fall des diffusiven Stofftransports erfolgt der Vorgang sowohl in den Membran-/Mikrosiebporen als auch im Grundmaterial der Trennschicht. Die Diffusion im Grundmaterial ist jedoch um einen Faktor  $10^{-8}$  kleiner als in den gasgefüllten Poren. Folglich hat die Diffusion im Grundmaterial auf die gas/flüssig-Phasentrennung einen kaum messbaren Einfluss und kann bei der Betrachtung des Stofftransports im Mikrokontaktor vernachlässigt werden. Für die Diffusion in den Poren spielt nur die Konzentrationsdifferenz (Gradient des chemischen Potenzials) eine Rolle, die in der Gasphase als Partialdruckdifferenz angegeben werden kann:

$$\Delta p_i = p_{i,feed} - p_{i,permeat} \quad (33)$$

Zusätzlich finden an den Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Gas ein Verdampfungsprozess (Flüssigkeit in Gas) und ein Lösungsprozess (Gas in Flüssigkeit) statt. Diese Stofftransportvorgänge führen zu einer Sättigung der einzelnen Spezies in der Gas- und Flüssigphase. Steht die Flüssigkeit außerdem im direkten Kontakt mit der Trennschicht, kann die flüssige Spezies direkt durch Verdampfung und Diffusion über die Porenstruktur der Trennschicht transportiert werden. Für die Betrachtung der Stofftransportmechanismen durch die Trennschicht in einem membran-/mikrosieb-basierten Mikrokontaktor werden folgende Bedingungen vereinfacht angenommen:

- Gas/Flüssig-Phasentrennung erfolgt nur im gasbedeckten Teil der Membran (abhängig vom Strömungszustand der Zweiphasenströmung)
- Gas- und Flüssigphase sind ideal durchmischt (Stofftransportwiderstände zwischen Gas- und Flüssigphase werden nicht berücksichtigt)
- Gas- und Flüssigphase stehen im Gleichgewicht (äquimolarer Stoffstrom)

Darüber hinaus führen die verschieden benetzbaren Kanalbegrenzungen (Kanalwände + Trennschicht) zu einem räumlichen Trennverhalten der Zweiphasenströmung. Ursächlich hierfür ist der Einsatz hydrophober Membranen/Mikrosiebe im Mikrokontakt, die die Benetzbarkeit und die damit verbundenen Kapillarkräfte im Mikrokanal beeinflussen. Allerdings lässt sich der Kapillardruck im Mikrokanal vernachlässigen und der Druck in der Gasphase mit dem in der Flüssigphase gleichsetzen.

$$p_{g,feed} = p_{l,feed} \quad (34)$$

Diese Schlussfolgerung kann mit dem rechnerisch ermittelten Kapillardruck, der in einem heterogen benetzbaren rechteckigen Mikrokanal bei einem Skalierungsfaktor von 1 lediglich 1 mbar (siehe Abbildung 16) beträgt, begründet werden. Weiterhin ist dieser Kapillardruck für die Abtrennung typisch anfallender Gasmengen einer  $\mu$ DMFC nicht ausreichend, um über eine kleine Membran-/Mikrosiebfläche genügend Gas zu entfernen. Um die Abtrennung dennoch zu gewährleisten, ist ein zusätzlicher Druck von außen erforderlich. Hierdurch wird die Abtrennung der anfallenden Gasmenge über die festgelegte Fläche sichergestellt.

### 2.4.2 Diffusion

Der diffusive Stofftransport in einer unstrukturierten Trennschicht (Membran) oder einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) ist in erster Linie vom Porendurchmesser und der Konzentrationsdifferenz abhängig. Hierdurch treten unterschiedliche Formen der Diffusion auf. Einen guten Überblick hierfür liefert die Abbildung 20, in der die verschiedenen Diffusionsarten in Abhängigkeit des Porendurchmessers aufgeführt sind.

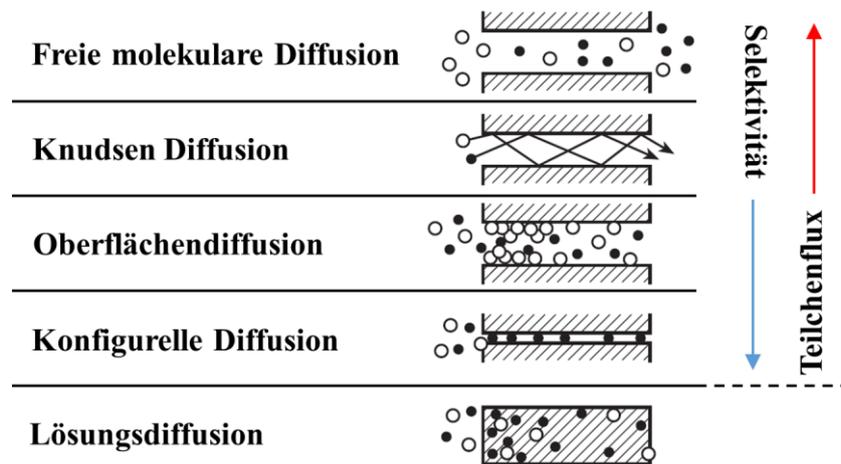


Abbildung 20: Diffusionsarten in Abhängigkeit des Porendurchmessers nach Cussler [63].

### 2.4.2.1 Knudsen-Zahl

Die Ausprägung der Interaktionen zwischen den Gasteilchen und den geometrischen Beschränkungen (z. B. Poren) können auf Basis der Knudsen-Zahl  $Kn$  eingestuft werden. Hierfür wird die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Gasteilchen ins Verhältnis zum Porendurchmesser  $d_p$  (charakteristische Länge) gesetzt:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (35)$$

Für die Berechnung von  $Kn$  wird die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  des Gasteilchens mithilfe der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , dem Kollisionsdurchmesser  $\sigma_{\text{coll}}$  des Gasteilchens, der Temperatur  $T$  und des Drucks  $p$  bestimmt.

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot \sigma_{\text{coll}}^2} \quad (36)$$

Anschließend lassen sich anhand der Knudsen-Zahl die zu erwartenden Transportregime in Abhängigkeit vom Porendurchmesser bestimmen. Dabei wird auf Basis der Knudsen-Zahl zunächst zwischen der Kontinuumsströmung ( $Kn < 0,01$ ), der Gleitströmung ( $0,01 < Kn < 0,1$ ), dem Übergangsbereich ( $0,1 < Kn < 10$ ) und der freien Molekularbewegung ( $10 < Kn$ ) unterschieden (siehe Abbildung 21).

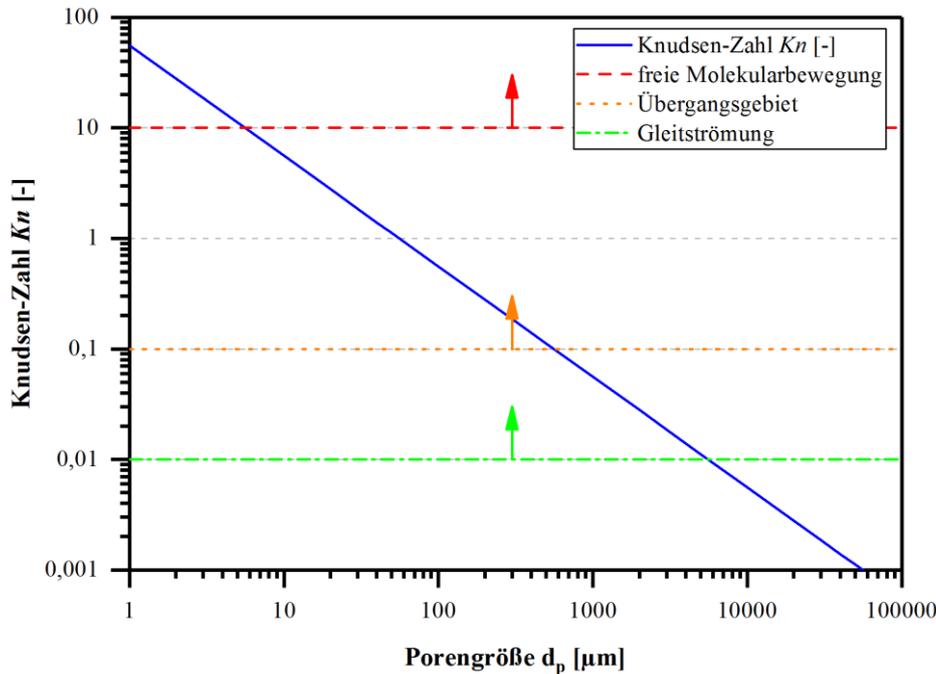


Abbildung 21: Knudsen-Zahl und Strömungsregime in Abhängigkeit des Porendurchmessers.

Liegt der Wert der Knudsen-Zahl bei  $Kn < 0,01$ , also im Bereich der Kontinuumsströmung, ist von einer molekularen Gasdiffusion auszugehen. Hierbei werden Haftbedingungen an der Wand angenommen (Geschwindigkeit an der Wand  $u_W = 0$ ). Für Knudsen-Zahlen  $Kn \gg 1$  liegt nur noch die Knudsen-Diffusion vor, bei der die Moleküle nicht mit sich selbst interagieren, sondern hauptsächlich mit der Wand. An dieser Stelle wird aufgrund der Porendurchmesser ( $d_p \leq 1 \mu m$ ) der membran-/mikrosieb-basierten Mikrokontakoren deutlich, dass bei der untersuchten gas/flüssig-Phasentrennung die molekulare Gasdiffusion und die Knudsen-Diffusion berücksichtigt werden müssen.

#### 2.4.2.2 Fick'sches-Diffusions-Gesetz

Im Bereich der Kontinuumsströmung ist neben der Konvektion (siehe Kapitel 2.4.2.5) die molekulare Gasdiffusion anzutreffen. Sobald die Knudsen-Zahl einen Wert annimmt, der  $Kn > 0,01$  überschreitet, beginnt die Knudsen-Diffusion, sich auf den Stofftransport auszuwirken. Sowohl die molekulare Diffusion als auch die Knudsen-Diffusion lassen sich mathematisch mit dem 1. Fick'schen Gesetz [63] beschreiben.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (37)$$

Dieses Gesetz formuliert die Proportionalität der Stoffmengenstromdichte  $J_i$  zum Konzentrationsgradienten  $dc_i/dx$  entgegen der Diffusionsrichtung in einer flüssigen bzw. gasförmigen Phase. Während  $dc_i$  den Konzentrationsunterschied darstellt, gibt  $dx$  die Wegstrecke senkrecht durch die Trennschicht an. Zur Berechnung der Stoffmengenstromdichte wird der Diffusionskoeffizient  $D_i$  benötigt, der für die molekulare Gasdiffusion und/oder für die Knudsen-Diffusion bestimmt werden muss. Gleiches gilt für effektive Diffusionskoeffizienten oder Diffusionskoeffizienten für Mehrkomponentensysteme, die mit dem 1. Fick'schen Gesetz für technische Anwendungen kombiniert werden, um den diffusiven Stofftransport zu beschreiben.

### 2.4.2.3 Molekulare Gasdiffusion

Die molekulare Gasdiffusion tritt hauptsächlich im Bereich der Kontinuumsströmung ( $Kn < 0,01$ ) auf. Dieser Bereich liegt vor, solange die mittlere freie Weglänge deutlich kleiner ist als der Durchmesser der Pore. Ist dies der Fall, stoßen die Moleküle häufiger mit anderen Molekülen zusammen als mit der Porenwand. Somit ist der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Porendurchmesser. In technischen Anwendungen liefert das empirisch ermittelte Modell nach Fuller et al. [64] für die molekulare Gasdiffusion den binären Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  in  $\text{cm}^2/\text{s}$  für eine Gasphasenmischung (Substanz A in einer Substanz B bei „unendlich“ hoher Verdünnung bzw. äquimolarer Gegenstromdiffusion).

$$D_{ij} = \frac{0,001 \cdot T^{1.75} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)}}{p \cdot \left(V_{D,i}^{1/3} + V_{D,j}^{1/3}\right)^2} \quad (38)$$

Dieser binäre Diffusionskoeffizient ist i. d. R mit einem maximalen Fehler von bis zu 5,4 % behaftet. Zur Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten werden neben dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  auch die molare Masse  $M$  und das Diffusionsvolumen  $V_D$  benötigt. In weniger hoch verdünnten Mehrkomponentensystemen ist in vielen Fällen die Anwendung der Stefan-Maxwell-Diffusionsbeziehung (Gleichung (39)) angebracht, da sich die diffundierenden Komponenten gegenseitig beeinflussen. Beispielsweise kann eine hohe Stoffmengenstromdichte einer Komponente dazu führen, dass eine andere Komponente entgegen ihrem Konzentrationsgefälle transportiert wird.

$$\frac{dc_i^M}{dx} = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{y_i \cdot J_j - y_j \cdot J_i}{D_{ij}} \quad (39)$$

Laut Gleichung (39) ist der sich einstellende Konzentrationsgradient  $\frac{dc_i}{dx}$  der Komponente  $i$  von allen Stoffmengenstromdichten und Stoffmengenanteilen abhängig. Bei verdünnten binären Mischungen kann zudem gezeigt werden, dass die Stefan-Maxwell-Gleichung in das 1. Fick'sche Gesetz übergeht.

Im Falle von Mehrkomponentendiffusionsvorgängen in technischen Anwendungen wird dennoch oft vereinfachend die Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes angenommen. In diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  in der Mischung  $D_{i,\text{mix}}$  üblicherweise in Abhängigkeit der Stoffmengenanteile mittels der Gleichung (40) berechnet

$$\frac{1}{D_{i,\text{mix}}} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}} \quad (40)$$

Diese Herangehensweise hat streng genommen nur Gültigkeit bei vernachlässigbaren Stoffmengenstromdichten der Komponenten  $j$ , dann, wenn die Komponente  $i$  in verdünnter Form vorliegt und keine großen Konzentrationsgradienten der Komponente  $j$  vorliegen. Diese Einschränkung wird jedoch in der Praxis oftmals vernachlässigt [65]. Auch wenn eine exakte Beschreibung der physikalischen Phänomene in Mehrkomponentensystemen mittels des Fick'schen Gesetzes nicht möglich ist, so wurde dieses für die hier betrachteten technischen Anwendungen und durchgeführten Experimente dennoch als ausreichend erachtet. Unter dieser Prämisse kann für das vorliegende Mehrkomponentensystem die Gleichung (40) zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen und angewendet werden.

Der Einfluss von Porosität  $\varepsilon$  und Tortuosität  $\tau_T$  des Porengefüges auf die molekulare Gasdiffusion wird durch die Bildung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{i,\text{eff}}$  mithilfe der Gleichung (41) berücksichtigt.

$$D_{i,M,\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau_T} \cdot D_{i,\text{mix}} \quad (41)$$

Die Ermittlung dieser charakteristischen Parameter (Porosität  $\varepsilon$  und Tortuosität  $\tau_T$ ) einer porösen Trennschicht bzw. Membran ist sehr aufwendig. Aufgrund dessen werden bei der Untersuchung und Bewertung der Diffusion und des Stofftransportes verschiedene Annahmen getroffen und Literaturwerte sowie empirische Modelle (siehe Kapitel 2.4.2.5) herangezogen.

#### 2.4.2.4 Knudsen-Diffusion

Die molekulare Diffusion in unstrukturierten und strukturierten Trennschichten ist für viele technische Anwendungen der dominierende Stofftransport, solange die intermolekularen Wechselwirkungen häufiger auftreten als die Wechselwirkungen (Kollisionen) zwischen den Gasteilchen und den Porenwänden. Nimmt Letzteres immer weiter zu und erreicht die Knudsen-Zahl einen Wert von  $Kn > 0,01$ , gewinnt parallel zur freien molekularen Diffusion der Einfluss der Knudsen-Diffusion an Bedeutung. Steigt die Knudsen-Zahl auf sehr große Werte von  $Kn \gg 1$ , überwiegt nur noch die Knudsen-Diffusion. Der Diffusionskoeffizient für die Knudsen-Diffusion kann mithilfe der Gleichung (42) bestimmt werden [63].

$$D_{i,Kn} = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_{mol}}} \quad (42)$$

Hierfür wird die absolute Molekülmasse  $m_{mol}$  benötigt, die sich aus dem Quotienten der Molaren Masse und der Avogadro-Konstante ergibt.

$$m_{mol} = \frac{M_i}{N_A} \quad (43)$$

In Analogie zur Gleichung (41) wird der effektive Diffusionskoeffizient für die Knudsen-Diffusion wie folgt berechnet:

$$D_{i,Kn,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau_T} \cdot D_{i,Kn} \quad (44)$$

Für das Übergangsgebiet zwischen molekularer Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion im Bereich von  $0,1 < Kn < 2$  kann der Diffusionskoeffizient mittels Gleichung (45) abgeschätzt werden.

$$\frac{1}{D_{i,T,\text{eff}}} = \frac{1}{D_{i,Kn,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{i,M,\text{eff}}} \quad (45)$$

### 2.4.2.5 Tortuosität

Die Tortuosität  $\tau_T$  beschreibt als charakteristischer Parameter einer porösen Trennschicht, wie in Gleichung (46) gezeigt, die Abweichung zwischen der mittleren effektiven Transportweglänge  $l_{\text{eff}}$  und der idealen Transportweglänge  $l$  durch die poröse Trennschicht.

$$\tau_T = \left( \frac{l_{\text{eff}}}{l} \right)^2 \quad (46)$$

In der Regel kann die Schichtdicke als ideale Transportweglänge herangezogen werden, da sie den kürzesten Transportweg durch die Trennschicht unter der Annahme einer idealisierten Pore darstellt. Speziell im Falle der idealisierten Pore beträgt daher die Tortuosität  $\tau_T = 1$ , da die mittlere effektive Transportweglänge der idealen Transportweglänge entspricht. Jegliche Abweichung hiervon geht mit einem höheren Grad der Gewundenheit der Transportwege und somit mit einer größeren Tortuosität ( $\tau_T > 1$ ) einher. Die Messung der Tortuosität poröser Strukturen, insbesondere poröser Membranen, ist i. d. R. mit sehr hohem Aufwand verbunden und nur indirekt möglich. Folglich wird die Tortuosität auf Basis der empirisch ermittelten Formeln nach Mackie et al. [66] und Elias-Kohav et al. [67] berechnet.

**Tabelle 5: Empirische Formeln für die Berechnung der Tortuosität poröser Membranen.**

Herstellverfahren	Struktur	Empirische Formel	Referenz
Phaseninversion	Schwammartig	$\tau_T = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon}$	[66] (47)
Recken + Tempern	Gewebe / Fasergeflecht	$\tau_T = \frac{1}{\varepsilon}$	[67] (48)

Diese Formeln stellen eine mathematische Beziehung zwischen der Tortuosität und Porosität her und liefern in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren der porösen Trennschicht eine sehr gute Vorhersage für die Tortuosität [68–71]. Hierbei wird vorwiegend zwischen porösen Trennschichten unterschieden, die mittels Phaseninversion und Recken + Tempern von Folien hergestellt wurden. Letzteres führt zu den bekannten porösen, hydrophoben ePTFE-Membranen (expanded PTFE).

### 2.4.3 Konvektion

Sobald eine Druckdifferenz über der porösen Trennschicht anliegt, ist der dominierende Stofftransport im Bereich der Poren eines membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontakts der konvektive Stoffstrom, außer bei sehr kleinen Poren und damit großen Werten der Knudsen-Zahl. In Abhängigkeit vom thermodynamischen Systemzustand wird die Gasphase außerdem durch Verdampfung der flüssigen Spezies gesättigt. Diese Sättigung führt in Verbindung mit dem konvektiven Stoffstrom zu einem Flüssigkeitsverlust im Mikrokontakt. Hierbei gilt es zu beachten, dass die mathematische Beschreibung der Konvektion für die poröse Struktur (Membran) und die geordnete Struktur (Mikrosieb) in verschiedener Weise erfolgt.

#### 2.4.3.1 Unstrukturierte Trennschicht (Poröse Membran)

Im 19. Jahrhundert beschrieb Henry Darcy [72] empirisch die laminare Durchströmung eines Fluids durch eine poröse Struktur mittels Konvektion als Gesetzmäßigkeit. Die von Darcy entwickelte mathematische Korrelation ist heute als Darcy-Gesetz (Darcy-Gleichung) bekannt und ist eine spezifische Lösung der Navier-Stokes-Gleichung. Angewendet auf einen Mikrokontakt besagt sie, dass der Volumenstrom  $\dot{V}$  eines Fluids durch die poröse Struktur (Porenraum + Matrix einer Trennschicht) direkt proportional zur Druckdifferenz  $\Delta p_{TM}$  zwischen Ein- und Austritt (Transmembrandruck) ist, wie in Gleichung (49) gezeigt [21,22].

$$\dot{V} = \frac{\kappa \cdot A_{\text{active}}}{\eta \cdot l} \cdot \Delta p_{TM} \quad (49)$$

Dabei charakterisiert  $A_{\text{active}}$  die zur Verfügung stehende Fläche (aktive Trennfläche),  $\eta$  die dynamische Viskosität des Fluids und  $l$  die Dicke der Trennschicht. Speziell im Falle des Darcy-Gesetzes beschreibt die intrinsische Permeabilität bzw. der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  mit der SI-Einheit  $\text{m}^2$  die Durchlässigkeit der porösen Struktur (z. B. poröse Membran) und ist nicht mit der Permeabilität einer porenfreien Membran mit der SI-Einheit  $\text{kmol} / \text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  gleichzusetzen. Für die Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  können die in der Tabelle 6 angegebenen Formeln für typische Strukturen nach Krishna et al. [73] verwendet werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher die intrinsische Permeabilität  $\kappa$  nach dem Darcy-Gesetz stets als Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  bezeichnet.

**Tabelle 6: Permeabilitätskoeffizienten für poröse Strukturen nach Krishna et al. [73].**

Struktur	Formel	
Zylindrische Poren (Poiseuille Strömung)	$\kappa = \frac{d_p^2}{32}$	(50)
Dispers verteilte Kugeln (Richardson-Zaki Korrelation)	$\kappa = \left(\frac{d_p^2}{18}\right) \cdot \varepsilon^{2,7}$	(51)
Kugelschüttung (Carman-Kozeney Beziehung)	$\kappa = \left(\frac{d_p^2}{180}\right) \cdot \left(\frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2}\right)$	(52)
Gewebe / Fasergeflecht (Carman-Kozeney Beziehung)	$\kappa = \left(\frac{d_p^2}{80}\right) \cdot \left(\frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2}\right)$	(53)

Hierbei gilt es zu beachten, dass die Ermittlung des Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  unter Verwendung des Darcy-Gesetzes sowohl den konvektiven als auch den diffusiven Anteil am Stofftransport beinhaltet. In diesem Fall wird der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  als effektiver Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  bezeichnet, der den kompletten Stoffstrom charakterisiert. Um den Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  für die Konvektion zu bestimmen, muss zwischen dem diffusiven und konvektiven Anteil am Stofftransport differenziert werden. Hierfür kann das Erweiterte-Fick-Modell für ein Ein- und Zweikomponentensystem aus Kapitel 2.4.4 und die Gleichungen aus Tabelle 6 verwendet werden.

### 2.4.3.2 Strukturierte Trennschicht (Mikrosieb)

Der konvektive Stofftransport in einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) lässt sich ebenfalls vereinfacht mit dem Darcy-Gesetz beschreiben und charakterisieren. Auch hierfür wird dann allerdings formal ein Permeabilitätskoeffizient der Trennschicht benötigt. Im Fall der strukturierten Trennschicht kann dieser jedoch über bekannte Gesetzmäßigkeiten und Modelle, wie in Abbildung 22 und Abbildung 23 gezeigt, bestimmt werden. Insbesondere für strukturierte Trennschichten, wie Mikrosiebe, wurden über die letzten Jahrzehnte hinweg verschiedene Modelle erarbeitet. Dabei zeigen die verschiedenen Literaturstellen, dass diese Modelle nur für Mikrosiebe mit geraden Poren und einem Porendurchmesser  $d_{\text{pore}} > 1\mu\text{m}$  ihre Gültigkeit besitzen [33,34,74]. Für die in dieser Promotionsarbeit untersuchten Mikrosiebe (siehe Kapitel 3.1) wurde auf Grundlage der bereits bestehenden Modelle ein erweitertes Modell für die Durchströmung einer sich hyperbolisch weitenden Mikrosiebpore entwickelt.

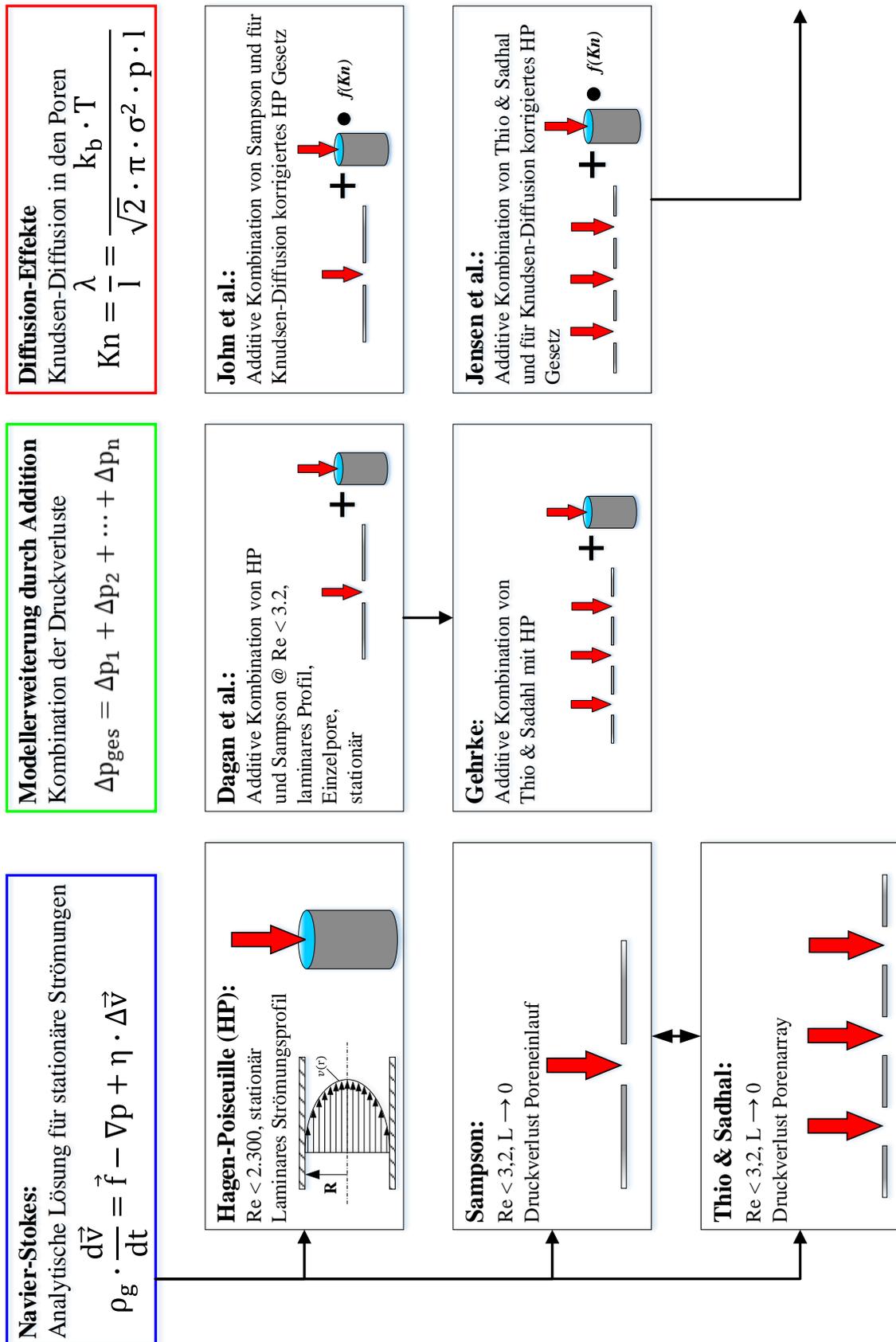


Abbildung 22: Modellübersicht zur Beschreibung des Druckverlustes bzw. des Volumenstroms einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) Teil 1/2.

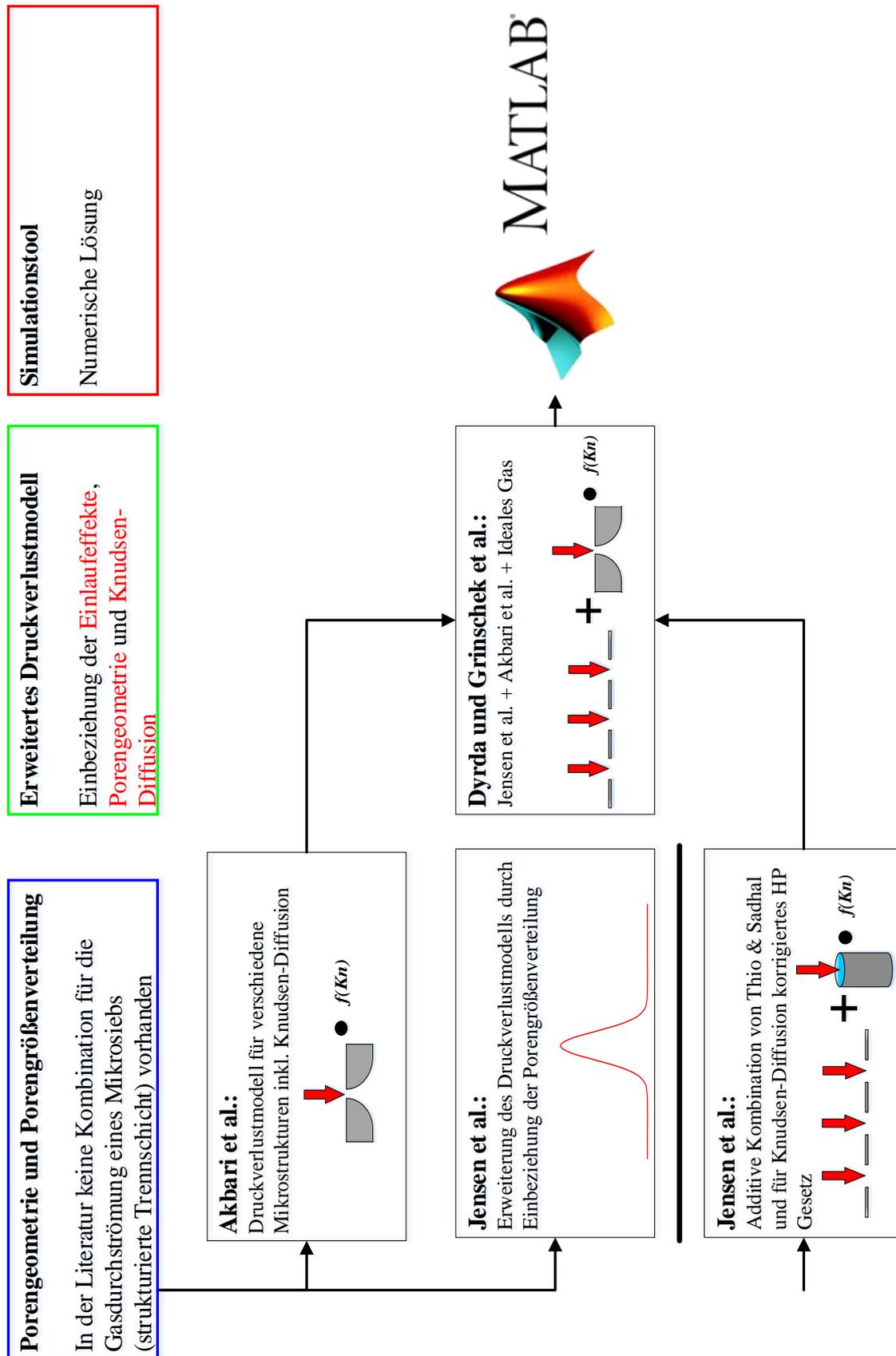
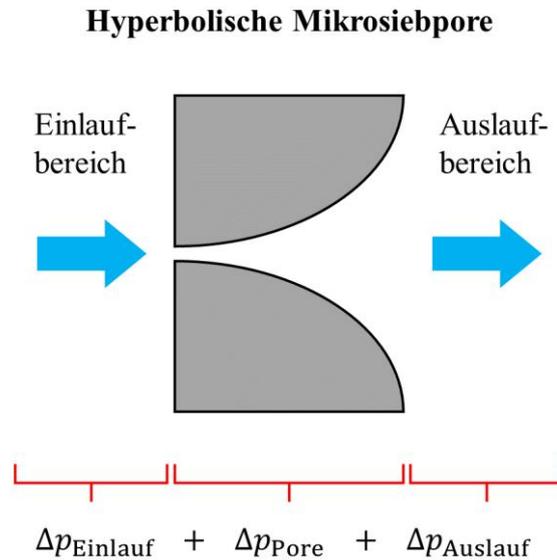


Abbildung 23: Modellübersicht zur Beschreibung des Druckverlustes bzw. des Volumenstroms einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) Teil 2/2.

Hierfür wurde die Transmembrandruckdifferenz als Triebkraft (für den konvektiven Stofftransport durch die Mikrosiebepore) für die Modellierung in drei Bereiche eingeteilt (Abbildung 24).



**Abbildung 24: Einteilung der Transmembrandruckdifferenz bzw. des Druckverlustes entlang einer sich hyperbolisch weitenden Mikrosiebepore.**

Der Transmembrandruck entlang einer Mikrosiebepore setzt sich für die Modellierung aus den Druckverlustkomponenten für den Einlauf, für die Durchströmung der Pore und für den Auslauf zusammen, wobei für die Durchströmung der Pore neben dem Porendesign die Kompressibilität und Gleitströmung berücksichtigt wird. In den nachfolgenden Abschnitten soll auf die einzelnen Arten der Druckverluste eingegangen werden.

### **Ein- und Auslaufströmung**

Der Druckverlust, der durch eine Ein- und Auslaufströmung verursacht wird, lässt sich durch die Gleichung nach Sampson et al. [75] berechnen.

$$\Delta p_{\text{Einlauf+Auslauf}} = \frac{3 \cdot \eta}{r^3} \cdot \dot{V} \quad (54)$$

In einer Arbeit von Dagan et al. [76] wurde zusätzlich festgestellt, dass die Ein- und Auslasseffekte nur einen geringen Einfluss auf den Druckverlust beim Durchströmen der Pore haben. Die minimale Abweichung (< 2 %) zwischen der Lösung nach

Sampson et al. [75] im Vergleich zur Lösung nach Hagen-Poiseuille für eine infinitesimal lange Pore macht die unabhängige Betrachtung und additive Kopplung des Ein- und Auslaufeffektes möglich. Dabei betrachteten Dagan et al. [76] nur eine einzelne Pore, während Tio und Sadhal et al. [77] eine Erweiterung für regelmäßig angeordnete Poren durchführten. Letzteres wurde anschließend durch Jensen et al. [74] adaptiert und auf Basis einer Potenzreihenentwicklung für  $L/r \gg 1$  zu einem Korrekturterm weiterentwickelt:

$$\frac{\Delta p}{\dot{V}} = \frac{3 \cdot \eta}{r^3} \left[ 1 - \frac{2}{3 \cdot \pi} \left( \frac{r}{L} \right)^3 + \text{T. H. O.} \right] \quad (55)$$

wobei hier  $L$  für den Abstand zwischen den Poren (Pitch),  $r$  für den Radius der Pore und T. H. O. für Terme höherer Ordnung steht. Die Terme höherer Ordnung können nach Jensen et al. [74] in Abhängigkeit des zu betrachtenden Systems z. B. den Einfluss der Gleitströmung oder den Einfluss der Trägheit im Bereich des Ein- und Auslasses berücksichtigen. Dabei heben die Autoren hervor, dass diese Einflüsse separat betrachtet werden müssen. Im Falle des hier vorliegenden Mikrosiebs wird der Einfluss dieser Effekte im Ein- und Auslaufbereich als gering eingeschätzt. Folglich wurde in erster Näherung auf die Terme höherer Ordnung verzichtet.

Zur Ermittlung des Gesamtdruckverlustes entlang einer geraden Pore innerhalb einer Trennschicht, durch die das abzutrennende Fluid laminare durchströmt (Poiseuille-Strömung), kann der Korrekturterm aus Gleichung (55) additiv mit dem Druckverlustterm für die Durchströmung einer geraden Pore (Hagen-Poiseuille) erweitert werden.

$$\frac{\Delta p}{\dot{V}} = \frac{8 \cdot \eta \cdot l}{\pi \cdot r^4} + \frac{3 \cdot \eta}{r^3} \left[ 1 - \frac{2}{3 \cdot \pi} \left( \frac{r}{L} \right)^3 \right] \quad (56)$$

Im Fall der untersuchten Mikrosiebe ist dieser Term aufgrund der Porengeometrie separat zu betrachten. Der Einfluss des Porenarrays ist hingegen aufgrund des relativ großen Abstands ( $r/L = 0,05 - 0,1$ ) zu vernachlässigen. Außerdem wird, bedingt durch das hyperbolische Porenprofil, die Lösung von Sampson et al. [75] für zylindrische Poren durch den Faktor 2 dividiert, da die verwendeten Mikrosiebe einen zehnfach größeren Porendurchmesser am Auslass haben. Hierdurch kann der Auslaufeffekt bei der Druckverlustbestimmung vernachlässigt werden.

### Porenströmung ohne Gleitströmung

Die einfachste Möglichkeit, den Druckverlust einer nicht zylindrischen Pore (z. B. hyperbolisches Profil) zu approximieren, ist, die Gleichung nach Hagen-Poiseuille differenziell über die Porenlänge zu betrachten:

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{V}}{\pi} \frac{1}{r(x)^4} \quad (57)$$

In diesem Berechnungsansatz wird jedoch der Einfluss der radialen Strömung, die sich durch das Aufweiten der Porengeometrie einstellt, vernachlässigt. Diese Annahme ist nur für kleine Querschnittsveränderungen bis  $dr_p/dx < 1$  gültig [78,79]. Da die untersuchten Mikrosiebe im Bereich des hyperbolischen Profils der Pore eine sehr starke Querschnittsveränderung aufweisen, ist diese Annahme gesondert zu prüfen. Das hyperbolische Porenprofil des Mikrosiebs aus Kapitel 3.1 beispielsweise weist eine Änderung des Porendurchmesser auf einer Länge von  $2,25 \mu\text{m}$  von  $d_p = 0,5 \mu\text{m}$  ( $r_p = 0,25 \mu\text{m}$ ) auf  $d_p = 5 \mu\text{m}$  ( $r_p = 2,5 \mu\text{m}$ ) auf. Bei Anwendung dieser Werte beträgt die Querschnittsveränderung für das hier betrachtete Mikrosieb  $dr_p/dx = 1$ . Auf Basis dieses Ergebnisses wäre der zuvor vorgestellte Ansatz somit nicht anwendbar. Da sich die Pore durch das hyperbolische Profil kontinuierlich weitete und der Druckverlust der Pore mit  $1/r_p^4$  skaliert, wurde für die Berechnung des Druckverlusts dieser Ansatz trotz der minimalen Überschreitung der Anforderung  $dr_p/dx < 1$  gewählt.

### Porenströmung mit Gleitströmung

Innerhalb einer Mikrosiebpore mit einem Porendurchmesser von  $d_p = 500 \text{ nm}$  ergibt sich bei atmosphärischen Bedingungen und einer mittleren freien Weglänge von  $\lambda = 55,8 \text{ nm}$  für  $\text{CO}_2$  eine Knudsen-Zahl von  $Kn = 0,112$ . Für Knudsen-Zahlen  $Kn < 0,1$  haben Akbari et al. [78,79] ein für Knudsen-Diffusion korrigiertes Hagen-Poiseuille Druckverlustmodell unter Berücksichtigung der Gleitströmung für sich langsam ändernde Querschnitte entwickelt.

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{V}}{\pi} \left( \frac{1}{r(x)^4 - 4 \cdot Kn(x) \cdot r(x)^4} \right) \quad (58)$$

Bei größeren Knudsen-Zahlen überschätzt dieses Modell die Druckverluste. Da sich aber die Knudsen-Zahl nur am Poreneinlass im Grenzbereich befindet und die Abweichung noch vergleichsweise gering ist [80], wurde diese Gleichung für die Beschreibung des Druckverlustes unter Berücksichtigung der Gleitströmung verwendet.

### Volumenänderung

Die bisherigen Modelle sind nur gültig für inkompressible Fluide bzw. nur dann anwendbar, wenn die Volumenänderung des Gases vernachlässigbar ist. Letzteres ist nur bei kleiner Druckdifferenz über die Pore hinweg möglich. Um die Volumenänderung bei größeren Druckdifferenzen zu berücksichtigen, kann das ideale Gasgesetz für eine isotherme Zustandsänderung herangezogen werden.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{konst.} \quad (59)$$

Durch das ideale Gasgesetz kann die Volumenänderung beim Durchströmen der Pore in den zuvor gezeigten Modellen integriert werden. Durch eine zusätzliche Erweiterung mit der reziproken Proportionalität der Knudsen-Zahl zum Druck ( $Kn \sim 1/p$ ) und der Proportionalität zum Porenradius ( $Kn \sim r$ ) ergibt sich final die Gleichung (60) für den entdimensionierten Druck  $P = p/p_0$ .

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{V}_{\text{aus}}}{\pi \cdot p_0 \cdot r(x)^3} \frac{1}{(r(x) \cdot P + 4 \cdot Kn(r_{\text{p,ein}}) \cdot r_{\text{p,ein}})} \quad (60)$$

Zur Lösung dieser Differenzialgleichung 1. Ordnung wurde als Randbedingung der Volumenstrom am Porenauslass ( $\dot{V}_{\text{aus}}$ ) vorgegeben und die Druckdifferenz numerisch in einer Matlab-Routine berechnet. Dabei steht  $p_0$  für den Druck am Porenauslass (Umgebungsdruck) und  $r_{\text{p,ein}}$  für den Porenradius am Poreneingang.

### Porengrößenverteilung

Ein weiterer Einflussparameter auf den Druckverlust bei der Durchströmung eines Mikrosiebs ist die Porengrößenverteilung. Hierfür haben Jensen et al. [74] Korrekturterme für verschiedene Verteilungsarten entwickelt, die auf Gleichung (54) und Gleichung (55) angewendet werden können. Aufgrund der geringen Standardabweichung bei der Porengrößenverteilung je Modul von etwa 2 – 3 % unter der Annahme einer Normalverteilung wurde hier jedoch auf den Korrekturterm verzichtet. Viel gravierender wirkt sich die Standardabweichung des mittleren Porendurchmessers auf

den Druckverlust aus. Liegt die relative Standardabweichung nur bei  $\sigma = 5\%$ , kommt es aufgrund der starken Abhängigkeit in Gleichung (57) zu einer Abnahme des Druckverlusts von über 20 % beim Durchströmen einer geraden Pore. In den Korrekturtermen nach Jensen et al. [74] wird diese starke Abweichung nicht berücksichtigt. Bereits Yang et al. [26] machten beim direkten Vergleich modellierter und experimenteller Daten auf dieses Problem aufmerksam.

### Zusammenfassung

Die zuvor vorgestellten Modelle zur Berechnung des druckverlustabhängigen Volumenstroms zeigen in erster Näherung, dass der Volumenstrom proportional zu  $\Delta p_{\max}(r)$  und  $r^4$  ist. Gleichzeitig wird  $\Delta p_{\max}(r)$  durch den Wassereintrittsdruck (siehe Gleichung (22)) begrenzt, der eine reziproke Abhängigkeit vom Porendurchmesser aufweist. Durch diesen Zusammenhang wird klar, dass kleinere Porenradien zu einem größeren maximalen Druck führen, die effektiv abgetrennte Gasmenge jedoch signifikant abnimmt.

$$\dot{V}_{\max} \sim \Delta p_{\max}(r) \cdot r^4 \sim r^3 \quad (61)$$

Daher ist das Beschichtungsziel für die Modifizierung der Mikrosiebe ein möglichst hoher Kontaktwinkel bei einer minimalen Schichtdicke. Zusätzlich muss die Schichtdicke und der finale Porendurchmesser so gewählt sein, dass Druckschwankungen im Mikrokontakt nicht zu einem verfrühten Wasserdurchtritt und somit Versagen des Mikrosiebs führen.

### 2.4.4 Erweitertes-Fick-Modell

Für Ein- und Zweikomponentensysteme kann das Zusammenwirken der verschiedenen Transportmechanismen in einer porösen Trennschicht mit dem Erweiterten-Fick-Modell (kurz EFM) beschrieben werden. Im EFM werden der konvektive und diffusive Stofftransport in der porösen Trennschicht wie in Gleichung (62) gezeigt additiv miteinander verknüpft.

$$J_i = J_{D,i} + J_K \cdot y_i \quad (62)$$

Für die Ermittlung des diffusiven Stoffstroms  $J_{D,i}$  der Komponente  $i$  wird in Gleichung (67) das Fick'sche-Diffusions-Gesetz, der hierfür erforderliche Diffusionskoeffizient aus Kapitel 2.4.2 und das ideale Gasgesetz herangezogen.

$$J_{D,i} = -D_i \frac{dc_i}{dx} = -\frac{D_i}{R \cdot T} \frac{dp_i}{dx} = -\frac{D_i}{R \cdot T} \frac{d(y_i \cdot p)}{dx} \quad (63)$$

Der konvektive Stoffstrom wird mit dem Darcy-Gesetz auf Basis der Gleichung (64) bestimmt. Der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  kann unter Verwendung der Gleichungen aus Tabelle 6 berechnet werden

$$J_K = -\frac{p}{R \cdot T} \frac{\kappa dp}{\eta dx} \quad (64)$$

Durch einsetzen der Gleichungen (63) und (64) in Gleichung (62) ergibt sich das erweiterte-Fick-Modell für Ein- und Zweikomponentensysteme.

$$J_i = -\frac{D_i}{R \cdot T} \frac{dp_i}{dx} - \frac{p}{R \cdot T} \frac{\kappa dp_i}{\eta dx} \quad (65)$$

Für den diffusiven Stofftransport innerhalb der gasgefüllten Poren eines membran-/mikrosiebasierten Mikrokontakts muss a) der gasbedeckte und b) der flüssigkeitsbedeckte Bereich der Trennschicht im Feed-/Retentatkanal separat voneinander betrachtet werden (siehe Abbildung 19)). Während bei a) die gasförmige Phase der Zweiphasenströmung mit den gasgefüllten Poren in direktem Kontakt steht und von der flüssigen Phase der Zweiphasenströmung umgeben wird, befindet sich bei b) die flüssige Phase der Zweiphasenströmung im direkten Kontakt zu den gasgefüllten Poren der Trennschicht. Aufgrund dieser Konstellation geht bei ~~a) und b)~~ dem Diffusionsprozess in den Poren der Trennschicht ein Stoffübergangs- und Stoffdurchgangsprozess an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas voraus. Für den hier betrachteten Mikrokontakt werden zwecks Vereinfachung die eingangs aufgeführten Annahmen zum Stofftransport übernommen:

- Gas/Flüssig-Phasentrennung erfolgt nur im gasbedeckten Teil der Membran (abhängig vom Strömungszustand der Zweiphasenströmung)
- Gas- und Flüssigphase sind ideal durchmischt (Stofftransportwiderstände zwischen Gas- und Flüssigphase werden nicht berücksichtigt)
- Gas- und Flüssigphase stehen im Gleichgewicht (äquimolarer Stoffstrom)

Auf Basis dieser Annahme verläuft der Stoffübergang und Stoffdurchgang (Verdampfungsprozess) an der Phasengrenzfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase bei ~~a) und b)~~ aufgrund der Zweiphasenströmung so schnell, dass sich ein Gas- und Flüssigkeitsgleichgewicht in den jeweiligen Phasen einstellt (Sättigung). Zudem wird das Gas- und Flüssigkeitsgleichgewicht durch die Verweilzeit des Gases in der  $\mu$ DMFC begünstigt. Hierdurch kann vereinfacht angenommen werden, dass in den Poren der Trennschicht bei b) eine reine Diffusion innerhalb der gasgefüllten Pore (Stoffübergang durch die gasgefüllte Pore) stattfindet, während bei a) ein zusätzlicher Stofftransport durch Konvektion erfolgt. Lauf Definition wirkt die Diffusion unabhängig von der betrachteten Spezies in alle Raumrichtungen. Daher kann in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten auch eine gasförmige Spezies wie z. B. Stickstoff ausgehend vom Permeatkanal in den Feed-/Retentatkanal diffundieren. Liegt jedoch ein Transmembrandruck (Differenzdruck über die Poren) an, überlagert bei a), also beim gasbedeckten Teil der Trennschicht, ein Konvektionsstrom die Diffusion. Hierdurch werden die in den Feedkanal per Diffusion transportierten Gasteilchen per Konvektion zurück in den Permeatkanal transportiert.

Aufgrund des typischen Aufbaus polymerbasierter Membranen, die üblicherweise aus Stabilitätsgründen aus einem aktiven Teil (Active Layer) mit einer Dicke im Bereich einiger Nanometer und einem Trägermaterial (Support) mit einer Dicke im Bereich von einigen Mikrometern (siehe Kapitel 3.1) bestehen, muss der Stofftransportwiderstand und somit der Diffusionskoeffizient beider Schichten berücksichtigt werden. Um den diffusiven Stoffstrom bzw. den Volumenstrom  $\dot{V}_{i,diff}$  einer Komponente  $i$  (z. B. Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$ ) durch die Poren einer mehrschichtigen Trennschicht zu approximieren, wird das Fick'sche-Gesetz [63] unter Einführung eines Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta_i$  für die Trennschicht angewendet.

$$\dot{V}_{i,D} = \beta_i \cdot A \cdot \Delta y_i \quad (66)$$

Für die Bestimmung des Volumenstroms  $\dot{V}_{i,D}$  wird neben dem Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta_i$  für die Trennschicht die Oberfläche  $A$  der Trennschicht und die Differenz des molaren Stoffmengenanteiles  $\Delta y_i$  im Gas über die Trennschicht benötigt. Im Falle polymerbasierter Membrane wird ein Stofftransportwiderstand  $1/\beta_T$  für die Trennschicht benötigt, der die Stofftransportwiderstände der einzelnen Schichten (Support

und aktive Membran) berücksichtigt. Hierfür werden die beiden Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta_{i,k}$  der jeweiligen Schicht  $k$  anhand der Gleichung (68) berechnet und in Gleichung (67) eingesetzt. Transportwiderstände vom Phasenkern zur Oberfläche der Trennschicht werden vernachlässigt.

$$\frac{1}{\beta_T} = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{1}{\beta_{i,k}} \quad (67)$$

mit

$$\beta_{i,k} = \frac{D_{i,\text{eff},k}}{l_k} \quad (68)$$

Dabei beschreibt  $l_k$  die Dicke der jeweiligen Schicht  $k$  und  $D_{i,\text{eff},k}$  den effektiven Diffusionskoeffizienten in der jeweiligen Schicht  $k$ . Welcher Diffusionskoeffizient (molekulare Gasdiffusion, Knudsen-Diffusion bzw. Diffusion im Übergangsbereich) in der jeweiligen Schicht herangezogen wird, ist abhängig vom Porendurchmesser und der Knudsen-Zahl.

Alternativ kann der Stofftransportkoeffizient durch experimentelle Bestimmung des Konzentrationsverlaufs ermittelt werden. Hierfür wird ein idealisiertes Plug-Flo-System angenommen, was zu folgender differenzieller Bilanzgleichung führt:

$$d\dot{n}_i = \dot{V}_{ges} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot dy_i = \beta_i \cdot b_{\text{Kanal}} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot (y_i^* - y_i) \cdot dx \quad (69)$$

Dabei steht  $\dot{V}_{ges}$  für den Gesamtvolumenstrom,  $y_i^*$  für den maximalen Stoffmengenanteil eines Stoffes  $i$  in der Gasphase im Sättigungszustand,  $y_i$  für den gemessenen Stoffmengenanteil eines Stoffes  $i$  in der Gasphase,  $b_{\text{Kanal}}$  für die Kanalbreite. Durch Trennung der Variablen und Integration der Gleichung (69) erhält man für die Berechnung des Stofftransportkoeffizienten die Gleichung (70).

$$\beta = \frac{\ln(y_i^* - y_{i,\text{aus}})}{\ln(y_i^* - y_{i,\text{ein}})} \cdot \frac{\dot{V}}{b_{\text{Kanal}} \cdot l_{\text{Kanal}}} \quad (70)$$

Unter Berücksichtigung des Roultschen und Daltonschen Gesetzes kann für reines Wasser mit  $y_{\text{H}_2\text{O}}^* = p_{i,\text{sat}}(T)/p$  ein maximaler Stoffmengenanteil in Luft nach dem VDI Wärmeatlas [81] von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^* = 0,02485$  für weiterführende Berechnung angesetzt werden.

### 2.4.5 Dusty-Gas-Modell

Um in Multikomponentensystemen das Zusammenwirken der verschiedenen Transportmechanismen in porösen Trennschichten zu beschreiben, kann das Dusty-Gas-Modell (kurz DGM) verwendet werden [82]. Dieses Modell lässt sich aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme, dass die Wände der porösen Trennschicht als bewegungslos verharrende „Staubpartikel“ betrachtet werden, ableiten. Dabei werden die Staubpartikel als Pseudomolekülspezies behandelt. Der konvektive und diffusive Stofftransport in der porösen Trennschicht wird im DGM, wie in Gleichung (71) gezeigt, ebenfalls additiv miteinander verknüpft.

$$J_i = J_{D,i} + J_K \cdot y_i \quad (71)$$

In der Literatur ist die additive Verknüpfbarkeit der Konvektion und Diffusion durch das DGM nicht unumstritten. Es existieren alternative Modelle, wie z. B. das Binary-Friction-Model (BFM), die den konvektiven Transport konsistent im Diffusionsterm mitberücksichtigen [83,84]. Für praktische Zwecke ergeben sich daraus jedoch oft kaum Unterschiede, sodass sich das DGM ungeachtet dieser Kritik in vielen Beispielen bewährt hat [85,86].

Vereinfacht lässt sich das DGM für poröse Trennschichten durch die Verschaltung von Transportwiderständen beschreiben. Dabei verhalten sich die molekulare Gasdiffusion und die Knudsen-Diffusion wie in Reihe geschaltete Widerstände. Hierdurch lassen sich die Konzentrationsgradienten gemäß der molekularen Gasdiffusion und der Knudsen-Diffusion wie in Gleichung (72) gezeigt miteinander verknüpfen:

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{dc_{M,i}}{dx} + \frac{dc_{Kn,i}}{dx} = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{y_i \cdot J_{D,j} - y_j \cdot J_{D,i}}{D_{ij}} - \frac{J_{D,i}}{D_{i,Kn}} \quad (72)$$

Durch Umstellung der Gleichung (71) nach  $J_{D,i}$  respektive  $J_{D,j}$  und einsetzen in Gleichung (72) ergibt sich die Gleichung (73).

$$\frac{dc_i}{dx} = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{y_i \cdot J_j - y_j \cdot J_i}{D_{ij}} - \frac{J_i}{D_{i,Kn}} + \frac{J_K \cdot y_i}{D_{i,Kn}} \quad (73)$$

Hier wird zusätzlich mit Gleichung (74) erweitert, die das Darcy-Gesetz (vgl. Gleichung (49)) implementiert, um den konvektiven Transport zu beschreiben.

$$J_K = - \frac{p}{R \cdot T} \frac{\kappa}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (74)$$

Ersetzen von  $c_i$  in Gleichung (73) durch  $y_i$  unter Berufung auf das ideale Gasgesetz liefert nach Umstellen:

$$\frac{p}{R \cdot T} \frac{dy_i}{dx} = \underbrace{\sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{\overbrace{y_i \cdot J_j - y_j \cdot J_i}^{\text{A}}}{D_{ij}} - \frac{\overbrace{J_i}^{\text{B}}}{D_{i,Kn}}}_{1} - \underbrace{\frac{y_i}{R \cdot T} \left( 1 + \frac{\kappa \cdot p}{\eta \cdot D_{i,Kn}} \right) \frac{dp}{dx}}_{2} \quad (75)$$

Der Stofftransport durch die Diffusion wird durch Term (1) beschrieben. Dieser Term beinhaltet die Stefan-Maxwell-Gleichung für die molekulare Gasdiffusion (A) und die Knudsen-Diffusion (B). Die Konvektion wird durch Term (2) beschrieben, der das Darcy-Gesetz als Transportgleichung beinhaltet.

## 2.4.6 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

In der  $\mu$ DMFC und im Mikrokontaktors steht die Gasphase der Zweiphasenströmung dauerhaft in Kontakt mit der Flüssigphase. An der Phasengrenzfläche kommt es aufgrund von thermodynamischen Ausgleichsprozessen zu einer Verdampfung der Flüssigkeit und zu einer Auflösung des Gases. Diese Prozesse werden durch die kleinen Kanalabmessungen in mikrofluidischen Systemen, die eine hohe Phasengrenzfläche pro Volumen mit sich bringen, begünstigt [87]. Daher kann beim Betrieb der  $\mu$ DMFC vereinfachend von einer vollständigen Sättigung der Flüssig- und Gasphase in den Strömungskanälen ausgegangen werden.

### 2.4.6.1 Verdampfung

Flüssigkeitsverluste während des Betriebes einer  $\mu$ DMFC treten in erster Linie, bei Vernachlässigung des Sweepgaseinsatzes, durch die Sättigung der entstehenden  $\text{CO}_2$ -Gasphase auf, die im direkten Kontakt zur Flüssigkeit steht. Der Sättigungsprozess erfolgt an der Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase durch Verdampfung der Flüssigkeit unterhalb des Siedepunktes. Dieser Prozess erfolgt, solange das  $\text{CO}_2$ -Gas gasförmige Flüssigkeitsmoleküle aufnehmen kann. Zur Quantifizierung der Flüssigkeitsverluste wird der Flüssigkeitsgehalt  $X_{F,i}$  für die Komponente  $i$  eingeführt, die das Verhältnis zwischen Flüssigkeitsmenge  $m_{l,i}$ , einer Komponente  $i$  in kg und trockenem Gas  $m_{g,\text{trocken}}$  in kg angibt.

$$X_{F,i} = \frac{m_{l,i}}{m_{g,\text{trocken}}} \quad (76)$$

Hierbei steht  $X_{F,i} = 0$  für ein trockenes Gas und  $X_{F,i} = X_{S,i}$  für ein gesättigtes Gas. Im Standardfall (technische oder atmosphärische Luft und Wasser) bewegt sich der Flüssigkeitsgehalt je nach Temperatur im Bereich von  $0 < X_{F,\text{H}_2\text{O}} < 0,2$ . In der  $\mu$ DMFC gilt dieser Standardfall nur für den Kathodenkreislauf. Im Anodenkreislauf hingegen sind erhöhte Werte aufgrund des flüchtigeren Methanols (Dampfdruck) im Wasser-Methanol-Gemisch zu erwarten. Zur Beschreibung des Sättigungszustands wird die relative Feuchte  $\varphi_{F,i}$  für einen Reinstoff  $i$  bzw. Gemisch  $i$  eingeführt, die das Verhältnis zwischen Dampfdruck bzw. Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit  $p_i$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p_{i,\text{sat}}(T)$  eines Reinstoffes  $i$  bzw. eines Gemisches  $i$  (z. B. Wasser-Methanol-Gemisch) beschreibt.

$$\varphi_{F,i} = \frac{p_i}{p_{i,\text{sat}}(T)} \quad (77)$$

Durch die Kenntnis der Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Stoffmengenanteil bzw. Stoffmenge) lässt sich das thermodynamische Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht für einen Reinstoff bzw. für ein Gemisch (z. B. Wasser-Methanol) vollständig beschreiben. Speziell für Gemische ist die mittlere molare Masse der Flüssigkeit und der Sättigungsdampfdruck des Gemisches unter Verwendung der Stoffmengenanteile im Flüssigkeitsgemisch zu ermitteln. Unter Berücksichtigung des Dalton'schen und Raoult'schen-Gesetzes und der Zustandsgleichung für ein ideales Gas unter Berück-

sichtigung einer idealen Mischung kann der Flüssigkeitsgehalt  $X_{F,i}$  für einen Reinstoff oder für ein Gemisch für verschiedene relative Feuchten  $\varphi_{F,i}$  mittels Gleichung (78) bestimmt werden. Der Flüssigkeitsgehalt eines mit einem Reinstoff  $i$  bzw. mit einem Gemisch  $i$  gesättigten Gases  $x_{S,i}$  ergibt sich unter Verwendung einer relativen Feuchte  $\varphi_{F,i} = \varphi_{S,i} = 1$  (100%). Die molare Masse des zu sättigenden Gases ist unter  $M_g$  anzugeben.

$$X_{F,i} = \frac{M_{l,i}}{M_g} \cdot \frac{\varphi_{F,i} \cdot p_{i,sat}(T)}{p - \varphi_{F,i} \cdot p_{i,sat}(T)} \quad (78)$$

Für die Kathodenluft und für das  $CO_2$ , die als Reaktionsprodukte in der  $\mu DMFC$  auf der Kathoden- bzw. Anodenseite anfallen und sich mit dem verbliebenen Wasser bzw. Wasser-Methanol aufgrund der Zweiphasenströmung vollständig sättigen, beträgt die relative Feuchte im Idealfall  $\varphi_{F,i} = 1$ . Dieser Wert entspricht einer vollständigen Sättigung (siehe Gleichung (77)). Die temperaturabhängigen Sättigungsdampfdrücke für Wasser und Methanol lassen sich mit Hilfe der Antoine-Gleichung (siehe Gleichung (79)) bestimmen.

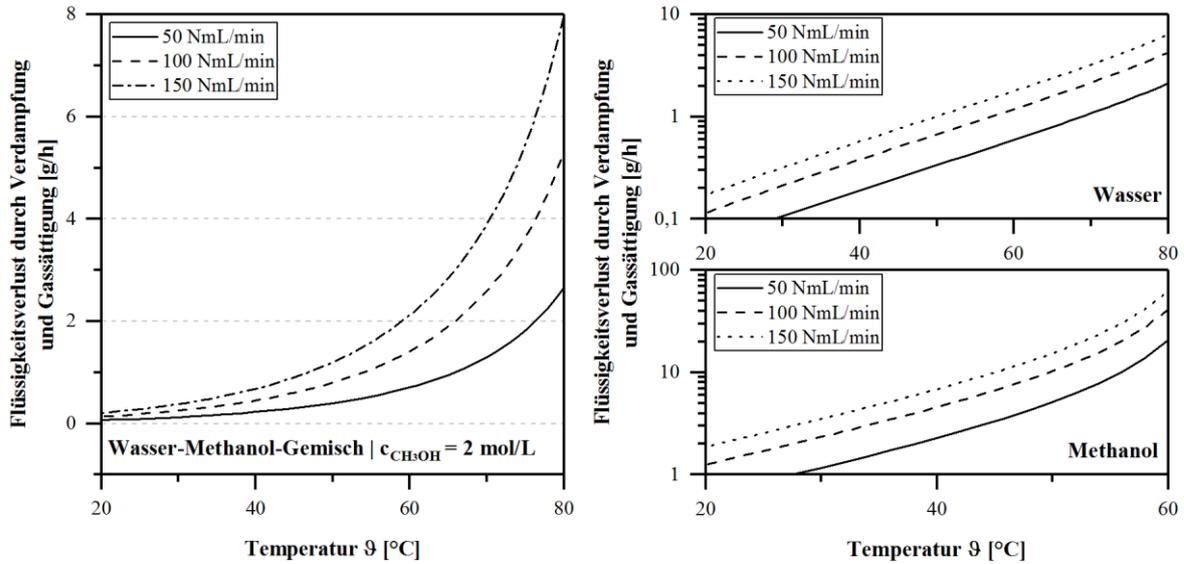
$$\ln \left[ \frac{p_{i,sat}(T)}{\text{bar}} \right] = K_{1,i} - \frac{K_{2,i}}{\left( \frac{9}{^\circ C} + K_{3,i} \right)} \quad (79)$$

Die erforderlichen Antoine-Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7: Antoine-Parameter für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks  $p_{i,sat}(T)$ .**

Stoffsystem	$K_1$	$K_2$	$K_3$	Temperaturbereich	Quelle
Wasser	16,3872	3885,7	230,17	-11 bis -83 °C	[88]
Methanol	16,5785	3638,27	239,5	0 °C bis 200 °C	[88]

Unter Anwendung von Gleichung (78) können die Verlustmengen, die durch Verdampfung, Sättigung und konvektive Abtrennung im Mikrokontaktoren verloren gehen, theoretisch berechnet werden. In Abbildung 25 sind die berechneten Verlustmengen durch Verdampfung eines Wasser-Methanol-Gemischs und Sättigung eines Gasstroms beispielhaft gezeigt. Die Verlustmengen für reines Wasser und Methanol sind im rechten Teil der Abbildung in logarithmischer Skalierung gezeigt.



**Abbildung 25:** Verlustmenge an Flüssigkeit durch Verdampfung und Sättigung in Abhängigkeit der Temperatur, beispielhaft gezeigt für drei verschiedene CO<sub>2</sub>-Volumenströme.

Bereits bei der Betrachtung der Verdampfung der Flüssigkeit und Sättigung des CO<sub>2</sub>-Volumenstroms bei einer Temperatur von 60 °C sind Verlustmengen von bis zu 2 g/h für eine kompakte und portable  $\mu$ DMFC enorm. Diese hohen Verlustmengen müssen durch entsprechend verschaltete Temperaturmanagementsysteme unter Verwendung von Wärmeübertragern vermieden werden. Zusätzlich kann das anfallende Wasser vom Kathodenkreislauf zum Ausgleich des Flüssigkeitsverlustes im Anodenkreislauf genutzt werden. Für den erfolgreichen Betrieb ist daher zwingend ein übergeordnetes Wassermanagementsystem vorzusehen.

#### 2.4.6.2 Löslichkeit

Die Beschreibung der Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit erfolgt i. d. R. mithilfe des Henry-Gesetzes. Dieses geht von der Proportionalität zwischen der Konzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit und dem Partialdruck des entsprechenden Gases in der Gasphase über der Flüssigkeit aus. Im Falle vom CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O kann der temperaturabhängige Löslichkeitskoeffizient (CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) näherungsweise mit der empirisch entwickelten Gleichung von Weiss et al. [89] bestimmt werden:

$$k_{\text{HC,CO}_2} = \exp \left\{ X_1 + X_2 \cdot \frac{100 \text{ K}}{T} + X_3 \cdot \ln \left( \frac{T}{100 \text{ K}} \right) \right\} \cdot \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}} \right] \quad (80)$$

mit  $k_{\text{HC,CO}_2}$  als Löslichkeitskoeffizient (Henry) von CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit der Konstanten  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  und der Temperatur  $T$ .

$$X_1 = -58,9031; \quad X_2 = 90,5069; \quad X_3 = 22,294 \quad (81)$$

In Wasser-Methanol-Gemischen nimmt die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  aufgrund des polaren Lösungsmittels Methanol gegenüber reinem Wasser signifikant zu, wie Schüler et al. [90] dokumentierten. Dabei stellten die Autoren fest, dass sich die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einem Wasser-Methanol-Gemisch mit einer Konzentration von 2 mol / l und einer Temperatur von 30 °C um 20 % erhöht. Hieraus abgeleitet ergibt sich ein Korrekturfaktor von  $f_K(T = 303 \text{ K}, c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2 \text{ mol/L}) = 1,2$ . Bei 40 °C deckte sich die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  für das 2-molare Wasser-Methanol-Gemisch mit der für reines Wasser bei gleicher Temperatur. Aus diesem Ergebnis lässt sich ein Korrekturfaktor von  $f_K(T = 313 \text{ K}, c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2 \text{ mol/L}) = 1,0$  ableiten. Eine Reduzierung der Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  um mindestens 70 % ist bei Temperaturen von 60 °C beobachtet worden. Hierauf basierend kann ein Korrekturfaktor von  $f_K(T = 60 \text{ °C}) = 0,3$  abgeleitet werden.

Infolge dieser Erkenntnis lässt sich der Löslichkeitskoeffizient mit den zuvor abgeleiteten Korrekturfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur für ein Wasser-Methanol-Gemisch mit einer Konzentration von  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2 \text{ mol/L}$  anpassen. Der maximal gelöste  $\text{CO}_2$ -Volumenstrom kann dann mit Gleichung (82) bestimmt werden.

$$\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{sol}} = f_K(T) \cdot \dot{V}_1 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2}(T) \cdot p \cdot v_{\text{m}, \text{CO}_2} \quad (82)$$

Zur Berechnung wird der Löslichkeitskoeffizient  $k_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2}$  von  $\text{CO}_2$  in Wasser nach Gleichung (80) bestimmt und mit dem Volumenstrom des Wasser-Methanol-Gemisches  $\dot{V}_1$ , den abgeleiteten Korrekturfaktoren  $f_K(T, c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2 \text{ mol/L})$  nach Schüler et al. [90], dem Druck  $p$  und dem molaren Volumen  $v_{\text{m}, \text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}}$  von  $\text{CO}_2$  multipliziert.

## 2.5 Bewertung der Trenneffizienz

### 2.5.1 Permeabilität und Permeanz

Der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  ist eine experimentell einfach zugängliche Membrankonstante, die die Fluiddurchlässigkeit eines porösen Materials beschreibt. Dabei gilt es zu beachten, dass der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  den konvektiven und diffusiven Stofftransport beinhaltet. Rechnerisch lässt sich der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  durch Umstellen der Gleichung (49) ermitteln.

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{\dot{V} \cdot \eta \cdot l}{A_{\text{active}} \cdot \Delta p_{\text{TM}}} \text{ mit der Einheit [m}^2\text{]} \quad (83)$$

Hierfür wird in den meisten Fällen experimentell der sich einstellende Transmembrandruck bei einem konstanten Volumenstrom bestimmt. Für strukturierte Trennschichten wie z. B. Mikrosiebe kann anstelle des effektiven Permeabilitätskoeffizienten die Permeanz  $\kappa_{\text{P}}$  bestimmt werden. Hierdurch entfällt der Bezug des effektiven Permeabilitätskoeffizienten auf eine feste Trennschichtlänge, da in diesem Fall bedingt durch die Struktur möglicherweise nur Inhomogenitäten vorliegen, die eine lineare Abhängigkeit von  $\kappa_{\text{eff}}$  von der Schichtdicke  $l$  verhindern.

$$\kappa_{\text{P}} = \frac{\kappa_{\text{eff}}}{l} = \frac{\dot{V} \cdot \eta}{A_{\text{active}} \cdot \Delta p_{\text{TM}}} \text{ mit der Einheit [m]} \quad (84)$$

Wird der Transmembrandruck  $\Delta p_{\text{TM}}$  als Funktion vom Volumenstrom  $\dot{V}$  aufgetragen, lässt sich aus der Steigung der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  bzw. Permeanz  $\kappa_{\text{P}}$  (vgl. Gleichung (85)) bestimmen.

$$\Delta p_{\text{TM}} = \frac{\eta \cdot l}{A_{\text{active}} \cdot \kappa_{\text{eff}}} \cdot \dot{V} \quad (85)$$

Für die Ermittlung des Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  der Trennschicht muss der diffusive und konvektive Stoffstrom anhand des Erweiterten-Fick-Modells aus Kapitel 2.4.4 für Ein- und Zweikomponentensysteme bestimmt werden. Als Ausgangsbasis

können die experimentell ermittelten Daten für den effektiven Permeabilitätskoeffizienten herangezogen werden. Durch einen Parameterfit der Porosität  $\varepsilon$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lässt sich für Gewebe und Fasergeflechte, die typischerweise als hydrophobe polymerbasierte Membranen zum Einsatz kommen, der diffusive und konvektive Stoffstrom ermittelt und der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  mithilfe der Gleichung (53) berechnen.

Um den effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$  bzw. die Permeanz  $\kappa_P$  unabhängig von der zur Verfügung stehenden Trennfläche beurteilen zu können, kann anstelle des Transmembrandrucks die auf die Membran wirkende Kraft  $F_{\text{TM}}$  betrachtet werden. Hierdurch lässt sich die Permeabilität bzw. Durchlässigkeit unabhängig von der zur Verfügung stehenden Trennfläche beurteilen.

$$F_{\text{TM}} = \frac{\eta \cdot l}{\kappa_{\text{eff}}} \cdot \dot{V} \quad (86)$$

Steht jedoch die zur Verfügung stehende Trennfläche (aktive Membranfläche) zur Beurteilung der gas/flüssig-Phasentrennung im Fokus, muss zusätzlich die Zweiphasenströmung berücksichtigt werden. Grund hierfür ist die Flüssigkeit der Zweiphasenströmung, die einen Teil der Fläche unzugänglich für das abzutrennende Gas macht. Folglich kann das Gas über diesen Anteil des Trennbereichs nicht den Mikrokontaktor verlassen. Daher wird die aktive Membranfläche im Allgemeinen als prozentualer Anteil der maximalen Trennfläche definiert und über einen vereinfachten Ansatz berechnet. Dabei gilt es zu beachten, dass der vereinfachte Ansatz nur bei quasi stationären Strömungszuständen angewendet werden kann. Hierfür sollte die Zweiphasenströmung nahezu konstant sein und der Abtrennprozess gleichmäßig verlaufen, sodass der Anteil der von der Flüssigkeit belegten Fläche zeitlich nahezu konstant ist. Alternativ kann ein zeitlich gemittelter Wert eine erste Orientierung liefern.

### 2.5.2 Aktive Trennfläche

Aufgrund der Fluidverteilung der Zweiphasenströmung während der gas/flüssig-Phasentrennung kann ein Teil der zur Verfügung stehenden Trennfläche nicht genutzt werden. Daher ist für die Auslegung eines Mikrokontaktors die Kenntnis der aktiven Trennfläche  $A_{\text{active}}$  von großem Interesse. Die Ermittlung der aktiven Trennfläche

kann über die effektiven Permeabilitätskoeffizienten erfolgen. Hierfür wird der effektive Permeabilitätskoeffizient einer Einphasenströmung, wie mit Gleichung (87) gezeigt, ins Verhältnis zu dem einer Zweiphasenströmung gesetzt, um die aktiv an der Trennung beteiligte Trennfläche zu ermitteln:

$$A_{\text{active}} = A_{\text{TF}} \cdot \frac{\kappa_{\text{eff,ZPS}}}{\kappa_{\text{eff,EPS}}} \quad (87)$$

In Gleichung (87) steht  $A_{\text{TF}}$  für die maximal verfügbare Trennfläche,  $\kappa_{\text{eff,ZPS}}$  für den gemessenen effektiven Permeabilitätskoeffizienten einer Zweiphasenströmung und  $\kappa_{\text{eff,EPS}}$  für den gemessenen effektiven Permeabilitätskoeffizienten einer Einphasenströmung.

### 2.5.3 Abtrenngrad eines Mikrokontaktors

Die Charakterisierung der Trenneffizienz erfolgt in erster Linie anhand vom Abtrenngrad  $\eta_{S,i}$ , die den mit dem Permeat abgetrennten Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{i,\text{perm}}$  der Komponente  $i$  ins Verhältnis zum mit dem Feed zugeführten Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{i,\text{feed,in}}$  der Komponente  $i$  setzt. Auf Basis dieses Verhältnisses lässt sich der Abtrenngrad und somit die Effizienz der Separation bewerten.

$$\eta_{S,i} = \frac{\dot{n}_{i,\text{perm}}}{\dot{n}_{i,\text{feed,in}}} \text{ bzw. } \eta_S = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{perm}}}{\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{feed,in}}} \quad (88)$$

Die maximal abtrennbare Stoffmenge lässt sich theoretisch mit dem Darcy-Gesetz unter Kenntnis des Differenzdrucks, des Permeabilitätskoeffizienten, der Viskosität und der aktiven Trennfläche berechnen. Liegen die Werte der zugeführten Gasmenge unterhalb des berechneten Wertes, dann ist die erwartungsgemäß abgetrennte Stoffmenge gleich der zugeführten Stoffmenge und  $\eta_{S,i} = 1$ . Wird die maximale abtrennbare Stoffmenge erreicht und nimmt die zugeführte Stoffmenge weiter zu, dann sinkt der Abtrenngrad  $\eta_{S,i}$  und weist einen regressiven Verlauf auf, wie in Abbildung 26 gezeigt.

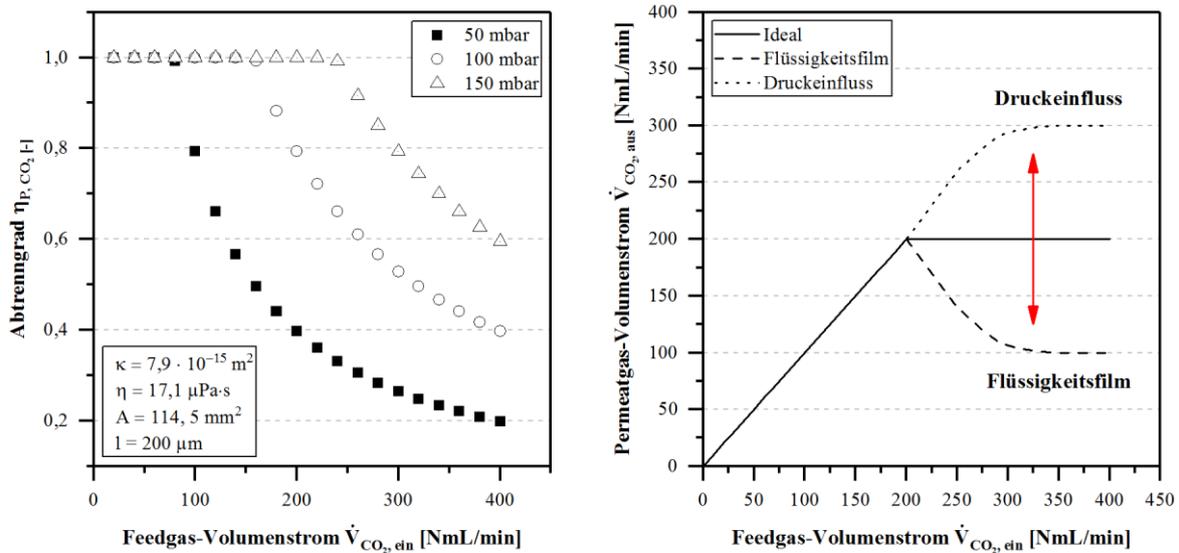


Abbildung 26: Theoretischer Verlauf des Abtrenngrads  $\eta_{S,i}$  (linke Abbildung) und theoretischer Vergleich zwischen Permeat- und Feedgas-Volumenstrom (rechte Abbildung).

Eine detaillierte Charakterisierung der Trenneffizienz kann zusätzlich durch einen Vergleich zwischen dem Feed- und Permeatstrom (siehe Abbildung 26), indem der Permeatstrom in Abhängigkeit zum Feedstrom aufgetragen wird, erfolgen.

$$\dot{V}_{Perm} = f(\dot{V}_{Feed}) \quad (89)$$

Ein linearer Anstieg indiziert eine vollständige Abtrennung des zugeführten Feedstroms. Wird die Kapazitätsgrenze der Trennschicht erreicht und alle weiteren Prozessparameter bleiben gleich, stellt sich ein konstanter Verlauf ein. Nimmt der Druck im System zu, verschiebt sich die Kapazitätsgrenze der Trennschicht. Hierdurch kann bei gleicher Abtrennfläche mehr Gas über die Trennschicht abgetrennt werden. Ein weiteres Phänomen, das die Abtrennung beeinträchtigen kann, ist die Bildung eines Flüssigkeitsfilms. Hierdurch wird der Zugang zu den Poren blockiert, mit der Folge, dass die aktive Trennfläche minimiert wird und die Trenneffizienz rapide abnimmt.

### 2.5.4 Stoffmengenbilanz eines Mikrokontakts

Zur Charakterisierung der Trenneffizienz der Trennschicht und zur Ermittlung des Wasser- und Methanol-Verlusts über die Trennschicht durch Verdampfung, Gassättigung und Diffusion wurde die Gaszusammensetzung am Sweepgas-Auslass des Mikrokontakts mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) bestimmt. Hierfür wurde, wie in Abbildung 27 illustriert, ein Sweepgas (synthetische Luft mit 80 % Stickstoff und

und 20 % Sauerstoff) als Verdünnungs- und Referenzmedium verwendet, um rückwirkend die realen Permeatströme rechnerisch zu ermitteln.

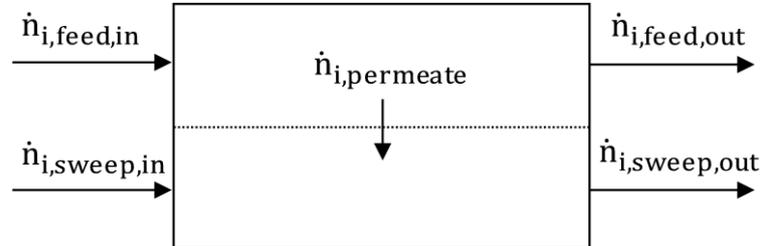


Abbildung 27: Modellhafte Darstellung der Massenbilanz in einem Mikrokontaktor.

Basierend auf der Annahme, dass keine chemischen Reaktionen im Mikrokontaktor auftreten, bleibt die Stoffmenge im Mikrokontaktor konstant und die Gesamtstoffmengenbilanz im stationären Betrieb kann wie folgt formuliert werden:

$$\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,feed,in} + \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,sweep,in} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,retentate,out} + \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,sweep,out} \quad (90)$$

wobei  $\dot{n}_{i,feed,in}$  die Zufuhr an Flüssigkeit (Wasser-Methanol-Lösung) und Gas ( $\text{CO}_2$ ) darstellt,  $\dot{n}_{i,sweep,in}$  die Zufuhr an Sweepgas (synthetische Luft als Sweepgas) charakterisiert,  $\dot{n}_{i,retentate,out}$  die nicht abgetrennten Flüssigkeits- und Gaskomponenten abbildet und  $\dot{n}_{i,sweep,out}$  die Sweep- und Permeatkomponenten, die den Sweep- bzw. Permeatkanal verlassen, angibt. Letzteres lässt sich mit Gleichung (91) wie folgt formulieren:

$$\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,sweep,out} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,sweep,in} + \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,permeate} \quad (91)$$

Findet eine vollständige Gasabtrennung ( $S_p = 1$ ) statt, dann verlässt nur Flüssigkeit den Feed-/Retentat-Kanal. Bei einer unvollständigen Gasabtrennung ( $S_p < 1$ ) hingegen kann Sweepgas bedingt durch Konzentrationsdifferenzen aufgrund von Diffusionsprozessen in der porösen Trennschicht vom Sweepgas-/Permeatkanal in den Feed-/Retentatkanal transportiert werden und den Mikrokontaktor hierüber verlassen. Um dies zu verhindern, kann wie in Kapitel 5.4.1 gezeigt ein ausreichend großer Transmembrandruck angelegt werden. Hierdurch lässt sich die Diffusion der Sweepgaskomponenten ( $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ ) durch die Trennschicht unterdrücken, weil der

vom Permeat auf die Feed-/Retentatseite gerichtete diffusive Stoffmengenstrom durch einen betragsmäßigen großen entgegengerichteten konvektiven und diffusiven Stoffmengenstrom an CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH gebremst wird. Werden die zuvor genannten Bedingungen erfüllt, können die jeweils abgetrennten Stoffmengen  $\dot{n}_{i,\text{permeate}}$  der gasförmigen Substanzen  $i$  (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH) mit Gleichung (92) ermittelt werden.

$$\dot{n}_{i,\text{permeat}} = Y_{i,\text{sweep,out}} \cdot \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{sweep,in}} \quad (92)$$

Dabei gibt  $Y_{i,\text{sweep,out}}$  die Beladung des konstant abgeführten Sweepgasstroms mit CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O an. Hierbei gilt es zu beachten, dass Gleichung (92) entweder nur bei einer vollständigen Abtrennung, d. h. einem Abtrenngrad von

$$\eta_{S,i} = 1 \quad (93)$$

oder bei einer unvollständigen Abtrennung mit einem ausreichend großen Transmembrandruck, der größer ist als der ermittelte Transmembrandruck aus Kapitel 5.4.1 oder diesem entspricht, verwendet werden darf.

$$\eta_{S,i} < 1 \text{ und } \Delta p_{\text{TM}} \geq 100 \text{ mbar} \quad (94)$$

Werden diese Kriterien nicht eingehalten, kommt es zu einem erheblichen Fehler in der kalkulatorischen Auswertung der Permeatströme. Grund hierfür ist die Verwendung vom IR-inaktiven Sweepgas als zugeführtem Verdünnungs- und Referenzmedium. Gleichung (92) kann daher wie folgt formuliert werden:

$$\dot{n}_{i,\text{permeat}} = y_{i,\text{sweep,out}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{sweep,in}}}{1 - \sum_{i=1}^n y_{i,\text{sweep,out}}} \quad (95)$$

mit

$$\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{sweep,out}} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,\text{sweep,in}}}{1 - \sum_{i=1}^n y_{i,\text{sweep,out}}} \quad (96)$$

Hierbei steht  $y_{i,\text{sweep,out}}$  für den Stoffmengenanteil der Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  im kumulierten Gasstrom, die am Ausgang des Sweepgas-/Permeatkanals mittels FTIR ermittelt wurden.



## **3 Allgemeine Materialien und Methoden**

Die in dieser Arbeit zur experimentellen Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung allgemein verwendeten Materialien und Methoden sind Hauptgegenstand dieses Kapitels. Zu den allgemeinen Materialien und Methoden zählen die Trennschichten, die Laborbedingungen, die Versuchsschemikalien sowie die Mess- und Analysegeräte, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Detail behandelt werden.

### **3.1 Trennschichten**

Die Identifikation geeigneter Trennschichten für die gas/flüssig-Phasentrennung erfolgte mit einer intensiven Markt- und Literaturrecherche. Hierbei wurde festgestellt, dass kostengünstige polymerbasierte Membranen sich für die gas/flüssig-Phasentrennung optimal eignen, da sie hydro-/oleophobe oder hydro-/oleophile Oberflächeneigenschaften aufweisen können. Der große Nachteil dieser Art von Trennschicht ist aber ihr Quell- und Degradationsverhalten bei Kontakt mit Flüssigkeiten und Lösungsmitteln. In diesem Zusammenhang weisen die gängigsten polymerbasierten Membranen aufgrund ihres Aufbaus und der verwendeten Materialien keine dauerhafte Beständigkeit hinsichtlich Methanol auf [91,92]. Aufgrund dessen ist die Nutzung polymerbasierter Membrane für die gas/flüssig-Phasentrennung i. d. R. zeitlich begrenzt und ein Austausch der Membran ist nach einer festgelegten Nutzungsdauer zwischen 6 und 24 Monaten erforderlich. Metallische und keramische Mikrosiebe als Trennschicht für die gas/flüssig-Phasentrennung hingegen können die Nachteile von polymerbasierten Membranen ausgleichen und die Einsatzdauer und Einsatzgrenzen merklich erweitern. Grund hierfür ist der inerte Materialcharakter der aus Nickel, Edelstahl oder Aluminiumoxid gefertigten Mikrosiebe, die zu hohen thermischen und in Abhängigkeit des Stoffsystems auch zu hohen chemischen Stabilitäten führen. Durch diese Materialeigenschaften ist es möglich, einen großen Einsatzbereich in verschiedenen Applikationen zu erschließen. Daher bieten Mikrosiebe eine sehr gute Alternative zu Polymeren als Trennschicht für die gas/flüssig-Phasentrennung. Folglich werden als Teilziel dieser Arbeit metallische Mikrosiebe für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor modifiziert und experimentell untersucht.

### 3.1.1 Membranen

Unter Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen sind auch hydrophobe polymerbasierte poröse Membranen für die gas/flüssig-Phasentrennung in wässrigen Zweiphasensystemen mit geringen Methanolkonzentrationen von  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2 \text{ mol/L}$  geeignet. Dabei spielen die verwendeten Materialien eine große Rolle, um den chemischen Degradationsprozess durch Methanol so gering wie möglich zu halten. Dementsprechend sind polymerbasierte Membranen aus z. B. PTFE für den Einsatz in der  $\mu\text{DMFC}$  zu bevorzugen. Als potenziell geeignete Trennschichten konnten auf Basis der Markt- und Literaturrecherche vier konventionelle Membranen von zwei verschiedenen Lieferanten (Clarcor Industrial Air, Overland Park, KS, USA und Pall Corporation, Port Washington, NY, USA) identifiziert werden. Durch die hohe Permeabilität dieser Trennschichten kann die erforderliche Trennfläche für die Trennaufgabe an den zur Verfügung stehenden Transmembrandruck angepasst werden. Die genauen Kenndaten zur jeweiligen Membran sind in der Tabelle 8 gelistet.

**Tabelle 8: Zusammenfassung der Kenndaten verschiedener hydrophober Membranen.**

Hydrophobe Membranen	Funktionsschicht (Membran)	Support Material	Dicke	Porengröße	Kontaktwinkel	Durchbruchsdruck
Aspire <sup>®</sup> QP955 [93]	PTFE	Polyester	200 $\mu\text{m}$	100 nm	120 °	$\geq 4,5 \text{ bar}$
Aspire <sup>®</sup> QL217 [94]	PTFE	Polypropylen	200 $\mu\text{m}$	200 nm	120 °	$\geq 1,0 \text{ bar}$
Supor <sup>®</sup> 200PR [95]	Polyethersulfon	Polyester	170 $\mu\text{m}$	200 nm	138 °	$\geq 1,38 \text{ bar}$
Versapor <sup>®</sup> 200PR [96]	Acrylcopolymer	Nylon	230 $\mu\text{m}$	200 nm	120 °	$\geq 1,79 \text{ bar}$

Daten entnommen aus den Produktdatenblättern für Aspire<sup>®</sup> QP955 und Aspire<sup>®</sup> QL217, bereitgestellt von Clarcor Industrial Air und für Supor<sup>®</sup> 200PR und Versapor<sup>®</sup> 200, bereitgestellt von Pall Corporation. Kontaktwinkel für Wasser mit Kontaktwinkelmessungen unter Laborbedingungen in Luft mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 2,5^\circ$  bestimmt.

Alle vier Membranen basieren auf einer 2-Schicht-Struktur (siehe Abbildung 28), bestehend aus einer dünnen funktionellen Membranschicht (Trennschicht) und einer dickeren stabilisierenden Trägerschicht (Support). Die Wassereintrittsdrücke liegen laut Herstellerangaben zwischen 1 und 4,5 bar. Diese Werte sind hinsichtlich der Betriebsparameter einer  $\mu\text{DMFC}$  ausreichend, um den sicheren Betrieb der gas/flüs-

sig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor mit diesen Trennschichten zu gewährleisten. Gleiches gilt auch für Wasser-Methanol-Gemische mit einer geringen Methanolkonzentration, die im Rahmen dieser Arbeit und für den Betrieb gängiger  $\mu$ DMFC-Systeme mit  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} \leq 2 \text{ mol/L}$  angenommen wird.



**Abbildung 28:** Aufbau einer asymmetrischen hydrophoben Polymermembran für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor.

Aufgrund der geringen Methanolkonzentration sind keine weitergehenden Untersuchungen hinsichtlich des Kontaktwinkels und des Wassereintrittsdrucks für die verwendeten Membranen erforderlich. Der Einfluss einer reinen  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf den Kontaktwinkel kann ebenfalls vernachlässigt werden. Der Anteil an gelöstem  $\text{CO}_2$  in der Flüssigkeit ist aufgrund der höheren Betriebstemperaturen von mindestens  $60^\circ\text{C}$  in der  $\mu$ DMFC und des hohen Wasseranteils nach dem Gesetz von Henry mit einem Löslichkeitskoeffizienten von  $k_{\text{H}_\text{C},\text{CO}_2} \approx 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{bar}}$  als gering einzustufen. Laut den Datenblättern [93–96] sind alle Membranen im Arbeitsbereich einer  $\mu$ DMFC temperaturbeständig.

### 3.1.2 Mikrosiebe

Metallische und keramische Mikrosiebe sind ideal für die Erweiterung der Einsatzgrenzen von Mikrokontaktoren. In diesem Zusammenhang gilt es jedoch zu beachten, dass die gas/flüssig-Phasentrennung bzw. -kontaktierung über die Poren des Mikrosiebs erfolgt, die aufgrund der Kapillarkräfte (siehe Kapitel 2.3.3) wie eine Barriere wirken. Je nach Benetzungsfall (hydrophob/hydrophil) verhindern oder begünstigen diese Kapillarkräfte das Eindringen einer Flüssigkeit in die Poren. Unglücklicherweise erfolgt bei metallischen und keramischen Mikrosieben eine sofortige Benetzung der Poren mit einer polaren Flüssigkeit (Wasser/Methanol) aufgrund des hydrophilen Charakters. Um dies zu verhindern, muss das Benetzungsverhalten der Materialoberfläche und somit die Wirkungsweise der Barriere modifiziert werden.

Dies erfolgt durch eine gezielte Minimierung der freien Oberflächenenergie des Mikrosiebs mithilfe einer Beschichtung, die ein hydrophobes Benetzungsverhalten aufweist. Welche Beschichtungsmethoden und -materialien sich hierfür am besten eignen, wird gesondert im Kapitel 4.1 „Beschichtungsmethoden und -materialien“ behandelt.

Des Weiteren gilt es bei der Auswahl eines geeigneten Mikrosiebs, die folgenden Punkte zu beachten, um eine energieeffiziente gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt zu realisieren:

- Porendurchmesser des Mikrosiebs (ausreichend hoher Wassereintrittsdruck)
- Porenform des Mikrosiebs (geringer Transportwiderstand)
- Beschichtungsmethode und -material (Eignung)
- Homogenität der Beschichtung (Verteilung/Konformität)
- Dicke der Beschichtung (Verstopfung der Poren)
- Oberflächenspannung (Benetzungsverhalten ausreichend)

Werden diese Punkte nicht ausreichend beachtet, kann es bereits bei geringen Druckdifferenzen zu einem Flüssigkeitseintritt und -durchtritt von Wasser bzw. des Wasser-Methanol-Gemisches über die Poren des Mikrosiebs kommen. Dadurch wird die Effizienz der gas/flüssig-Phasentrennung stark beeinträchtigt.

### 3.1.2.1 Herstellverfahren

Die Spezifizierung des Porendurchmessers, der Porenform und der Materialdicke erfolgt unter Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen, der Datenblätter bzw. Prozessspezifikationen verschiedener Herstellverfahren und Lieferanten. Nach Sichtung und Auswertung aller Informationen wurde deutlich, dass nur eine minimale Anzahl an Herstellverfahren und Lieferanten die erforderlichen Designspezifikationen wie z. B. Porengröße, Porenform, Foliendicke etc. erfüllen. Ein Überblick zu den Herstellverfahren und Lieferanten, die die geforderten Spezifikationen ausreichend umzusetzen können, ist der Tabelle 9 zu entnehmen.

**Tabelle 9: Zusammenfassung der Kenndaten verschiedener Mikrosiebhersteller.**

Hersteller	Werkstoff	Dicke $l$ [ $\mu\text{m}$ ]	Porengröße $d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	Porosität $\varepsilon$ [%]
Temicon	Nickel	5 – 320	0,3 – 30	0,08 – 10
Smart Membranes	Aluminiumoxid	0,2 – 200	25 – 400	10 – 50
WOB	Edelstahl	0,01 – 100	3,0 – 300	5 – 30

Die Herstellung von Mikrosieben auf Basis von Nickel erfolgt mithilfe des sogenannten LIGA-Verfahrens. Dieses Verfahren kombiniert etablierte Techniken wie die Lithographie, Galvanik und Abformung, mit der sich feine Mikrostrukturen erzeugen lassen. Der Porendurchmesser variiert laut Hersteller um  $\pm 5\%$ . Mikrosiebe auf Basis von Aluminiumoxid werden hingegen mittels elektrochemischem Nassätzen gefertigt. Als Ausgangsmaterial wird hierfür Aluminium eingesetzt, das aufgrund seiner Kristallstruktur einheitliche Poren mit einer fertigungstechnischen Abweichung von weniger als  $\pm 10\%$  ermöglicht. Für die Edelstahlvariante kommt die Laserablation zum Einsatz. Die Funktionsweise dieses Verfahrens beruht auf der Sublimation des Materials an der Oberfläche. Eingeleitet wird sie durch den hochenergetischen Beschuss der Oberfläche mit einem gepulsten Laser, der im Bereich weniger Femtosekunden liegt. Ebenfalls hier liegt beim Porendurchmesser die Abweichung laut Hersteller bei  $\pm 5\%$ .

### 3.1.2.2 Designspezifikationen

Die Designspezifikationen für das verwendete Mikrosieb sind in Abbildung 29 dargestellt. Wie bereits zuvor erwähnt, basieren diese Spezifikationen auf den theoretischen Grundlagen, den Datenblättern der Hersteller und den Prozesslimitierungen der Fertigungsmethoden.

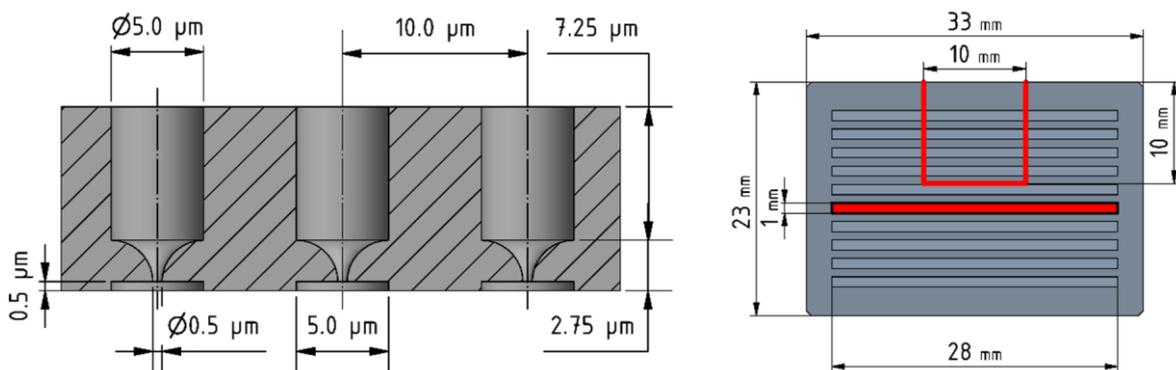


Abbildung 29: Designspezifikationen eines Mikrosiebs für die gas/flüssig-Phasentrennung.

Ausgehend vom Young-Laplace-Modell wurde für die gas/flüssig-Phasentrennung mithilfe eines Mikrosiebs eine Porengröße von  $d_p = 0,5\ \mu\text{m}$  spezifiziert. Dieser Wert ist klein genug, um mit einem Kontaktwinkel von  $\varphi_Y = 100^\circ$  einen Wassereintrittsdruck von 1 bar in der Theorie zu bewerkstelligen. Die Minimierung des Druckver-

lusts beim Durchströmen der Pore wurde mit einer sich auf 5  $\mu\text{m}$  hyperbolisch weitenden Pore (Trompetenprofil) minimiert. Diese Porenform ist ideal, um den Druckverlust zu reduzieren und gleichzeitig die Sicherheit beim Wassereintrittsdruck zu gewährleisten, da die Pore sich nicht auf Anrieb auf 5  $\mu\text{m}$  weitet. Zusätzlich führt dieser Aufbau zu einem Oberflächenprofil mit gleichgroßen Porenöffnungen auf beiden Seiten des Mikrosiebs. Zur Maximierung der Porenanzahl bzw. der Porosität wurden die Poren hexagonal mit einem Abstand von 10  $\mu\text{m}$  zueinander angeordnet. Eine Stabilitätsverbesserung des Mikrosiebs ließ sich mit einer 2-Layer-Struktur erreichen, mit der eine Mindestdicke von ca. 10  $\mu\text{m}$  und mehr möglich ist. Diese Materialstärke ist für den anvisierten Betriebsbereich (Druck, Temperatur, Volumenstrom etc.) des Mikrokontakts und fürs Handling im Rahmen der Experimente ausreichend. Um die Stabilität des Mikrosiebs noch weiter zu erhöhen, wurden nur die Bereiche der Mikrokanäle für die gas/flüssig-Phasentrennung perforiert. Auf eine vollflächige Perforierung wurde verzichtet, da hierdurch die Stabilität des Mikrosiebs beeinträchtigt und die Implementierung im Mikrokontakt erschwert wird.

### 3.1.2.3 Lieferantenauswahl

In den vorherigen Absätzen wurde deutlich, wie wichtig das Design der Mikrosiebeporen für die gas/flüssig-Phasentrennung ist. Folglich wurden die zuvor festgelegten Designspezifikationen bei allen aufgeführten Herstellern angefragt. Nur die Temicon GmbH, die das LIGA-Verfahren zur Herstellung von Mikrosieben nutzt, konnte die geforderten Designspezifikationen, wie in Abbildung 30 gezeigt, problemlos erfüllen.

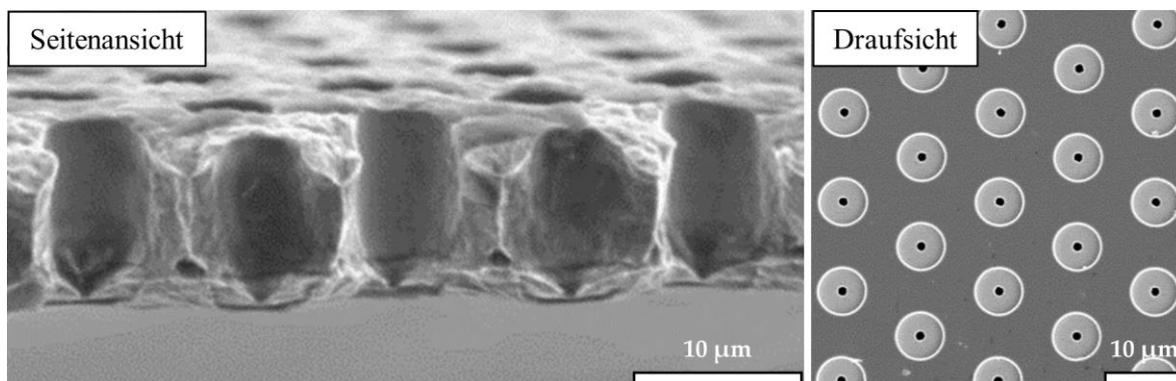


Abbildung 30: REM-Aufnahmen der mittels LIGA-Verfahren gefertigten Mikrosiebe der Temicon GmbH für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt.

Analysen der erhaltenen Mikrosiebe ergaben jedoch Abweichungen von der Designspezifikation am Poreneinlass ( $d_p = 500 \text{ nm}$ ). Anstelle der geforderten 500 nm bewegte sich der Porendurchmesser am Poreneinlass in Abhängigkeit der Chargen gerundet zwischen 500 nm und 1000 nm. Bildgebende Mess- und Auswerteverfahren (REM + Bildauswertung in Matlab) der Mikrosieboberfläche ergaben eine Standardabweichung bei der Porengrößenverteilung von etwa 15 % unter der Annahme einer Normalverteilung. Bei einem einzelnen Modul lieferten Mehrfachmessungen eine Standardabweichung von ca. 2 bis 3 %. Diese geringe Abweichung je Modul ist jedoch ausreichend, um die gelieferten Mikrosiebe erfolgreich durch eine Beschichtung zu modifizieren und für die gas/flüssig-Phasentrennung zu nutzen.

## 3.2 Versuchskemikalien

Alle benötigten Chemikalien, die für die experimentellen Methoden zum Einsatz kamen, wurden wie gekauft verwendet. Ausgenommen hiervon sind experimentelle Versuche, bei denen getrocknete Lösungsmittel zum Einsatz kamen. Grundlegende Chemikalien wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Toluol, Chloroform und Diethylenglycol wurden von Merck mit einem Reinheitsgrad p. a. verwendet. Weitere Chemikalien wie Perfluordecyltrichlorsilan (PFDTs) mit einer Reinheit von 96 %, Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit einer Reinheit von 98,5 % und Diiodomethan mit einer Reinheit von 99,5 % wurden von Alfa Aesar eingesetzt. Das verwendete demineralisierte Wasser stammt aus einem Milli-Q®-Wasseraufbereitungssystem (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland). Der elektrische Widerstand des demineralisierten Wassers lag zum Zeitpunkt der Entnahme bei 18,2 M $\Omega$  cm. Alle Gase wurden von Air Liquid mit der Qualitätsstufe N4.5 für die experimentelle Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung und der Qualitätsstufe N5.0 für die experimentelle Beschichtung mittels PECVD eingesetzt.

## 3.3 Laborbedingungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden, wenn nicht anders in den Kapiteln 4 und 5 angegeben, überwiegend unter normalklimatischen Laborbedingungen durchgeführt. Nach DIN EN ISO 139 und DIN EN ISO 291 wird eine Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine relative Luftfeuchtigkeit von  $65 \% \pm 4 \%$  als Normal- bzw. Standardklima für die Prüfung von Textilien und Kunststoffen definiert. Zwecks

Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse, wurden die Experimente weitestgehend unter diesen Laborbedingungen durchgeführt. Abweichungen hiervon sind bei den Versuchsbeschreibungen und -ergebnissen angegeben.

### 3.4 Mess- und Analysegeräte

Die Überprüfung der Methanolkonzentration eines im Versuchsaufbau inline erzeugten Wasser-Methanol-Gemischs erfolgte mittels Dichtemessung unter Zuhilfenahme eines Pyknometers bei 20 °C (BRAND GMBH & CO KG, Wertheim, Deutschland). Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem manuellen Kontaktwinkelmesssystem OCA5 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) und einem kamerabasierten Kontaktwinkelmesssystem [17,97] (KIT, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland) durchgeführt. Die Auswertung der Bilder erfolgte nach der Ellipsenmethode mit der SCA202 Software (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland). Zur Bestimmung der dispersen und polaren spezifischen Oberflächenenergie wurde das in Kapitel 2.3 „Grenzflächenphänomene“ beschriebene OWRK-Modell verwendet. Als Referenzflüssigkeiten kamen Wasser, Diiodmethan und Diethylenglykol für die Kontaktwinkelmessung zum Einsatz. Zur Charakterisierung der Oberflächenstrukturen wurde ein Rasterelektronenmikroskop JSM-6300 (Jeol Ltd., Tokyo, Japan) mit Wolframkathode genutzt. Zur Bestimmung der chemischen Oberflächenszusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, kurz EDX) oder mittels wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (engl. *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*, kurz WDX) wurde eine Mikrosonde JXA-8530F (Jeol Ltd., Tokyo, Japan) mit Feldemissionskathode (Schottky) verwendet. Neben der zuvor genannten Methode kam die Auger-Elektronenspektroskopie (engl. *Auger Electron Spectroscopy*, kurz AES) an einem PHI 680 Xi Auger Nanoprobe (Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA) mit Feldemissionskathode (Schottky) zum Einsatz. Die Schichtdicken der mittels PECVD applizierten Beschichtungen konnten durch Ellipsometrie an einem SenPro Ellipsometer (Sentech Instruments GmbH, Kraillingen, Deutschland) ermittelt werden. Für die Untersuchungen von flächigen Oberflächenprofilen im Mikro- und Nanometerbereich wurde ein SensoFar S neox 3D Profilometer (Sensofar Tech, Barcelona, Spanien) verwendet.

## **4 Mikrosiebfunktionalisierung und Beschichtungscharakterisierung**

### **4.1 Beschichtungsmethoden und -materialien**

#### **4.1.1 Beschichtungsmethoden**

Die Identifizierung geeigneter Beschichtungsmethoden und -materialien zur Modifizierung von verschiedenen Mikrostrukturen (Mikrokanal, Mikrosieb etc.) erfolgte mit einer intensiven Markt- und Literaturrecherche. Dabei zeigte sich, dass generell die Herstellung dünner Beschichtungen mit etablierten Abscheidungsverfahren aus der Gasphase erfolgt. Hierbei wird zwischen physikalischen (engl. physical vapour deposition, kurz PVD) und chemischen (engl. chemical vapor deposition, kurz CVD) Depositionsverfahren unterschieden, die in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert werden.

##### **4.1.1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung**

Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD/PEPVD) wird vorzugsweise für Schichtdicken im Bereich von mehreren Mikrometern ( $\sim \mu\text{m}$ ) angewendet und beruht auf rein physikalischen Prinzipien wie z. B. dem Verdampfen (Aggregatzustandswechsel) oder dem Sputtern (Kathodenzerstäubung). Verbessern lassen sich diese Prinzipien mit einem Plasma (PE) und mit Permanentmagneten (Magnetron). Beim Sputtern werden mithilfe des Plasmas sogenannte Targetatome herausgeschlagen und auf einem Substrat abgeschieden. Hierzu wird ein Hochspannungsfeld zwischen Target und Rezipient (Beschichtungskammer) angelegt. Dieses Hochspannungsfeld hat zur Folge, dass ein Plasma entsteht, in dem die Ionen durch ein elektrisches Feld auf ein Target beschleunigt werden. Durch die zusätzliche Nutzung von Permanentmagneten, den sogenannten Magnetrons, erfolgt die Beschleunigung der Ionen und die Abscheidung der Targetatome in einem Magnetfeld. Durch das Magnetfeld wird die Abscheiderate beim sogenannten Magnetron Sputtern signifikant verbessert. Gleichzeitig gilt es zu beachten, dass es beim Sputtern bzw. Magnetron Sputtern verstärkt zu einem Schichtwachstum an Kanten und Stufen kommt, mit der Folge einer ungleichmäßigen Beschichtung dieser Kanten und Stufen [98]. Ursächlich hierfür ist die winkelbehaftete Flugrichtung der Targetatome nach dem Her-

ausschlagen aus dem Target. Hierdurch treffen vermehrt Targetatome den oberen Bereich der Kante bzw. Stufe. Durch Erhöhung der kinetischen Energie der Targetatome und/oder durch Probenrotation kann diesem Effekt entgegengewirkt werden.

### 4.1.1.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD/PECVD) wird bevorzugt für Schichtdicken im Bereich von einigen Nanometern ( $\sim$  nm) bis zu wenigen Mikrometern ( $\sim$   $\mu$ m) verwendet. Zur Herstellung dieser dünnen Schichten werden klassischerweise gasförmige Präkursoren wie beispielsweise Hexamethyldisilazan (HMDS), Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraorthosilicat (TEOS) in Verbindung mit weiteren reaktiven und inerten Gasen an der Substratoberfläche bei hohen Temperaturen von  $\geq 600$  °C zur Reaktion gebracht [99]. Dabei geht das Reaktionsprodukt i. d. R. eine chemische Bindung mit der Oberfläche des Substrates ein und wird auf dieser Oberfläche abgeschieden. Wird dieser Prozess zusätzlich durch ein Plasma unterstützt, können die benötigten Temperaturen für die chemische Gasphasenabscheidung signifikant herabgesetzt werden. Dieses verbesserte Verfahren ist bekannt als „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“ (PECVD), bei dem mithilfe eines hochfrequenten Spannungsfeldes ein Plasma erzeugt wird. Innerhalb des Plasmas regen die hochenergiereichen Ionen und Elektronen die Reaktion der eingesetzten Präkursoren auch bei niedrigen Temperaturen an [98]. Sobald die Reaktion beginnt, kommt es zu einer komplexen Abfolge von parallel verlaufenden Einzelreaktionen. Weiterführende Informationen zur komplexen Reaktionsabfolge und zu den einzelnen Reaktionen können der entsprechenden Fachliteratur [100–102] entnommen werden.

### 4.1.1.3 Passivierung (gas/flüssig Phase)

Die Passivierung bzw. Funktionalisierung einer Oberfläche mit einem Passivierungsmittel zur Erzeugung einer selbstorganisierenden Monoschicht (engl. Self-Assembled Monolayer kurz SAM) bietet eine weitere Möglichkeit diese zu modifizieren [103]. Prinzipiell kann die Passivierung über eine gasförmige oder flüssige Phase erfolgen. Hierfür wird das Passivierungsmittel in die gasförmige Phase überführt bzw. in einer flüssigen Phase gelöst und an die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats geführt. Am Substrat selbst kommt es zu einer Reaktion zwischen dem Passivierungsmittel und den Oberflächenmolekülen. Beide Partner gehen eine chemische Bindung ein (kovalent). Voraussetzung hierfür sind bindungsfähige Moleküle z. B. Siliciumdioxid, kurz  $\text{SiO}_2$ , mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Ab diesem Zeitpunkt ist

prinzipiell nur noch das Passivierungsmittel für die Oberflächeneigenschaften verantwortlich. Diese können zudem durch die Oberflächenstruktur zusätzlich beeinflusst werden. Dabei gilt es zu beachten, dass die Passivierung aus der Gasphase zur Kategorie der CVD-Prozesse gehört und auf der Arbeit von Gao et al. [104] basiert. Da diese Art der Beschichtung schon bei geringen Temperaturen bis 150 °C abläuft, wird dieser Beschichtungsvorgang hier gesondert als Passivierung bezeichnet. Die Beschichtung der Oberfläche über die flüssige Phase hingegen erfolgt nasschemisch mittels verschiedener Lösungsmittel und basiert auf der Arbeit von Hibara et al. [105]. Auch diese Art der Beschichtung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Passivierung bezeichnet.

### 4.1.1.4 Beschichtungsmethoden im Vergleich

Die Beschichtung feiner Mikrostrukturen setzt voraus, dass die Beschichtungsmethode eine Beschichtung mit hoher Konformität und Homogenität (chemisch) hervorbringt. Letzteres können beide Methoden problemlos bewerkstelligen. Bei der Konformität hingegen gibt es zwischen der physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung deutliche Unterschiede. Definiert wird die Konformität als Verhältnis zwischen der horizontalen und vertikalen Wachstumsgeschwindigkeit einer Schicht an einer Kante bzw. Stufe.

$$K_F = \frac{r_V}{r_H} \quad (97)$$

Während das Schichtwachstum beim Sputtern bzw. Magnetron-Sputtern auf dem Substrat durch die auf das Substrat gerichtete Targetatome erfolgt, wachsen Schichten beim PECVD-Prozess aufgrund der katalytischen Wirkung der Oberfläche direkt am Reaktions- bzw. Beschichtungsort. Durch diese Eigenschaft lassen sich Beschichtungen auch auf komplizierte Geometrien aufbringen und konformere (gleichmäßigere) Beschichtungen erzielen, wie in Abbildung 31 gezeigt.

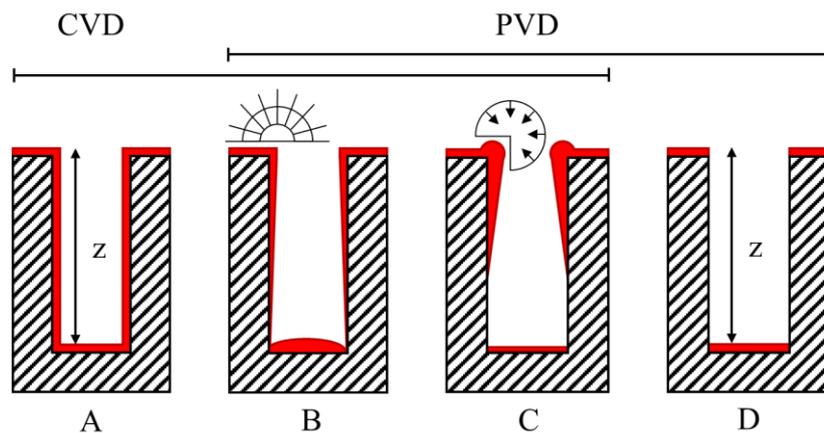


Abbildung 31: Beschichtungskonformität für CVD- und PVD-Beschichtungsverfahren [98].

Wie anhand der Illustration deutlich zu erkennen ist, ist beim CVD/PECVD-Prozess die höchste Konformität zu erwarten. Im direkten Vergleich zwischen PVD und CVD/PECVD werden laut Literatur deutlich konformere Schichten bei der chemischen Gasphasenabscheidung erreicht ( $K_F = 0,5 - 0,8$ ) [98]. Aus diesem Grund wurde zum Beschichten der Mikrosiebe und der Mikrokanäle primär das PECVD-Verfahren eingesetzt. Neben dem PECVD-Verfahren wurden sekundär die im vorherigen Kapitel beschriebenen vereinfachten Passivierungsmethoden aus der Gas- oder Flüssigphase eingesetzt.

### 4.1.2 Beschichtungsmaterialien

Die Modifizierung der Eigenschaften von Materialoberflächen erfolgt im Allgemeinen durch Aufbringen einer funktionellen Schicht. Diese besteht überwiegend aus einem Material, das zur Erreichung der gewünschten Benetzungseigenschaften (hydrophil bzw. hydrophob) die Oberflächenenergie des Ausgangsmaterials in die gewünschte Richtung anpasst. Hierdurch lässt sich das Benetzungsverhalten einer Oberfläche signifikant verbessern bzw. verändern. Eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsmaterialien in Verbindung mit der erforderlichen Beschichtungsmethode kann der Tabelle 10 entnommen werden.

**Tabelle 10: Beschichtungsverfahren und –Beschichtungsmaterialien.**

Method	Typ	Eigenschaft	Beschichtung	Kontaktwinkel $\varphi_Y$
PECVD	Oxidation	Hydrophil	a-O	0 ° – 20 °
PEPVD / PECVD	Silanisierung	Hydrophil	SiO <sub>2</sub>	0 ° – 20 °
PECVD	a-C:H   DLC	Hydrophob	a-C:H:Si:O	100 ° – 105 °
			a-C:H:F	105 ° – 110 °
PECVD + Passivierung	Silanisierung	Hydrophob	SiO <sub>2</sub> + PFOTS <sup>1</sup>	105 ° – 110 °
			SiO <sub>2</sub> + PFDTS	105 ° – 110 °

a-C:H = amorphe Kohlenstoffschicht; DLC = Diamond-Like-Carbon

PFOTS = Perfluorooctyltrichlorsilan; PFDTS = Perfluordecyltrichlorsilan

#### 4.1.2.1 Hydrophile Materialien

Hydrophile Benetzungseigenschaften lassen sich durch Oxidation der Oberfläche oder durch oxidbasierte Beschichtungen wie z. B. SiO<sub>2</sub> bewerkstelligen. Als Präkursor werden Tetraorthosilikat (TEOS), Hexamethyldisilazan (HMDS) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in Verbindung mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) verwendet. Hierdurch können die hydrophilen Benetzungseigenschaften der Grundmaterialien merklich verbessert und die gas/flüssig-Phasentrennung positiv beeinflusst werden.

#### 4.1.2.2 Hydrophobe Materialien

Hydrophobe Benetzungseigenschaften hingegen lassen sich auf direktem Wege durch dotierte amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H:X) erreichen, die mithilfe von Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - Ethin) oder Methan (CH<sub>4</sub>) in Verbindung mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Ausgangspräkursoren hergestellt werden. Für die Dotierung kommen zusätzliche Gase wie Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Fluor (F<sub>2</sub>), Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>) oder Tetrafluorethylen (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) als Zusatzpräkursoren zum Einsatz.

#### Dotierung

Die Dotierung der amorphen Kohlenstoffschichten mit Silicium, Sauerstoff oder Fluor beeinflusst die Benetzungseigenschaft maßgeblich [106]. Im Fall einer Dotierung mit Silicium- und Sauerstoffatomen (a-C:H:Si:O) lassen sich hydrophobe Eigenschaften erzielen, die in der Fachliteratur einen Kontaktwinkel für Wasser  $\varphi_{Y,H_2O}$  von bis zu 105 ° aufweisen [107,108]. Zur Erzeugung dieser Beschichtung wird i. d. R. Methan (CH<sub>4</sub>) als geeigneter Präkursor verwendet und auf Acetylen verzichtet

<sup>1</sup> Perfluorooctyltrichlorsilan (PFOTS) und Perfluordecyltrichlorsilan (PFDTS) sind langkettig fluorierten Kohlenwasserstoffe, die zur Hydrophobisierung von Oberflächen eingesetzt werden.

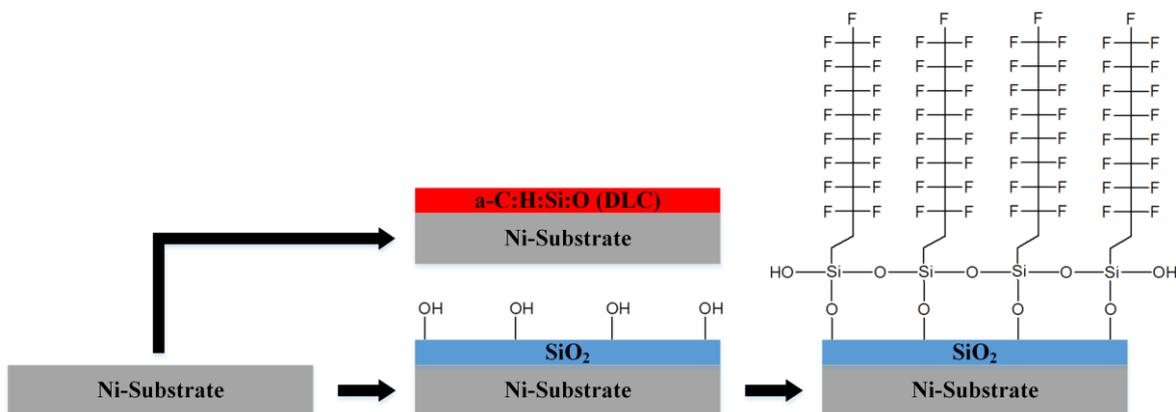
[107]. Stellenweise wird dieses Beschichtungsverfahren aufgrund des Verzichts von Acetylen als Plasmapolymerisation von HMDSO bezeichnet [109]. Durch die Dotierung von amorphen Kohlenstoffschichten mit einem fluorhaltigen Präkursorgas wie z. B. Fluor ( $F_2$ ) Tetrafluormethan ( $CF_4$ ) oder Tetrafluorethylen ( $C_2F_4$ ) können nahezu die gleiche spezifische Oberflächenenergie und Benetzungseigenschaften wie für Teflon (hydrophobes Referenzmaterial  $\varphi_{Y,H_2O} = 110^\circ$ ) erreicht werden [110]. Für alle amorphen Kohlenstoffschichten gilt zudem, dass aufgrund des hohen Anteils an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen die a-C:H Schichten diamantähnliche Eigenschaften aufweisen. Hierauf basierend wird diese Beschichtung auch als Diamond-Like-Carbon Schicht (DLC-Schicht) bezeichnet [100].

### **Passivierung**

Alternativ zur a-C:H:Si:O- und a-C:H:F-Schicht kann die hydrophile  $SiO_2$ -Schicht durch eine nachgelagerte Passivierung aus der Gas- bzw. Flüssigphase mit langkettigen fluorierten Kohlenwasserstoffen wie Perfluorooctyltrichlorsilan (PFOTS) oder Perfluordecyltrichlorsilan (PFDTS) hydrophobiert werden. Dabei fungiert die  $SiO_2$ -Schicht (Siliciumdioxid) als Haftvermittler und stellt die benötigten OH-Terminalgruppen zur Verfügung, mit denen die Halogensilane des Passivierungsmittels reagieren können. Durch die langkettigen fluorierten Kohlenwasserstoffe an den Silanen wird die Oberflächenenergie soweit herabgesetzt, dass die Oberfläche nach der Passivierung hydrophobe Eigenschaften – ähnlich wie Teflon – aufweist.

### **4.1.2.3 Zusammenfassung**

Die Modifizierung der Oberflächen zur Erzeugung hydrophiler und hydrophober Benetzungseigenschaften ist mit den zuvor beschriebenen Beschichtungsmaterialien möglich. Eine schematische Darstellung und Zusammenfassung aller zuvor beschriebenen Beschichtungsrouten ist in Abbildung 32 gegeben.



**Abbildung 32:** Illustration der Beschichtungsroute für a-C:H:Si:O, SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> + Passivierung (PFOTS/PFDTS).

Hierbei gilt es zu beachten, dass die Adaption der Prozessparameter für die einzelnen Beschichtungen stark von der Beschichtungsanlage, Beschichtungsleistung (RF-Leistung) und dem zu beschichtenden Substrat abhängt [100,106–112]. Die Herstellung von fluorierten Kohlenstoffschichten ist aufgrund des korrosiven Fluorplasmas mit der institutseigenen Beschichtungsanlage des IMVT allerdings ausgeschlossen. Grund sind die nicht fluorbeständigen Dichtungen in den Komponenten der Beschichtungs- und Abluftanlage, die nur mit großem Aufwand ausgewechselt werden können.

## 4.2 Versuchsanlage zur Mikrosiebfunktionalisierung

### 4.2.1 Anlagenaufbau

Das Magnetron-Sputtern (MS) und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) erfolgten in einer Staron 60-60 Magnetron-Sputter/PECVD-Anlage der Firma PT&B Silcor GmbH, Barleben, Deutschland. Zentrale Komponenten dieser Beschichtungsanlage sind der Rezipient (Vakuumkammer) ①, das Vakuumpumpensystem ②, die Plasmaquellen ③ und die Präkursorenzuführung ④, wie im Verfahrensfließbild in Abbildung 33 gezeigt.

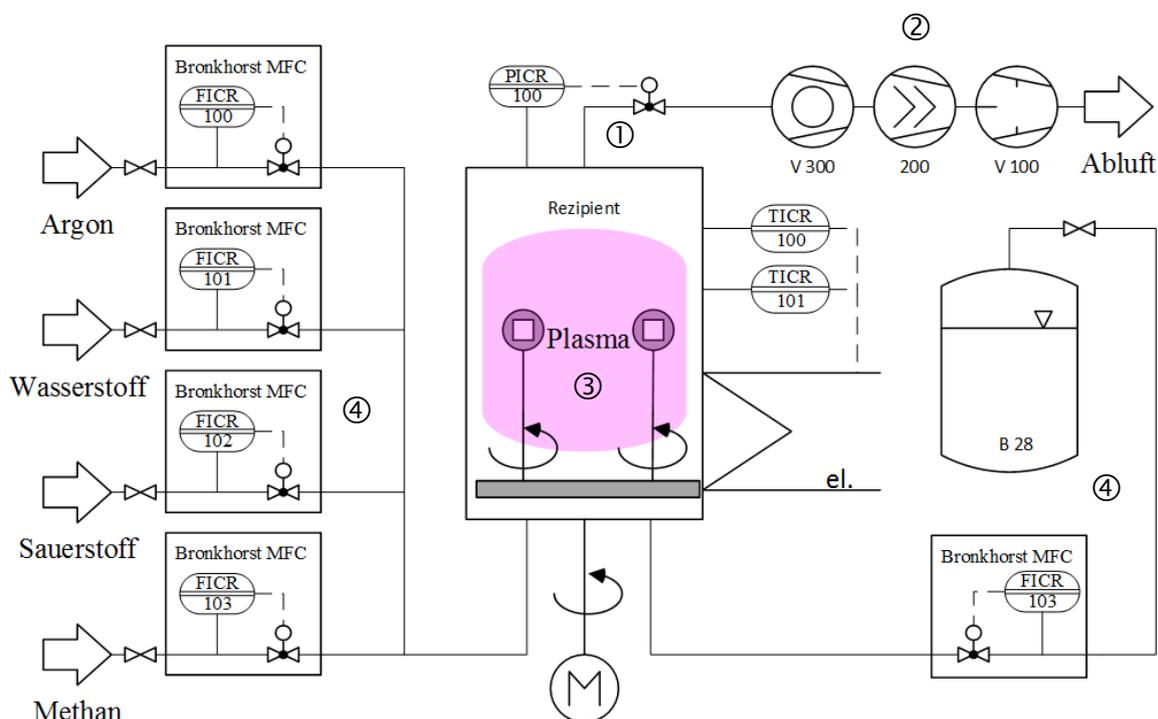


Abbildung 33: Verfahrensfließbild der Staron 60-60 Magnetron-Sputtering und PECVD-Beschichtungsanlage des IMVT.

#### 4.2.2 Versuchsbetrieb

Das Kammervolumen des verwendeten Rezipienten beträgt 250 l und wird mit dem herstellerseitig installierten Vakuumpumpensystem, bestehend aus Drehschieberpumpe, Schraubenverdichter und Turbomolekularpumpe für den Beschichtungsprozess evakuiert und mit einer Drosselklappe in einem Bereich von  $< 3 \cdot 10^{-3}$  bis 2 Pa geregelt. Zusätzlich ist der Rezipient mit einem Drehteller ausgestattet, auf dem sich stehende und/oder in sich rotierende Probenhalter anbringen lassen. Diese Probenhalter stellen eine Probenfläche von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  (Standardproben) und  $23 \times 33 \text{ cm}^2$  (Mikrosiebe) zur Verfügung. Für die Erzeugung der Reaktionsgemische stehen Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Acetylen als Prozessgase zur Verfügung. Zur erfolgreichen Zündung des Plasmas und zur Verdünnung des Reaktionsgemischs wird Argon als Prozessgas verwendet. Die geregelte Zuführung dieser Gase bzw. Präkursoren erfolgt mit MFCs in einem Regelbereich von 0 bis 200 NmL/min. Präkursoren, die bei Standardbedingungen flüssig sind, können dem Rezipienten über einen separaten MFC aus einem vorgeschalteten Vorratsbehälter zugeführt werden. Die Flussraten, die sich im Fall flüssiger Präkursoren erreichen lassen, sind vom Dampfdruck des verwendeten Präkursors abhängig. Im Fall von HMDS und HMDSO

lassen sich maximale Flussraten von 6 Nml/min bzw. 8 Nml/min erreichen. In Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens stehen dem Nutzer verschiedene Plasmaquellen zur Verfügung. Diese Plasmaquellen werden in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert.

### 4.2.2.1 Magnetron Sputtern

Beim Magnetron-Sputtern stehen dem Anwender zwei MF-Plasmaquellen TruPlasma Bipolar 4005 und zwei DC-Plasmaquellen TruPlasma DC 3002 (Trumpf GmbH & Co. KG, Ditzingen, Deutschland) zur Verfügung. Die MF-Plasmageneratoren sind jeweils mit zwei gebrückten Targets verbunden, die an der Rückwand des Rezipienten platziert sind. Jeder DC-Plasmagenerator versorgt ein großes Target in der Seitenwand des Rezipienten. Alle Targets sind zur Steigerung der Sputter- und Abscheiderate zudem mit permanenten Magneten, dem sogenannten Magnetron, ausgestattet. Die Plasmaleistung für das Magnetron-Sputtern liegt bei einem Druck von  $< 2$  Pa gleichauf mit der Plasmaleistung beim PECVD-Verfahren.

### 4.2.2.2 PECVD

Für das PECVD-Beschichtungsverfahren wurde als HF-Plasmaquelle ein RF-Generator PFG 300 RF (Trumpf GmbH & Co. KG, Ditzingen, Deutschland) verwendet, der im vorderen Bereich des Rezipienten, genauer im Türelement, an eine Kathode angeschlossen ist. Die Leistung der HF-Plasmaquelle, auch RF-Leistung genannt, kann zwischen 0 W und 300 W reguliert werden. Für das PECVD-Verfahren hat sich empirisch eine RF-Leistung von 100 W bei einem Druck von 2 Pa als Richtwert für dieses Beschichtungssystem erwiesen.

## 4.2.3 Beschichtungsvorgang

Alle hydrophoben und hydrophilen Beschichtungen sind in der unter 4.2.1 vorgestellten Beschichtungsanlage erzeugt worden. Weitere Modifikationen erfolgten entweder mit dem PECVD-Prozess (z. B. Plasmaoxidation) oder dem Passivierungsprozess.

### 4.2.3.1 PECVD

Die Applizierung der a-C:H:Si:O-Schichten (hydrophob) und der SiO<sub>2</sub>-Schichten (hydrophil) wurde speziell für die Mikrosiebe optimiert. Dabei standen die Probenposition im Rezipienten, die Präkursorenkonzentration und die einzelnen Prozessparameter der Beschichtungsanlage im Vordergrund. Als Präkursoren kamen Hexamethyldisiloxan (HMDSO), Argon, Methan (a-C:H:Si:O) und Sauerstoff (SiO<sub>2</sub>) zum

Einsatz. Die optimierten Prozessparameter für die verwendete Beschichtungsanlage sind in Tabelle 11 angegeben. Diese Parameter sind für die hydrophilen SiO<sub>2</sub>-Schichten und hydrophoben a-C:H:Si:O-Schichten gültig.

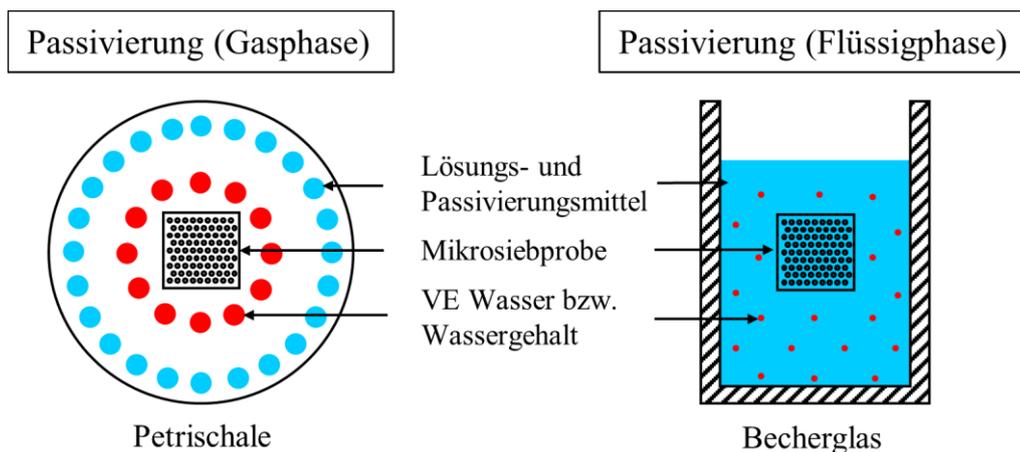
**Tabelle 11: Parameter für hydrophile SiO<sub>2</sub>- und hydrophobe a-C:H:Si:O-Schichten.**

Parameter	Wert	Einheit
RF Leistung	100	W
Temperatur	200	°C
Druck	1,5	Pa
Argon Volumenstrom	40	NmL/min
O <sub>2</sub> /Methan Volumenstrom	150	NmL/min
HMDSO Volumenstrom	4	NmL/min
Rotation	4	1/min (rpm)

Hierbei ist zu beachten, dass sehr niedrige Kontaktwinkel  $\varphi_Y < 5^\circ$  bei der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung erst durch eine nachgelagerte Plasmaoxidation mit Sauerstoff erreicht wurden. Durch die Plasmaoxidation werden die verbliebenen Rückstände (Methylgruppenreste) der Präkursoren Hexamethyldisilazan (HMDS) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO) an der Oberfläche der Beschichtung entfernt. Zusätzlich lässt sich durch diesen Prozessschritt die hydrophobe a-C:H:Si:O-Schicht in eine hydrophile Schicht umwandeln und die für die Passivierung benötigten OH-Terminierungsgruppen lassen sich erzeugen. Damit können beide Beschichtungen als Haftvermittler für den Passivierungsprozess genutzt werden. Die Beschichtungskonformität und -homogenität ließen sich durch Rotation der Probenhalter im Rezipienten bei mittlerer Höhe verbessern.

#### 4.2.3.2 Passivierung

Die Passivierung der nachträglich plasmaoxidierten SiO<sub>2</sub>- und a-C:H:Si:O-Schichten kann mit zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt werden. Diese Verfahren basieren auf der Arbeit von Gao et al. [104] (Passivierung in der Gasphase) und auf der Arbeit von Hibara et al. [105] (Passivierung in der Flüssigphase). Beide Verfahren sind schematisch in Abbildung 34 gezeigt.



**Abbildung 34: Schematische Darstellung des Passivierungsvorgangs aus der Gas- bzw. Flüssigphase in einer Petrischale bzw. einem Becherglas.**

### Passivierung in der Gasphase

Für die Passivierung in der Gasphase wurden Mikrosiebproben zentral in einer Petrischale positioniert. Anschließend erfolgte eine Applikation der erforderlichen Reaktanden mit einer Eppendorf-Pipette als Tropfen in Ringform um die Probe. Im inneren Ring befand sich 1 ml demineralisiertes Wasser, während im äußeren Ring 0,5 ml der PFDTS-Lösung (Lösungsmittel: Ethanol) mit einer Konzentration von 10 Vol – % vorgelegt wurde. Nach Aufbringen der Reaktanden wurde die Petrischale verschlossen. Die Überführung der Reaktanden in die Gasphase erfolgte bei 140 °C in einem Labortrockenschrank. Die Haltezeit bei dieser Temperatur für die Reaktion belief sich auf ca. 1 Stunde.

### Passivierung in der Flüssigphase

Für die Passivierung in der Flüssigphase wurden die hierfür benötigten Lösungsmittel wie Toluol und/oder Chloroform zunächst mit einem 4 Å Molsieb für 24 Stunden getrocknet. In einer Stickstoffatmosphäre wurde anschließend das getrocknete Lösungsmittel vorgelegt und das Passivierungsmittel (PFDTS) mittels Eppendorf-Pipette eingebracht. Für jeden Passivierungsversuch einer Mikrosiebprobe bzw. Referenzprobe mussten zur vollständigen Bedeckung der Probenoberfläche 20 ml Lösungsmittel mit 0,1 ml Passivierungsmittel vermischt werden. Die doppelte Menge war für den Passivierungsversuch eines gesamten Mikrosiebs erforderlich. Die Verweilzeit in der Passivierungslösung belief sich auf zehn Minuten. Nach der Passivierung erfolgte mithilfe einer Spritzflasche eine intensive Reinigung der Ober-

fläche mit Methanol, Isopropanol und demineralisiertem Wasser. Abschließend wurden die gereinigten Proben bei Raumtemperatur für mindestens 24 Stunden getrocknet.

### 4.3 Beschichtungscharakterisierung

Zu Charakterisierungszwecken wurde nach jedem PECVD-Beschichtungsvorgang die Schichtdicke und der Kontaktwinkel mit einem Ellipsometer bzw. Kontaktwinkelsonometer auf einer Referenzprobe ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) vermessen. Als Referenzprobe kam ein zugeschnittener Silicium-Wafer mit einer (100) Kristallorientierung zum Einsatz. Der Wassereintrittsdruck der Mikrosiebproben ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) wurde in den dafür vorgesehenen Versuchsaufbauten ermittelt. Diese Mikrosiebproben wurden hierfür aus den Mikrosieben, wie in Abbildung 29 beispielhaft als rot markiertes Quadrat gezeigt, herausgeschnitten. Insgesamt ließen sich so durch die Verwendung eines Mikrosiebs sechs Proben für die Beschichtungsversuche herstellen.

#### 4.3.1 Schichtdickenbestimmung und Verifikation

Die Schichtdickenbestimmung wurde zunächst mit dem institutseigenen Ellipsometer vermessen. Zur Verifikation wurden die Schichtdicken zusätzlich mit einem institutseigenen Interferometer bestimmt. Beide Charakterisierungsverfahren werden in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert.

##### 4.3.1.1 Ellipsometrie

Im Bereich der Dünnschichtcharakterisierung ist die Ellipsometrie eine der bekanntesten Methoden für die Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex optisch durchlässiger Schichten. Diese Beschichtungseigenschaften werden auf Basis der gemessenen Polarisationsänderung des Lichts mit einem mathematischen Modell bestimmt. Die gemessene Polarisationsänderung wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit der optisch durchlässigen Schicht hervorgerufen. Um diesen Einfluss eindeutig zu charakterisieren, müssen die optischen Eigenschaften (Brechungsindex) des Substrats (Untergrund) bekannt sein. Ist der Brechungsindex bekannt, kann anhand der Ellipsometrie auf die Schichtdicke und den Brechungsindex der Beschichtung zurückgerechnet werden. Für genauere Informationen zur Ellipsometrie und zum theoretischen Hintergrund der Messmethode wird auf weiterführende Literatur verwiesen [113]. Die Schichtdickenbestimmung auf den Referenzproben erfolgt mit

einem SenPro Ellipsometer. Für die Ermittlung der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke und des Brechungsindex wurde auf ein existierendes Cauchy-Modell, das mit der Bedien- und Auswertungssoftware des Herstellers ausgeliefert wurde, zurückgegriffen. Zur Bestimmung der Schichtdicke einer a-C:H:Si:O-Schicht wurde das Cauchy-Modell der SiO<sub>2</sub>-Schicht adaptiert und angepasst. Hierzu wurde die Schichtdicke, der Brechungsindex und der Verlauf des Brechungsindex über die Wellenlänge durch eine Parametervariation modelliert. Für die Kalibrierung des Modells wurde ein beschichteter Siliciumwafer mit einer Schichtdicke von 166 nm verwendet. Das Ergebnis der Parametervariation liefert für den Verlaufparameter des Brechungsindex N einen Wert von 54,0, der für alle weiteren Messungen angewendet wurde. Die Schichtdicke jeder Referenzprobe entspricht dem Mittelwert aus fünf Einzelmessungen.

#### 4.3.1.2 Interferometrie

Eine weitere Charakterisierungsmethode zur Schichtdickenbestimmung ist die Weißlichtinterferometrie (kurz WLI) mit einem Mikroskop. Diese optische Messmethode wird regulär für die Bestimmung von 3D Oberflächenprofilen im Submikrometer und Millimeterbereich eingesetzt. Details zur Theorie und zur Funktion können der Fachliteratur [114] entnommen werden. Durch die Präparation der Beschichtungsproben lässt sich mit dieser Messmethode die Schichtdicke optisch undurchlässiger Schichten bestimmen. Folglich wurden zu Vergleichszwecken WLI-Messungen in einem SensoFar-S-neox-3D-Profilometer durchgeführt. Hierdurch sollte das angepasste Cauchy-Modell aus der Ellipsometriemessung verifiziert werden. Für die Verifizierung wurden zwei Referenzproben vor der Beschichtung mit a-C:H:Si:O zur Hälfte mit Kaptonband abgedeckt. Die aufgebrauchte Beschichtungsdicke betrug laut Ellipsometriemessung 45 nm und 86 nm. Durch das Entfernen des Kaptonbands (Probenpräparation) wurde abschließend eine definierte Stufe erzeugt, die mittels der WLI-Messung als Beschichtungsdicke charakterisiert werden konnte. Erste Messungen zeigten jedoch aufgrund der Transparenz der a-C:H:Si:O-Schicht im Nanometerbereich keine sinnvollen Ergebnisse. Erst durch eine nachträgliche Platinschicht von 20 nm (PVD/Sputtering) konnte eine optisch dichte Schicht erzeugt werden, die mittels WLI vermessen werden konnte. Die Ergebnisse der WLI-Messung und Ellipsometriemessung sind in Tabelle 12 für beide Referenzproben zusammengefasst.

**Tabelle 12: Ergebnis der Schichtdickenbestimmung mittels Interferometrie und Ellipsometrie.**

Probe	Schichtdicke Ellipsometer [nm]	Schichtdicke Interferometer [nm]
-------	--------------------------------	----------------------------------

---

1	45	49
2	86	83

---

Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen die Ergebnisse der angewendeten Messmethoden für beide Proben eine sehr gute Übereinstimmung. Die leichten Abweichungen zwischen beiden Messmethoden lassen sich möglicherweise auf den verschiedenen großen Messbereich zurückführen. Während der Messbereich bei der WLI-Messung nur wenige Quadratmikrometer beträgt, vermisst die Ellipsometrie einige Quadratmillimeter. Dennoch verifizieren die ermittelten Ergebnisse der WLI-Messung die Ergebnisse der Ellipsometriemessung und das angepasste Couchy-Modell.

### 4.3.2 Kontaktwinkel und spezifische Oberflächenenergie

Die Kontaktwinkelmessungen wurde anhand der DIN-Norm 55660-2 [115] in den in Abbildung 35 gezeigten Kontaktwinkelgoniometern durchgeführt. Als Probestücke kamen i. d. R. Probestücke mit einer Probengröße von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  zum Einsatz.

#### 4.3.2.1 Kontaktwinkelmessung

Für die Kontaktwinkelmessung im manuell bedienbaren Kontaktwinkelmesssystem (Abbildung 35A) wird ein Flüssigkeitstropfen mittels einer Glasspritze und Kanüle auf das zu untersuchende Substrat aufgebracht. Im kamerabasierten Kontaktwinkelmesssystem (Abbildung 35B) kommen hingegen eine Handspindelpresse und eine  $1/16''$  Kapillare zum Einsatz. Das Volumen bzw. die Größe der applizierten Tropfen lag bei ca.  $6 \mu\text{L}$ . Nach dem Aufbringen der Tropfen wurde innerhalb von 60 Sekunden der Kontaktwinkel vermessen. Im manuell bedienbaren Kontaktwinkelgoniometer wird der Kontaktwinkel an einer Skala durch optisches Anlegen einer drehbaren Tangente im linken bzw. rechten Dreiphasenpunkt abgelesen. Diese Messung wurde dreimal mit einem neuen Tropfen wiederholt. Im kamerabasierten System wurde nach 60 Sekunden ein statisches Bild des Tropfens auf der Oberfläche aufgenommen und anschließend mit der Ellipsenmethode in der SCA202-Software (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) ausgewertet. Hier wurde die Messung ebenfalls dreimal wiederholt. In beiden Fällen lag die maximale Messabweichung bei den gemittelten Ergebnissen bei  $\pm 2^\circ$ .

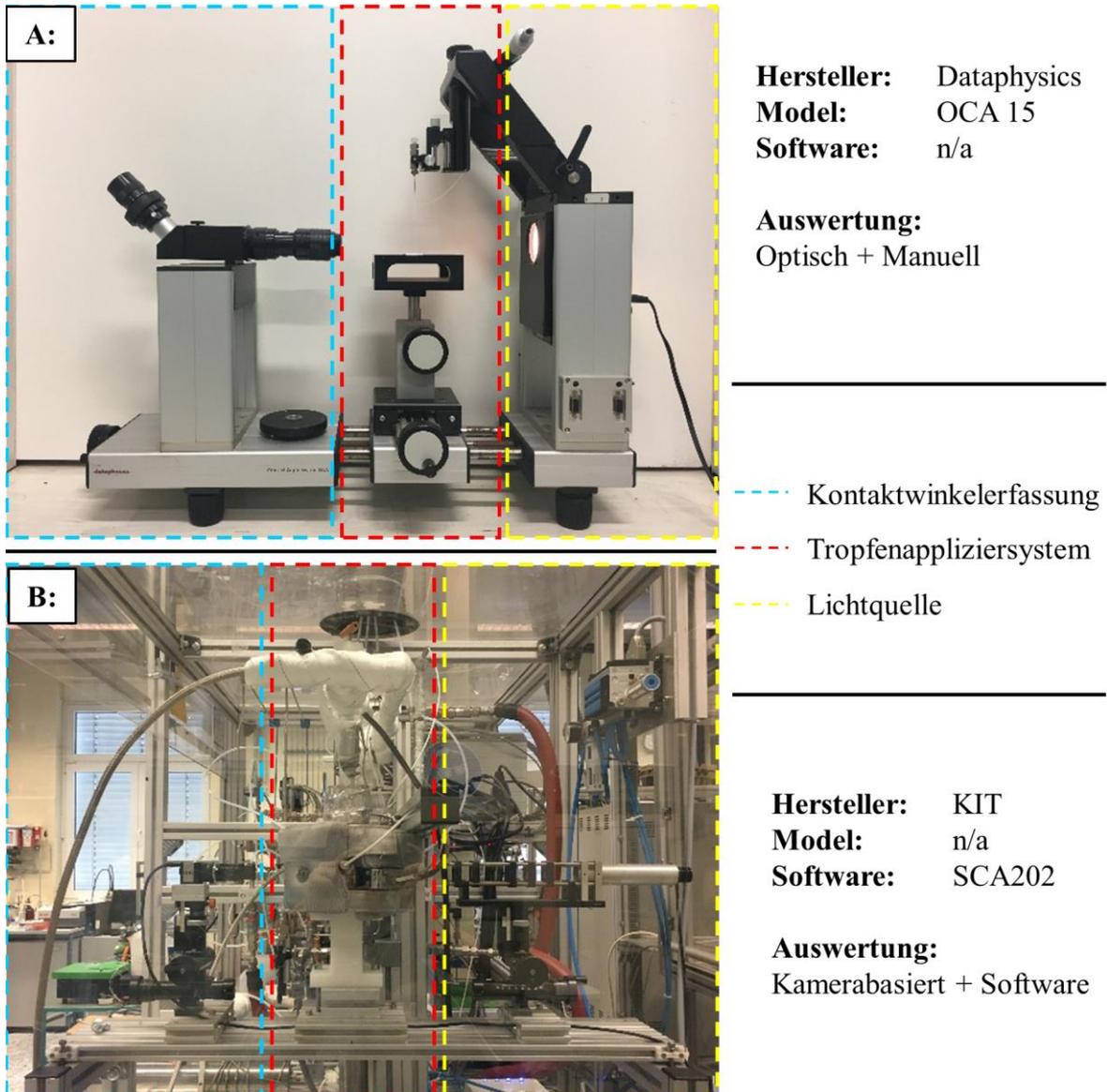


Abbildung 35: Manuell bedienbares (A) und kamerabasiertes (B) Kontaktwinkelmesssystem.

#### 4.3.2.2 Spezifische Oberflächenenergie

Kontaktwinkelmessungen mit nichtwässrigen Flüssigkeiten zur Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der spezifischen Oberflächenenergie nach dem OWRK-Modell erfolgten aus reinigungstechnischen Gründen im manuellen System. Eine Auswahl an bekannten Testflüssigkeiten und deren spezifischen Oberflächenenergien kann der Tabelle 13 entnommen werden. Die Ermittlung der spezifischen Oberflächenenergie auf Basis der gemessenen Kontaktwinkel erfolgte im Anschluss in einer programmierten Auswerterroutine in Matlab (MathWorks, Natick, MA, USA). In die-

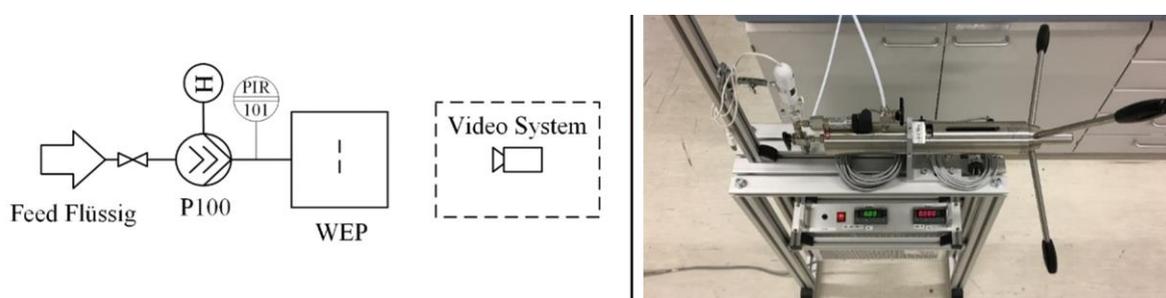
ser Routine werden für die gemessenen Kontaktwinkel der untersuchten Flüssigkeiten die dispersen und polaren Anteile des OWRK-Modells in Gleichung (12) solange nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, bis das Abbruchkriterium (Fehlerquadratsumme zwischen gemessenem und errechnetem Kontaktwinkel  $< 1 \cdot 10^{-6}$ ) erreicht wird.

**Tabelle 13: Prüfflüssigkeiten zur Bestimmung der dispersen und polaren spezifischen Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Modell).**

Flüssigkeit	Oberflächenspannung $\sigma_{lg}$ [mN/m]	Disperser-Anteil $\sigma_1^d$ [mN/m]	Polarer-Anteil $\sigma_1^p$ [mN/m]	Quelle
Wasser	22	21,8	51,0	[116]
Formamid	22,4	22,4	34,6	[116]
Cyclohexan	24,95	24,95	0	[117]
Diiodomethan	50,8	50,8	0	[116]
Hexadecan	27,6	27,6	0	[116]

### 4.3.3 Wassereintrittsdruckmessung

Die experimentelle Bestimmung des Wassereintrittsdrucks (engl. *Water Entry Pressure*, kurz WEP) wurde mit einem eigens hierfür konzipierten Versuchsstand durchgeführt. Dieser Versuchsstand ist in Abbildung 36 in Verbindung mit einem RI-Fließbild gezeigt. Für die präzise Zuführung der Flüssigkeit und Einstellung des Drucks wurde eine manuell betriebene SITEC-Handspindelpresse (SITEC-Sieber Engineering AG, Maur, Schweiz) verwendet. Die Datenerfassung erfolgte manuell (Druckablesung) in Kombination mit einem USB-Digitalmikroskop MHM-200 (Müller Optronic Germany, Erfurt, Deutschland) als Bild-/Videoaufnahmesystem.



**Abbildung 36: Verfahrensfliessbild zur Messung des Wassereintrittsdrucks.**

Die Bestimmung des Wassereintrittsdrucks ist grundsätzlich erforderlich, um die erfolgreiche Beschichtung der Mikrosiebe zu prüfen und zu quantifizieren. Hierfür

wurden Mikrosiebe mit einer Probengröße von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  in eine Prüfvorrichtung, bestehend aus zwei PMMA-Platten, eingespannt, um eine präzise Einbettung und Abdichtung der Proben zu gewährleisten. Hierbei ist anzumerken, dass diese Prüfvorrichtung für die Mikrosiebe entwickelt und optimiert wurde. Die untersuchte Prüffläche variiert je nach Version zwischen  $5 \text{ mm}^2$  und  $20 \text{ mm}^2$ , wobei die finale Version mit  $5 \text{ mm}^2$  Prüffläche genau der Kanalfläche eines  $5 \text{ mm}$  langen  $1 \text{ mm}$  breiten Kanals entsprach. Bei der Version mit  $20 \text{ mm}^2$  Prüffläche handelt es sich um eine WEP Prüfvorrichtung der ersten Generation. Die untersuchte Fläche entspricht bei dieser Prüfvorrichtung der Kreisfläche einer  $5 \text{ mm}$  Bohrung. Zur Abdichtung der Retentat- und Permeatseite wurden zwei Flachdichtungen aus Silikon verwendet, zwischen denen sich die Mikrosiebprobe befand. Durch sukzessive Erhöhung des Wasserdrucks in  $50 \text{ mbar}$  Schritten je  $60 \text{ s}$  konnte der Wassereintrittsdruck für die Mikrosiebprobe ermittelt werden. Hierfür wurde zwischen jeder Druckstufe ein Bild der permeatseitigen Oberfläche mit einer Mikroskopkamera aufgenommen, um Wassertropfen, die einen Wassereintritt kennzeichnen, festzustellen.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieses Kapitels werden alle wichtigen Ergebnisse zur Mikrosiebfunktionalisierung sowie zur Beschichtungscharakterisierung dargestellt und im Zusammenhang diskutiert. Dabei standen zunächst der Kontaktwinkel, die Wachstumsrate und die Oberflächenenergie im Fokus. Anschließend wurden die Stoffsystemeignung, das Schichtwachstum, die Oberflächenbedeckung und die Passivierung untersucht. Zur Eignungsprüfung als Trennschicht für die gas/flüssig-Phasentrennung ist abschließend der Wassereintrittsdruck ermittelt worden.

### 4.4.1 Kontaktwinkel, Wachstumsrate und Oberflächenenergie

Die Beschichtungen wurden zunächst auf glatten Siliciumproben ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) charakterisiert, um die nichtstrukturellen Eigenschaften der Beschichtung zu untersuchen. In Tabelle 14 sind die gemessenen Kontaktwinkel und Wachstumsraten  $r$  für die beiden PECVD-Beschichtungsrezepturen aufgeführt. Weiterhin sind in der Tabelle die spezifischen Oberflächenenergien angegeben.

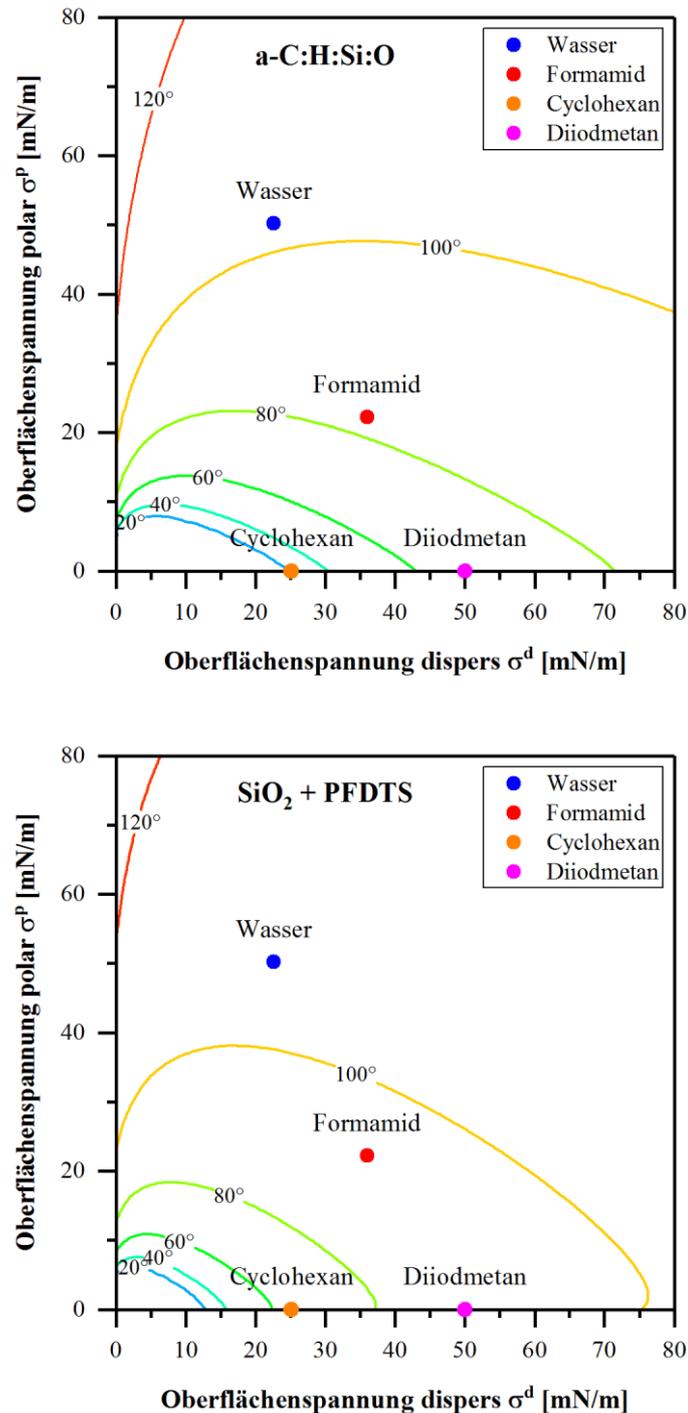
**Tabelle 14: Zusammenstellung der experimentell ermittelten Beschichtungseigenschaften für a-C:H:Si:O- und SiO<sub>2</sub>-Schichten an Referenzproben aus Silizium und Nickel.**

Beschichtung	Wachstumsrate r [nm/min]	Kontaktwinkel $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ [°]	Spezifische Oberflächenspannung	
			$\sigma_s^d$ [mN/M]	$\sigma_s^p$ [mN/m]
SiO <sub>2</sub> + PFDTs	3,1	108	12	2
a-C:H:Si:O	1,3	104	25,5	0,5

Weiterhin konnte für die a-C:H:Si:O-Beschichtung im Rahmen der Beschichtungs-optimierung eine leichte Abhängigkeit von der HMDSO-Flussrate beobachtet werden. Um einen Kontaktwinkel von 104 ° zu erreichen, musste eine HMDSO-Flussrate von 4 NmL / min eingestellt werden. Insgesamt stimmen die hier gezeigten Ergebnisse gut mit verschiedenen Werten aus der Literatur überein [104–108,111,118].

#### 4.4.2 Stoffsystemeignung

Die Kenntnis des polaren und dispersen Anteils der spezifischen Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung ermöglicht es zukünftig eine genaue Vorhersage und Abschätzung zu treffen, für welche Stoffsysteme sich die eingesetzten Beschichtungen eignen. Dies gilt insbesondere in Verbindung mit den verwendeten Mikrosieben aus Nickel, die sich mit einer inerten und temperaturstabilen hydrophoben Beschichtung besonders gut für Phasentrenn- und Begasungsaufgaben eignen. Durch die positiven Eigenschaften des Mikrosiebs in Verbindung mit einer Beschichtung können die Einsatzgrenzen des Mikrokontakts signifikant verbessert werden. Die in Abbildung 37 dargestellten Benetzungskurven zeigen jedoch, dass die untersuchten Beschichtungen (a-C:H:Si:O und SiO<sub>2</sub> + PFDTs) vorwiegend nur für wässrige Systeme geeignet sind, die einen ausreichend hohen Kontaktwinkel aufweisen. Hierdurch werden die benötigten Wassereintrittsdrücke erreicht, die für die gas/flüssig-Phasentrennung mit einem Mikrosieb aufgrund der sich einstellenden Kapillarkräfte erforderlich sind.



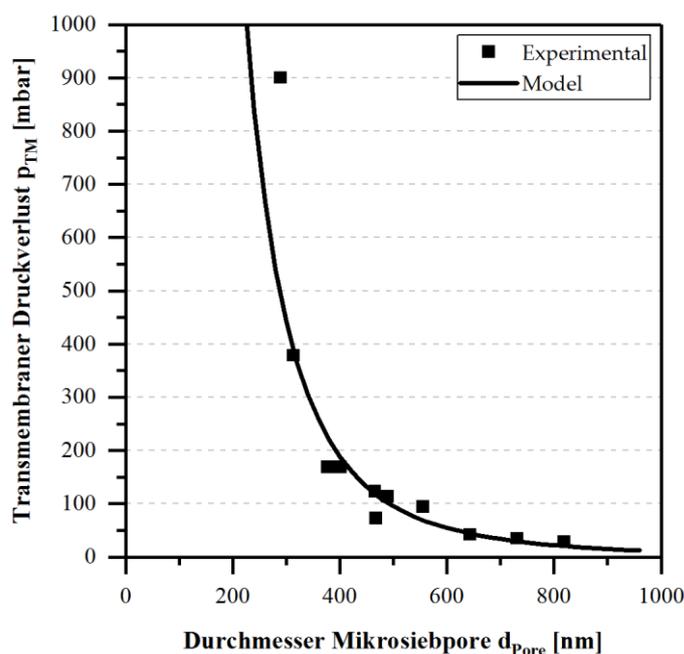
**Abbildung 37: Konturdarstellung der Benetzungskurve für a-C:H:Si:O Schichten und SiO<sub>2</sub> + PFDTs Schichten mit Isolinien als Kontaktwinkel und Messpunkte als Prüfflüssigkeiten.**

Der geringe polare und disperse Anteil der spezifischen Oberflächenspannung bei Kohlenwasserstoffen hingegen führt zu relativ geringen Oberflächenspannungen. Diese Eigenschaft macht sich insbesondere durch einen niedrigen Kontaktwinkel bemerkbar. Um den Kontaktwinkel bei organischen Systemen zu erhöhen bzw. oleophobes Verhalten der Oberfläche zu erhalten, muss die Oberfläche des Mikrosiebes

bzw. auch der Mikrosiebporen mit einer strukturierten Oberfläche versehen werden [119]. Durch die Strukturierung im Mikrometerbereich wird nach dem Cassie-Baxter-Modell die Auflagefläche reduziert, mit der die Flüssigkeit wechselwirken kann. Folglich nimmt die spezifische Oberflächenenergie des Materials ab, und der Kontaktwinkel nimmt zu.

### 4.4.3 Homogenität und Konformität

Die Überprüfung der Beschichtungshomogenität und -konformität innerhalb der Mikrosiebporen erfolgte zunächst im Rahmen einer Druckverlustprüfung mit unterschiedlich lang beschichteten Mikrosiebproben. Hierfür wurde dieselbe Prüfvorrichtung wie für den WEP-Test verwendet. Anstelle von Wasser wurde ein konstanter CO<sub>2</sub>-Volumenstrom von 5 NmL/min aufgeprägt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 38 zusammengefasst.



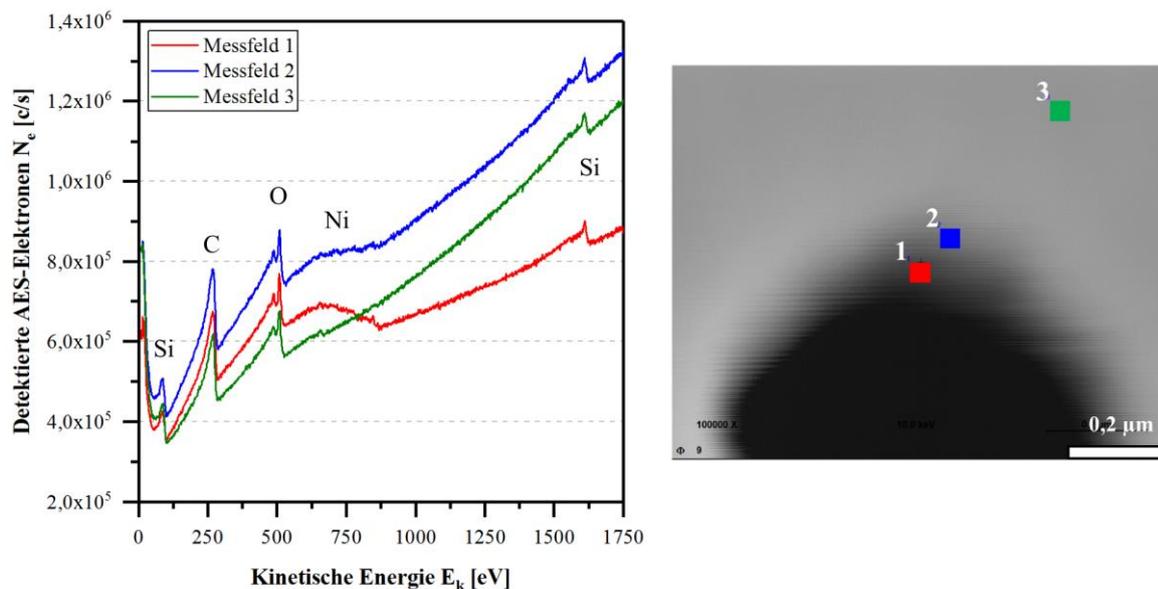
**Abbildung 38:** Vergleich des experimentell ermittelten und modellierten Druckverlustes eines Mikrosiebs in Abhängigkeit des Porendurchmessers  $d_p$  bei einer Temperatur von  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ .

Die endgültigen Porendurchmesser wurden, wenn nicht anders angegeben, auf Basis der ermittelten Schichtdicken auf den Referenzproben vereinfacht zurückgerechnet. Erwartungsgemäß zeigen die Ergebnisse beim Druckverlust eine reziproke Abhängigkeit in vierter Potenz zum Porendurchmesser bei sonst konstanten Bedingungen.

Die Vorhersage des Druckverlusts konnte mit einem eigens entwickelten Druckverlustmodell (siehe Kapitel 2.4.3.2) für eine sich weitende Pore mit hyperbolischem Porenprofil durchgeführt werden. Hierbei ist der Porendurchmesser als Modellparameter eindeutig definiert. Im experimentellen Fall ist der endgültige Porendurchmesser von der Wachstumsrate der Beschichtung wie auch von der Homogenität und Konformität der Beschichtung abhängig. Im direkten Vergleich weisen die experimentellen Ergebnisse eine sehr hohe Übereinstimmung zu den Modellierungsergebnissen auf, sodass von einer sehr homogenen und konformen Beschichtung ausgegangen werden kann. Auf Basis dieser Erkenntnis lässt sich eine gute Vorhersage für den Porendurchmesser nach jedem Beschichtungsvorgang treffen. Hierzu ist nur die Kenntnis über die Wachstumsrate  $r$  aus Tabelle 14 und die Beschichtungszeit  $t$  erforderlich.

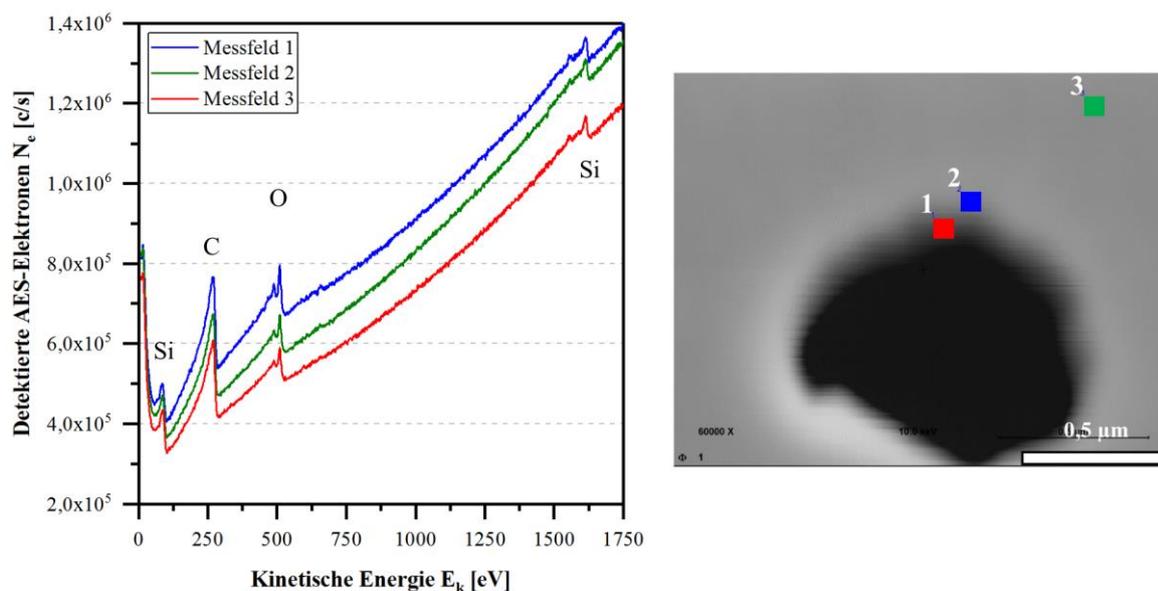
Grundsätzlich ist die ausreichende und gleichmäßige Beschichtung der Mikrosiebporen das Rückgrat der erfolgreichen Modifizierung eines Mikrosiebs für die gas/flüssig-Phasentrennung. Bereits minimale Unregelmäßigkeiten bei der Oberflächenbedeckung führen bei einem hydrophob beschichteten Mikrosieb zum Funktionsversagen. Um die vollständige Bedeckung der Mikrosiebporen zu prüfen, wurde speziell im Porenbereich eine Auger-Elektronen-Spektroskopie-Messung (engl. Auger-Electron-Spectroscopy, kurz AES) durchgeführt. Diese Methode wurde aufgrund der hohen Empfindlichkeit angewendet, um unvollständige sowie nur wenige Nanometer dicke Beschichtungen nachzuweisen. Hierdurch lassen sich nicht nur Unregelmäßigkeiten feststellen, sondern gleichzeitig die erforderliche Schichtdicke für die vollständige Bedeckung der Mikrosiebporen ermitteln.

In Abbildung 39 und Abbildung 40 sind die AES-Ergebnisse für eine a-C:H:Si:O Beschichtung mit einer Dicke von 50 nm bzw. 100 nm (Schichtdicke anhand der Wachstumsrate ermittelt) für eine repräsentative Pore dargestellt. Für eine 50 nm dicke Beschichtung konnte neben den charakteristischen Peaks für Si, O und C ein breiter Peak zwischen 500 eV und 800 eV (kinetisches Energieniveau der Nickelatome) im AES-Spektrum nachgewiesen werden. Dieses kinetische Energieniveau liegt im typischen Nachweisbereich detektierter Nickel-Auger-Elektronen.



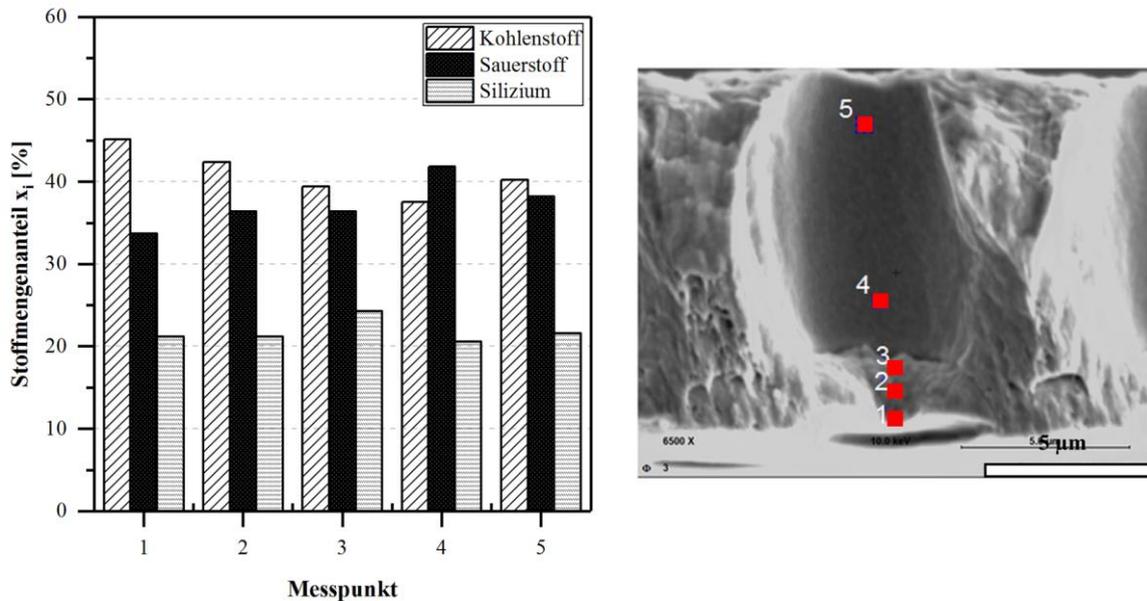
**Abbildung 39:** AES-Spektrum und Kennzeichnung der elementaren Peaks (Si, C, O und Ni) für drei Messfelder am Poreneinlass für ein mit a-C:H:Si:O beschichtetes Mikrosieb mit einer Schichtdicke von 50 nm.

Die oberflächenselektive AES-Messung belegt eindeutig eine unvollständige Porenbedeckung für eine Schichtdicke von 50 nm. Erst ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm konnten, wie in Abbildung 40 gezeigt, keine Nickel-Auger-Elektronen im Porenbereich mehr detektiert werden.



**Abbildung 40:** AES-Spektrum und Kennzeichnung der elementaren Peaks (Si, C und O) für drei Messfelder am Poreneinlass für ein mit a-C:H:Si:O beschichtetes Mikrosieb mit einer Schichtdicke von 100 nm.

Zusätzlich wurden, wie in Abbildung 41 gezeigt, mehrere AES-Messungen im Querschnitt einer repräsentativen Mikrosiebporo durchgeführt. Diese Pore wurde auf Basis der vorangegangenen Ergebnisse mit 100 nm a-C:H:Si:O beschichtet.

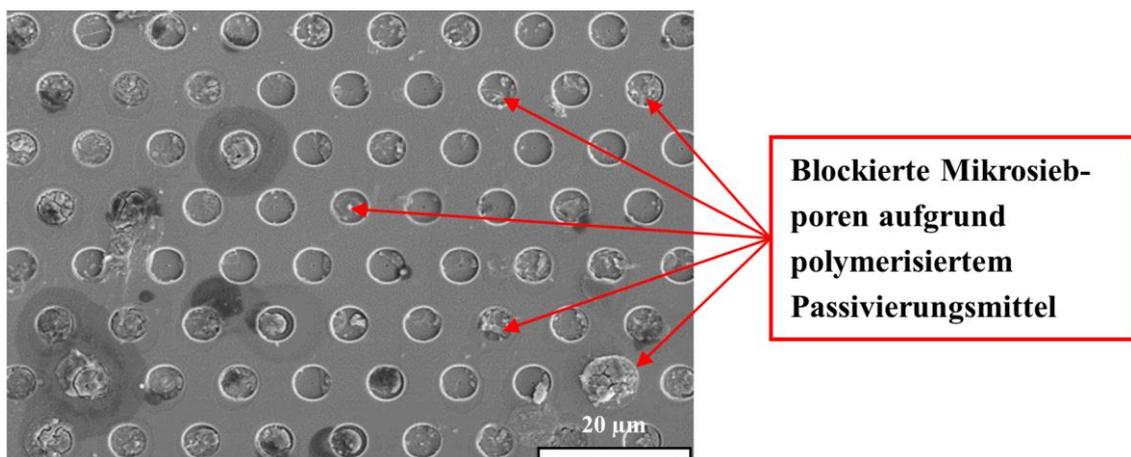


**Abbildung 41:** AES basierte Beschichtungszusammensetzung für fünf Messfelder entlang einer mit a-C:H:Si:O beschichteten Mikrosiebporo mit einer Mindestschichtdicke von 100 nm.

Wie die Ergebnisse belegen, wurde eine vollständige Bedeckung der Mikrosiebporo mit einer nahezu einheitlichen chemischen Zusammensetzung erreicht. Folglich ist für eine vollständige Porenbedeckung eine Schichtdicke von mindestens 100 nm erforderlich. Erst ab dieser Schichtdicke kann eine erfolgreiche Mikrosiebfunktionalisierung für die gas/flüssig-Phasentrennung garantiert werden.

#### 4.4.4 Passivierung

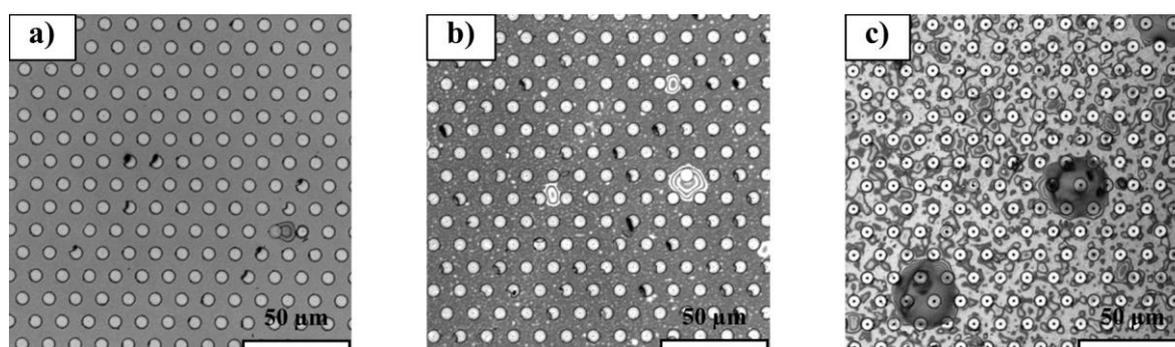
Die Passivierung bietet eine weitere Möglichkeit, metallische Mikrosiebe für die gas/flüssig-Phasentrennung nutzbar zu machen. Für den Passivierungsprozess wurde zunächst eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm als Haftvermittler appliziert. Anschließend erfolgte die Passivierung in der Gas- bzw. Flüssigphase. Die Passivierungsversuche der Mikrosiebe aus der Gasphase zeigten jedoch eine nahezu vollständige Verstopfung der Mikrosiebporo, wie in Abbildung 42 dargestellt.



**Blockierte Mikrosieb-  
poren aufgrund  
polymerisiertem  
Passivierungsmittel**

**Abbildung 42: Passivierungsprozess aus der Gasphase (CVD) mit blockierten Mikrosiebporen durch das polymerisierte Passivierungsmittel als beobachtetes Endergebnis.**

Ein möglicher Grund für dieses Verhalten bei der Passivierung der Mikrosiebe aus der Gasphase sind die rauen und scharfen Poreneinlässe des Mikrosiebs, die als Polymerisationskeim wirken. Im Fall einer Passivierung aus der Flüssigphase trat der Effekt, wie in Abbildung 43 gezeigt, in geringerem Maße auf. Dabei zeigte eine detaillierte Untersuchung, dass durch die Kontrolle des Wassergehalts im verwendeten Lösungsmittel die Menge an polymerisiertem Passivierungsmittel kontrolliert werden konnte. Beispielsweise wurden mit einem Gemisch aus trockenem Chloroform und Toluol (50 Vol.-%) keine blockierten Mikrosiebporen beobachtet. Im direkten Vergleich dazu zeigte feuchtes Toluol eine deutlich erhöhte Bedeckung der Mikrosieboberfläche mit polymerisiertem Passivierungsmittel.



**Abbildung 43: Vergleich verschiedener Lösungsmittel für die Passivierung mit a) PFDTS in Toluol/Chloroform “trocken”, b) PFDTS in Toluol “trocken” und c) PFDTS in Toluol “feucht”.**

Insgesamt wurden die besten Passivierungsergebnisse mit trockenem Toluol als Lösungsmittel und PFDTS als Passivierungsmittel erzielt. Somit wurden die Mikrosiebe

für die Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung in Toluol passiviert. Alle gezeigten Passivierungseffekte stimmen gut mit den Ergebnissen von McGovern et al. [118] überein.

#### 4.4.5 Wassereintrittsdruck

Die zuvor gezeigten Ergebnisse der AES-Messungen beziehen sich nur auf kleine Bereiche einer einzelnen Mikrosieb-pore. Für den erfolgreichen Einsatz als Trennschicht für die gas/flüssig-Phasentrennung ist jedoch die erfolgreiche Beschichtung aller Poren erforderlich. Um die erfolgreiche Beschichtung des gesamten Mikrosiebs zu prüfen, wurde auf einer bekannten Prüffläche der Wassereintrittsdruck (WEP) mittels WEP-Tests geprüft.

##### I. a-C:H:Si:O Beschichtung

Ein typisches Prüfergebn eines WEP-Tests für eine a-C:H:Si:O-Beschichtung ist in Abbildung 44 dargestellt. Anhand der Ergebnisse lässt sich deutlich erkennen, dass der Wassereintrittsdruck einzelner Mikrosiebporen unter dem theoretischen Wert von 1,3 bar lag. Eine weitere flüssigkeitsseitige Druckerhöhung führte neben dem schnelleren Wachstum der Wassertropfen an den bereits sichtbaren Eintrittsstellen zur Bildung neuer Eintrittsstellen. Ein flächiger Wasserdurchtritt konnte erst kurz vor dem Erreichen des theoretischen Wertes beobachtet werden.

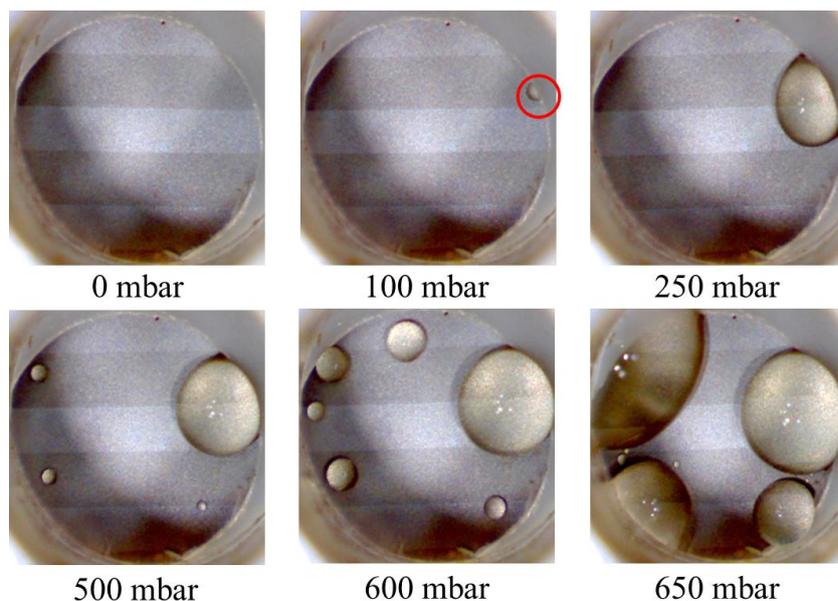
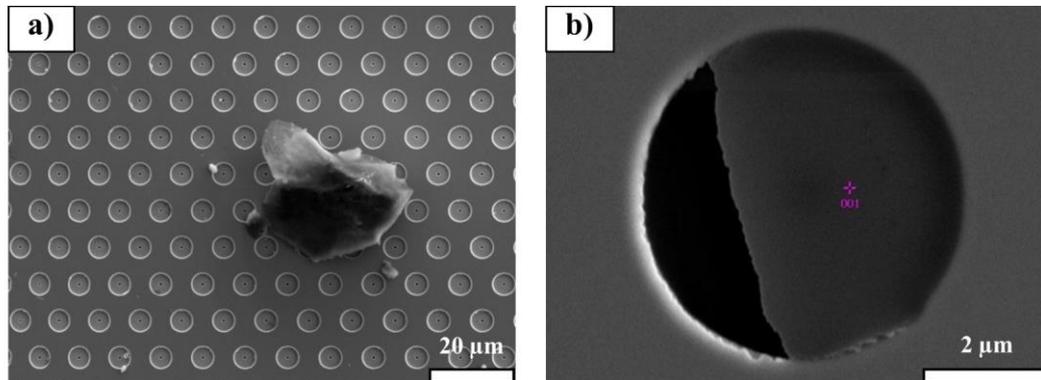


Abbildung 44: Exemplarischer WEP-Prüfverlauf für ein Mikrosieb mit einem Porendurchmesser von  $d_p = 585$  nm und einer Beschichtungsdicke von 100 nm a-C:H:Si:O.

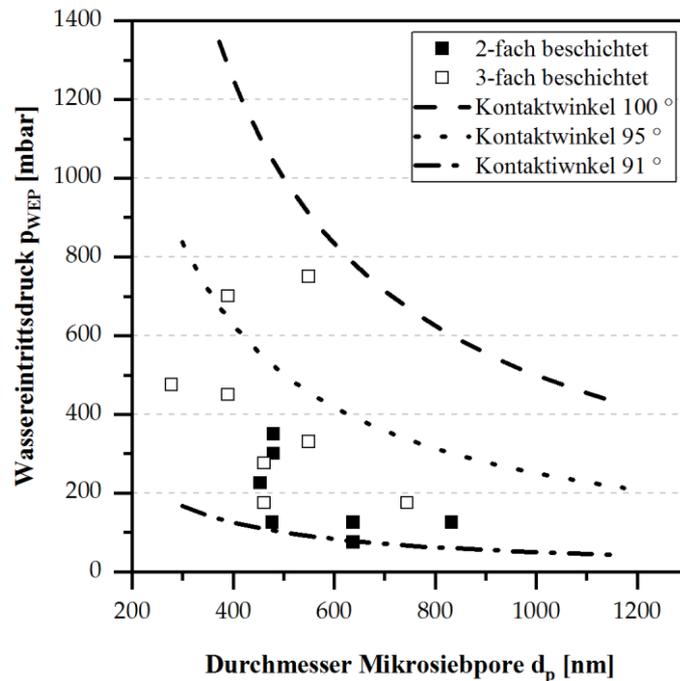
Detaillierte Untersuchungen im Rahmen der WEP-Tests zeigten, dass sich der verfrühte Wassereintritt an den vereinzelt Stellen, wie in Abbildung 45 zu sehen, auf Staubkörner, Fotolackreste und Herstellungsfehler zurückführen lässt.



**Abbildung 45: Beschichtungsversagen aufgrund von a) Staubkörnern und b) Nickelfilm bzw. Fotolackrückständen, die zu einem negativen Resultat beim WEP-Test führen (keine gas/flüssig-Phasentrennung möglich).**

Zudem kann die mechanische Beanspruchung des Mikrosiebs beim Zusammenbau des WEP-Testers oder des Mikrokontakts zum Versagen der Beschichtung und zu einem verfrühten Wassereintritt führen. Insbesondere die in Abbildung 45 gezeigten Fehlstellen und Defekte am Mikrosieb führen zu einer fehlerhaften bzw. nicht vollständigen Beschichtung der Mikrosiebporen. Eine vollständige Beschichtung mittels PECVD-Verfahren ist somit nicht möglich, mit der Konsequenz eines verfrühten Wassereintritts an vereinzelt Stellen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die angegebenen Porendurchmesser der Mikrosiebe als Mittelwerte angegeben sind. Für den maximalen Wassereintrittsdruck ist der größte Porendurchmesser der verantwortliche und kritische Wert. Die anhand von REM-Bildern ermittelte Standardabweichung beim Porendurchmesser der Mikrosiebe war jedoch relativ gering ( $\sigma = 6\%$ ).

Um höhere WEP-Werte zu erreichen, wurde zusätzlich ein mehrstufiges Beschichtungsverfahren durchgeführt. Hierbei wurde nach jedem Beschichtungsschritt (Beschichtungsdicke 50 nm) ein Zwischenreinigungsschritt implementiert, um die Wahrscheinlichkeit verstopfter und verdeckter Poren durch Staub oder Defekte zu verringern. Wie in Abbildung 46 gezeigt, konnte mit dieser Beschichtungsstrategie der WEP von unter 200 mbar auf 800 mbar für Porendurchmesser zwischen 400 nm und 600 nm erhöht werden. Vergleichbare Ergebnisse sind bereits von Park et al. [120] bei der Beschichtung ebener Flächen erzielt worden.



**Abbildung 46:** Experimentell ermittelter Wassereintrittsdruck  $p_{WEP}$  in Abhängigkeit vom Porendurchmesser  $d_p$  für mehrfachbeschichtete Mikrosiebe.

Folglich ist diese Beschichtungsstrategie für die Funktionalisierung/Beschichtung eines Mikrosiebs durch eine a-C:H:Si:O-Schicht ohne Reinraumbedingungen zu bevorzugen. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass der Kontaktwinkel durch die mehrstufige Beschichtung anscheinend erhöht wurde. Daher sind nicht nur die kleineren Poren infolge der mehrfachen Beschichtungsschritte für den höheren WEP verantwortlich, sondern auch der höhere Kontaktwinkel.

## II. SiO<sub>2</sub> + Passivierung

Im Fall der passivierten SiO<sub>2</sub>-Schicht erfolgte derselbe WEP-Test wie für die a-C:H:Si:O-Schicht. Die Ergebnisse für die Passivierung mit den verwendeten Lösungsmitteln sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine ausreichende Polymerisation des Passivierungsmittels im Bereich der Staubkörner und Defektstellen erforderlich ist, um eine hohen WEP zu erreichen. Dieses Polymerisationsverhalten konnte bereits qualitativ in den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 43) im Rahmen der Passivierungsversuche beobachtet werden. Bedingt durch die lokale Polymerisation an Staubkörnern und Defektstellen nimmt die Wahrscheinlichkeit eines verfrühten Wassereintritts in diesen Bereich gravierend ab. Dennoch liegen die ermittelten WEP-Werte auch für diese Art der Mikrosiebfunktionalisierung deutlich unterhalb des erwarteten Werts.

**Tabelle 15: Experimenteller WEP-Wert für verschiedene Haftvermittler und Lösungsmittel.**

Mikrosieb- probe	Porengröße $d_p$ [nm]	Beschich- tungstyp	Schicht- Dicke [nm]*	Verwendetes Lösungsmittel	WEP [mbar]
T612-3	654	SiO <sub>2</sub>	92	Toluol + Chloroform	50
T612-6	603	SiO <sub>2</sub>	92	Toluol „trocken“	300
T614-12	850	SiO <sub>2</sub>	92	Toluol „trocken“	600
T612-6	603	DLC/SiO <sub>2</sub>	86	Toluol „trocken“	500

\*Experimentell ermittelt mittels Ellipsometrie auf einer glatten Siliziumreferenzprobe

Im Rahmen eines zusätzlichen Versuchs mit einer weiteren Mikrosiebprobe (Tabelleintrag Nr. 4), ließ sich die Verwendbarkeit einer a-C:H:Si:O-Beschichtung für eine nachgelagerte Passivierung bestätigen. Hierfür wurde zunächst die Oberfläche der a-C:H:Si:O-Beschichtung durch eine Plasmaoxidation vorbehandelt. Dieses Verfahren wird benötigt, um die erforderlichen OH-Terminierungsgruppen für die Passivierungsreaktion bereitzustellen. Vor der Plasmaoxidation und Passivierung hatte das untersuchte Mikrosieb mit einer hydrophoben a-C:H:Si:O-Beschichtung einen WEP-Wert von 50 bis 100 mbar. Nach der Plasmaoxidation und Passivierung erhöhte sich der WEP-Wert auf 500 mbar.

## 4.5 Zusammenfassung

Für die Beschichtung der Mikrosiebe wurden zwei verschiedene Beschichtungsprozesse für die Mikrosiebe entwickelt und optimiert. Im ersten Beschichtungsverfahren wird mit einem PECVD-Prozess eine sehr dünne mit Silicium und Sauerstoff dotierte amorphe Kohlenstoffschicht (a-C:H:Si:O-Dünnschicht) auf die Mikrosieboberfläche aufgebracht. Diese Beschichtung erzielt theoretisch ein hydrophobes Benetzungsverhalten mit einem Kontaktwinkel von  $\varphi_Y \approx 105^\circ$  für Wasser. Beim zweiten Beschichtungsverfahren hingegen wird zunächst in einem primären Schritt eine dünne hydrophile SiO<sub>2</sub>-Schicht als Haftvermittlerschicht in einem PECVD-Prozess aufgebracht. Diese Schicht muss anschließend in einem sekundären Beschichtungsschritt mit einem langkettigen fluorierten Kohlenwasserstoff als Passivierungsmittel (Perfluorodecyltrichlorsilan – PFDTs) passiviert bzw. beschichtet werden. Durch den langkettigen und fluorierten Aufbau der Beschichtung können theoretisch Kontaktwinkel von  $\varphi_Y \approx 110^\circ$  für Wasser erreicht werden. Beide Beschichtungsmaterialien zeigten bei der Überprüfung ihrer Stoffsystemeignung, dass diese Beschichtungen

sich besonders gut für wässrige Systeme mit einem hohen Wasseranteil eignen und einen Kontaktwinkel von  $\varphi_Y \geq 100^\circ$  erreichen.

Eine nachgelagerte Optimierung beider Beschichtungsprozesse im Hinblick auf die kleinen Poren im Mikrosieb erzielte eine vollständige Oberflächenbedeckung mit einer minimalen Schichtdicke von 100 nm, wie die Ergebnisse der AES-Messungen zeigen. Der experimentell ermittelte Kontaktwinkel  $\varphi_Y$  für beide Beschichtungen mit einer Schichtdicke von 100 nm lag bei  $104^\circ$  (a-C:H:Si:O) respektive  $108^\circ$  (SiO<sub>2</sub>+PFDTs) und erwies sich als groß genug, um eine ausreichende Barrierewirkung für die gas/flüssig-Phasentrennung sicherzustellen. Bereits bei einem Porendurchmesser von  $0,5 \mu\text{m}$  und einem Kontaktwinkel von  $\varphi_Y \approx 100^\circ$  wirkt theoretisch in der Mikrosiebpore eine Kapillarkraft von ca.  $p_{\text{kap}} = -1 \text{ bar}$ . Diese Kapillarkraft bzw. dieser Kapillardruck kennzeichnet den maximalen Wassereintrittsdruck.

Die Ergebnisse der Mikrosiebcharakterisierung nach der Beschichtung zeigten jedoch beim ermittelten Wassereintrittsdruck deutlich niedrigere Werte als die theoretisch berechneten. Gründe für den niedrigeren Wassereintrittsdruck waren überwiegend fehlerhafte Beschichtungen aufgrund von Staubkörnern, Nickelhäutchen und Fotolackrückständen auf der Mikrosieboberfläche bzw. in den Mikrosiebporen. Hierbei wird darauf hingewiesen, dass die Beschichtungsversuche nicht unter Reinraumbedingungen erfolgten. Eine Beschichtungsstrategie mit Mehrfachbeschichtung (Schichtdicke: 50 nm/Beschichtungsvorgang) und Zwischenreinigung erhöhte den WEP-Druck und die Qualität der Beschichtung in den Poren. Eine weitere Verbesserung konnte durch eine nachgelagerte Passivierung mittels PFDTs beobachtet werden. Die besten Passivierungsergebnisse wurden durch Tauchbeschichtung in einer Flüssigphase mit nahezu wasserfreien (trockenen) Lösungsmitteln wie Toluol bzw. Chloroform erreicht.

## **5 Mikrokontaktor- und Trennschichtcharakterisierung**

### **5.1 Mikrokontakturen**

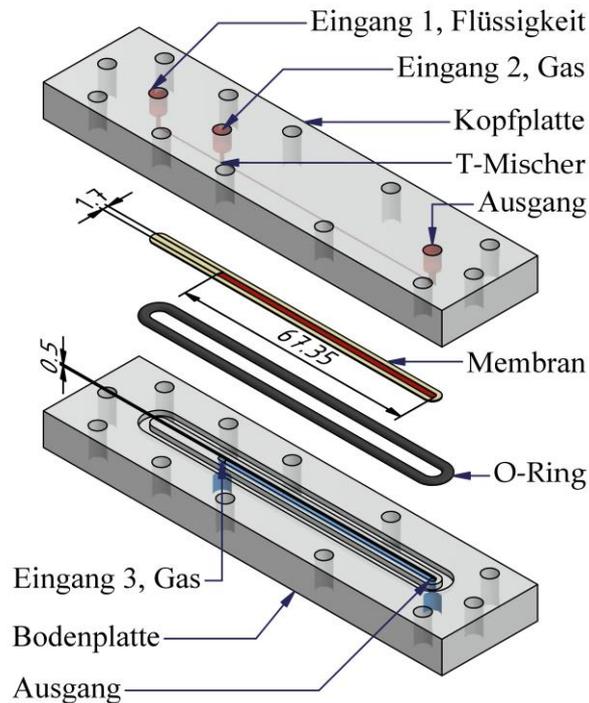
Die experimentelle Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung erfolgte in drei verschiedenen Mikrokontakturen. In Abhängigkeit des Mikrokontakture stand die Membrancharakterisierung, die Strömungscharakterisierung bzw. die Modulcharakterisierung im Fokus der Untersuchungen. Durch die chronologische Apparatennutzung und -entwicklung konnten die Versuchsapparate aufeinander aufbauend optimiert werden. Detaillierte Informationen hierzu sind in den einzelnen Unterkapiteln 5.1.1 Membrancharakterisierung, 5.1.2 Strömungscharakterisierung und 5.1.3 Modulcharakterisierung zu finden.

#### **5.1.1 Membrancharakterisierung**

Die Membrancharakterisierung verfolgt das Ziel, über einfache experimentell zugängliche Kennwerte die gewählten Membranen hinsichtlich des konvektiven und diffusiven Stofftransports zu charakterisieren. Mithilfe des Darcy'schen und Fick'schen Gesetzes lassen sich erste Abschätzungen und Vorhersagen zur Trenneffizienz eines Mikrokontakture für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung treffen. Zur Ermittlung der Kennwerte wurde der in Abbildung 47 dargestellte Mikrokontaktor verwendet, der aus nachfolgenden Hauptkomponenten besteht:

- Bodenplatte und Kopfplatte mit Mikrokanalstruktur
- Integrierter T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung
- Poröse hydrophobe Membran für die gas/flüssig-Phasentrennung
- O-Ring Dichtung zur Abdichtung

Beide Platten haben einen geraden Kanal mit einer Breite von 1,7 mm, einer Höhe von 0,5 mm und einer Länge von 67,35 mm. Für den Trennprozess stehen insgesamt 114,5 mm<sup>2</sup> an Membranfläche zur Verfügung. Für die visuelle Beobachtung wurde der Mikrokontaktor aus PMMA gefertigt. Gemäß Literatur weist PMMA einen Kontaktwinkel für Wasser von 60° auf [121].



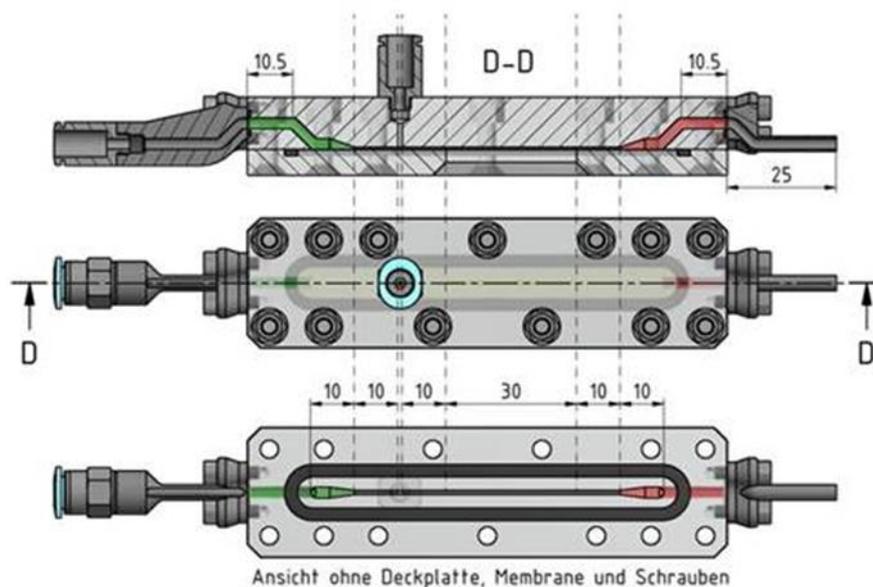
**Abbildung 47: Explosionszeichnung des Mikrokontaktors zur Membrancharakterisierung mit T-Mischer für die Erzeugung einer Zweiphasenströmung.**

Für die Feedzufuhr (Gas und Flüssigkeit) und für die Retentatabfuhr sind in der Deckplatte zwei Einlässe und ein Auslass integriert. Die Bodenplatte hat für die Zu- und Abfuhr von Sweepgas einen Ein- und Auslass. Der abgetrennte Permeatstrom verlässt den Mikrokontaktor über den Sweepgasausgang. Wird kein Sweepgas zugeführt, kann der Einlass für das Sweepgas als weiterer Auslass für das Permeat verwendet werden. Die Erzeugung der Zweiphasenströmung erfolgt über einen integrierten T-Mischer in der Deckplatte des Mikrokontaktors. Die Mischzone hat eine Kanaltiefe von 0,5 mm, eine Kanalbreite von 1 mm und eine Kanallänge von 20 mm. Die Gaszufuhr erfolgt dabei orthogonal zum Kanal. Zudem wird die Flüssigkeit am Eingang und das Retentat am Ausgang orthogonal zu- bzw. abgeführt. Bedingt durch diese Anschlusssituation kommt es zum Einfluss des hydrostatischen Drucks. Um diesen Einfluss nahezu auszuschließen, wurde ein Mikrokontaktor mit einer verbesserten Anschlusssituation für die Strömungscharakterisierung entwickelt.

### 5.1.2 Strömungscharakterisierung

Die messtechnische Charakterisierung der Strömungsform einer Zweiphasenströmung durch optische Messverfahren in Verbindung mit Druckmessungen während einer passiven sowie aktiven gas/flüssig-Phasentrennung liefert zusätzliche Erkenntnisse über das Trennverhalten eines membranbasierten Mikrokontaktors. Hierdurch lässt sich einerseits die Betriebsweise eines Mikrokontaktors im Detail studieren und andererseits die Reaktion auf Änderung der System- oder Betriebsparameter (Druck, Volumenstrom, Permeabilität) im Detail untersuchen. Zusätzlich wird der Einfluss des hydrostatischen Drucks auf die gas/flüssig-Phasentrennung durch eine optimierte Anschlusssituation auf ein Minimum reduziert. Für die Strömungscharakterisierung und für erweiterte Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung wurde der in Abbildung 48 dargestellte Mikrokontaktor verwendet, der aus nachfolgenden Hauptkomponenten besteht:

- Bodenplatte und Kopfplatte mit Mikrokanalstruktur
- Integrierter T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung
- Poröse hydrophobe Membran für die gas/flüssig-Phasentrennung
- O-Ring Dichtung zur Abdichtung



**Abbildung 48: Schnitt-, Drauf- und Seitenansicht des Mikrokontaktors für die Strömungscharakterisierung mit integriertem T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung.**

In diesem Mikrokontaktor ist in der Kopfplatte ein Mikrokanal mit einer Tiefe von 0,5 mm, einer Breite von 1 mm und einer Gesamtlänge von 60 mm integriert. Die

Kanaltiefe und -breite entsprechen den Kanaldimensionen einer  $\mu$ DMFC. Die Bodenplatte hat anstelle eines Kanals eine Belüftungsöffnung mit derselben Kanalbreite. Die Gesamtlänge dieser Belüftungsöffnung beträgt 30 mm. Somit steht für die gas/flüssig-Phasentrennung theoretisch eine maximale Trennfläche von 30 mm<sup>2</sup> zur Verfügung. Der Flüssigkeitseinlass für Wasser und der Retentatauslass befinden sich bei diesem Mikrokontakt auf den Stirnseiten des Mikrokontakors. Hierdurch befindet sich die Flüssigkeitszufuhr auf einer Ebene mit der Flüssigkeit im Mikrokontakt, um hydrostatische Druckeinflüsse zu vermeiden. Zwecks optischen Zugangs ist auch dieser Mikrokontakt aus PMMA ( $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 60^\circ$ ) gefertigt. Zusätzlich sind die Schrauben versetzt angeordnet, um die optische Zugänglichkeit für die Hochgeschwindigkeitskamera zu allen Positionen im Mikrokontakt zu gewährleisten. Die Erzeugung der Zweiphasenströmung erfolgt mittels eines in der Kopfplatte integrierten T-Mischers mit orthogonaler Gaszufuhr. Die Kanaldimension des Mischers entspricht den Kanaldimensionen des Mikrokontakors.

### 5.1.3 Modulcharakterisierung

Für die experimentelle Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung bei realitätsnahen Einsatzbedingungen wurde eine modulare Messzelle entwickelt, die wie in Abbildung 47 gezeigt einerseits mit einem Mikrowärmeübertrager und andererseits mit einem  $\mu$ DMFC-Prototypen ausgestattet werden kann. Um isotherme Betriebsbedingungen während des Betriebs der modularen Messzelle zu gewährleisten, kann die modulare Messzelle zusätzlich in eine Heizkammer platziert werden, die mit einem Halogenstrahler in Verbindung mit einem Zweipunktregler temperiert wird. Zusätzlich wurde das Design des neuen Mikrokontakors aufgrund der zukünftigen Verwendung eines Mikrosiebs als Trennschicht an die Stabilität des Mikrosiebs angepasst. Dabei standen die Kanalführung über die zur Verfügung stehenden Trennbereiche des Mikrosiebs im Fokus. Neben dem Mikrowärmeübertrager (Abbildung 47 a)) und dem  $\mu$ DMFC-Prototypen (Abbildung 47 b)) besteht die neu entwickelte modulare Messzelle zur Modulcharakterisierung aus einer Grundplatte, einer Schnellspannvorrichtung und einer auswechselbaren Trenneinheit mit zusätzlichen Eingängen für Temperatur- oder Drucksensoren.

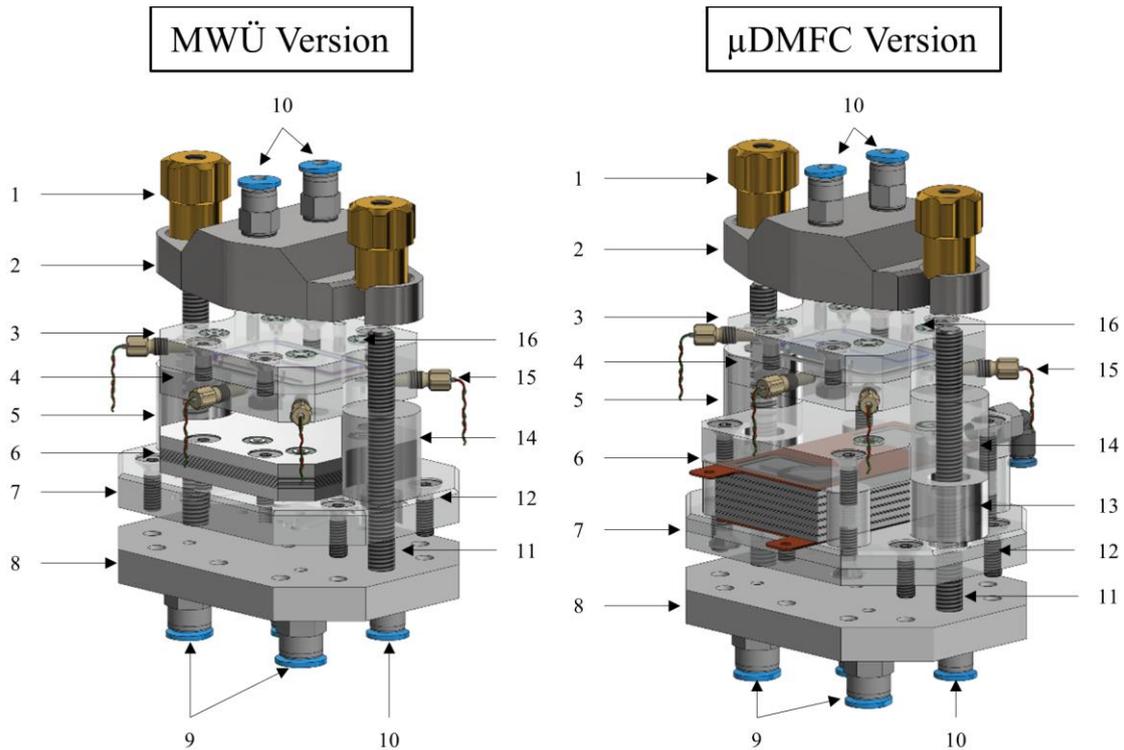


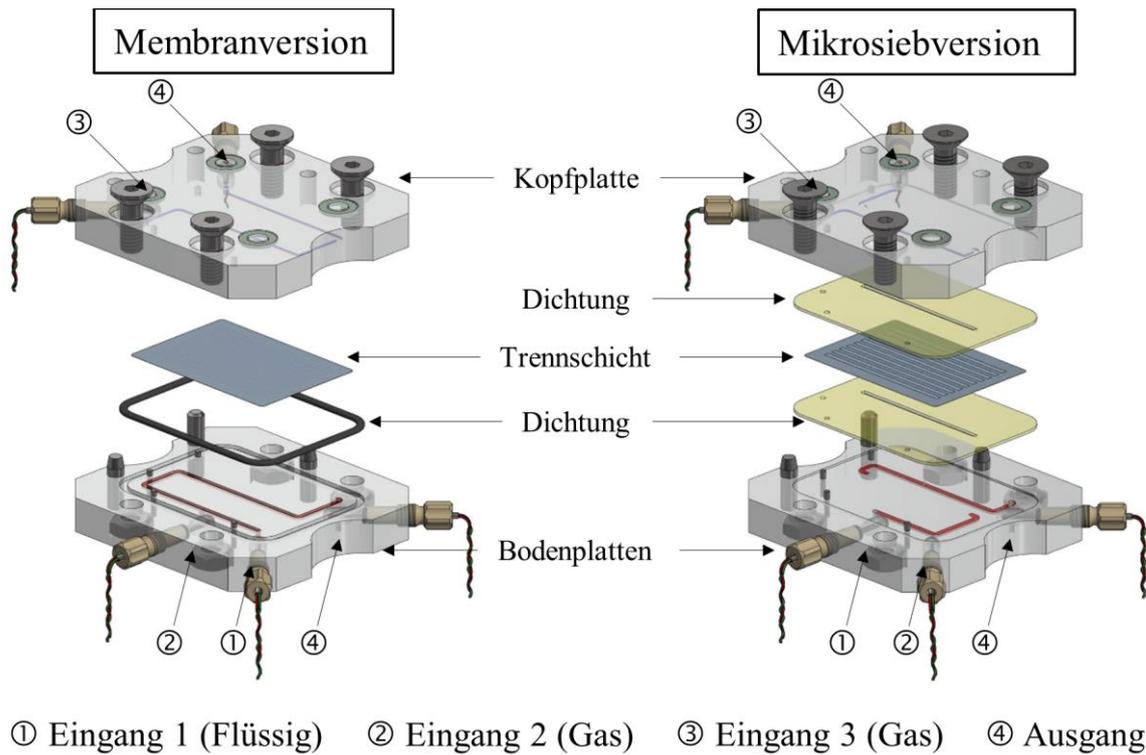
Abbildung 49: Explosionszeichnung der modularen Messzelle zur Modulcharakterisierung mit integrierbaren membran- bzw. mikrosiebasiertem Mikrokontaktor, Mikrowärmeübertrager (MWÜ) und  $\mu$ DMFC-Prototyp.

Eine Auflistung der einzelnen Bauteile ist in Tabelle 16 zu finden.

Tabelle 16: Bauteile- und Stückliste für modulare Messzelle zur Modulcharakterisierung.

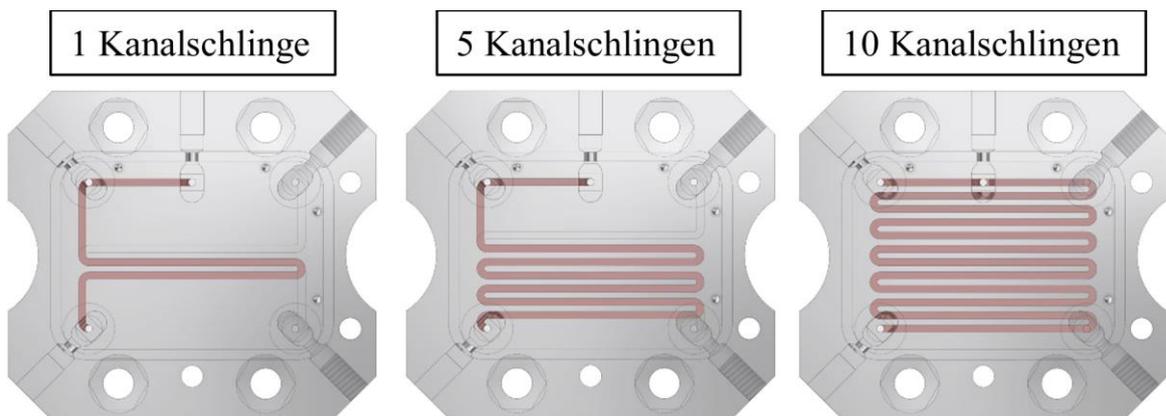
Teil	Stück	Benennung	Teil	Stück	Benennung
1	2	Sternschraube	9	2	QSM-Steckverschraubung
2	1	Bügel	10	5	QSM-Steckverschraubung
3	1	Mikrokontaktor	11	2	Sechskantschrauben
4	1	Druckfeder	12	16	Senkschrauben
5	1	Hülse 1	13	1	Hülse 2
6	1	MWÜ   $\mu$ DMFC	14	1	Hülse 1
7	1	Adapterplatte	15	5	Temperatursensoren
8	1	Grundplatte	16	5	O-Ring 5x1

Der neu entwickelte Mikrokontaktor ist in Abbildung 50 für die Verwendung einer Membran (A) und eines Mikrosiebs (B) dargestellt. In beiden Mikrokontaktoren kann der Mikrokanal, wie in Abbildung 51 gezeigt, mäanderförmig über die zur Verfügung stehende Abtrennfläche der Trennschicht geführt werden.



**Abbildung 50: Explosionszeichnung des membran- und mikrosiebbasierten Mikrokontakors für die Modulcharakterisierung mit integriertem T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung.**

Durch das Mäandrieren lässt sich der Druckverlust im Kanal, der gleichzeitig als Triebkraft für die gas/flüssig-Phasentrennung verwendet werden kann, über die Anzahl der Kanalschlingen einstellen.



**Abbildung 51: Draufsicht vom Mikrokontaktor zur Modulcharakterisierung mit 1, 5 und 10 Kanalschlingen (KS) zur Erhöhung der Trennfläche und zur Einstellung des Druckverlusts für die gas/flüssig-Phasentrennung.**

Die Kanalabmessungen des Mikrokanals sind gegeben durch eine Tiefe von 0,5 mm und eine Breite von 1 mm. Die für die Abtrennung nutzbare Kanallänge variiert in Abhängigkeit der Anzahl der Kanalschlingen zwischen 28 mm und 320 mm. Zusätzlich wurden die zuvor gezeigten Mikrokontaktoren für erste Optimierungsversuche durch Rapid Prototyping im 3D-Druckverfahren in Kooperation mit dem Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) und dem Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) hergestellt. Die hierfür erforderlichen 3D-CAD-Modelle und Daten wurden mittels AutoDesk Inventor Professional erzeugt. Die Herstellung der 3D-gedruckten Teile erfolgt mittels der PolyJet-Technologie in Verbindung mit dem Eden 260V/VS 3D-Drucker und dem Vero bzw. VeroClear Material von Stratasys. Hierdurch eröffnet sich zukünftig die Möglichkeit, verschiedene Mikrokanalgeometrien (Querschnitt, Führung, Länge usw.) experimentell zu untersuchen.

#### 5.1.4 Mikrokontaktorübersicht

Die in den experimentellen Arbeiten verwendeten Mikrokontaktoren wurden in Abhängigkeit von ihrem Forschungszweck eingesetzt. Einen detaillierten Überblick über die verwendeten Mikrokontaktoren liefert die Mikrokontaktorübersicht in Tabelle 17.

**Tabelle 17: Tabellarische Übersicht der experimentell verwendeten Mikrokontaktoren.**

Mikrokontaktoren	Trennschichten	Trennfläche	Version / Variante	Bezeichnung
Membrancharakterisierung	Membran	114,5 mm <sup>2</sup>	---	MC 1
Strömungscharakterisierung	Membran	30 mm <sup>2</sup>	---	MC 2
Modulcharakterisierung		33,17 mm <sup>2</sup>	1 KS + MWÜ	MC 3a
	Membran	155, 14 mm <sup>2</sup>	5 KS + MWÜ	MC 3b
		310,27 mm <sup>2</sup>	10 KS + MWÜ	MC 3c
	Membran	33,17 mm <sup>2</sup>	1 KS + $\mu$ DMFC	MC 4
	Mikrosieb	28 mm <sup>2</sup>	1 KS + MWÜ	MC 5

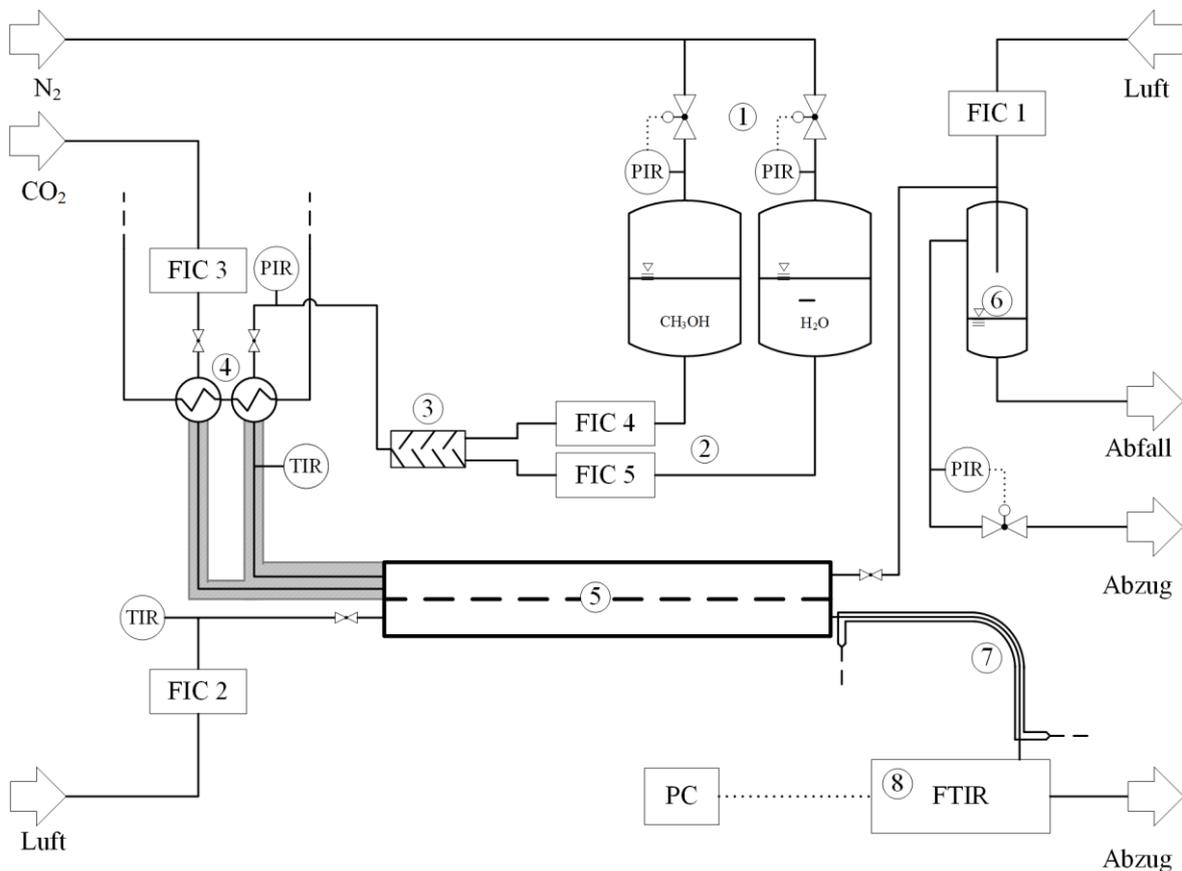
Der Kanalquerschnitt im Permeat-/Retentatkanal beträgt bei MC 1 0,5 x 1,7 mm<sup>2</sup> und MC 2 – MC 5 0,5 x 1,0 mm<sup>2</sup>. Die Anzahl der Kanalschlingen sind mit der Abkürzung „KS“ gekennzeichnet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit substituieren die in der Tabelle angegebenen Kurzbezeichnungen die in diesem Kapitel verwendeten Langnamen der Mikrokontaktoren zur Verbesserung der Lesbarkeit der Ergebnisse.

## 5.2 Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung

### 5.2.1 Versuchsaufbau

Die experimentelle Untersuchung zum Stofftransport durch Membranen und Mikro-siebe, zur Zweiphasenströmung im Mikrokontaktor, zur Trenneffizienz und zur aktiven Membranfläche im Betrieb des Mikrokontaktors wurde in einer hierfür entwickelten Versuchsanlage durchgeführt. Diese Versuchsanlage ist in Abbildung 52 als vereinfachtes Verfahrensfließbild dargestellt. Unterteilt wird sie in Flüssigkeitszufuhr ①–④, Mikrokontaktor ⑤, Druckregelung ⑥ und Analytik ⑦–⑧.



**Abbildung 52: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage zur Charakterisierung von Membranen, Mikrosieben und Mikrokontaktoren für die gas/flüssig-Phasentrennung.**

Die pulsationsfreie Flüssigkeitszufuhr von Wasser und Methanol konnte durch das Aufprägen eines kontrollierten Überdrucks in den Vorlagebehältern ① realisiert werden. Die Erhöhung des Drucks im Vorlagebehälter erfolgte mittels eines eingeleiteten

Inertgases (Stickstoff N<sub>2</sub>). Für die Regelung der Flüssigkeitszufuhr ② kam ein Massendurchflussregler zum Einsatz, der die Coriolis-Massendurchflussmessung mit einer Regelung kombiniert. Diese speziellen Massendurchflussregler werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit, wie nach dem Hersteller benannt, als mini CORI-FLOW™'s bezeichnet. Die Regelung der Gaszufuhr erfolgte mittels eines EL-FLOW® Massendurchflussreglers (engl. *Mass Flow Controller*; kurz MFC), der eine thermische Massendurchflussmessung mit einer Regelung verknüpft. Beide Regeleinheiten stammen vom Systemzulieferer Bronkhorst High-Tech B.V. aus AK Ruurlo, Niederlande. Die technischen Daten der eingesetzten mini CORI-FLOW™'s und -MFC's sind der Tabelle 18 zusammengefasst.

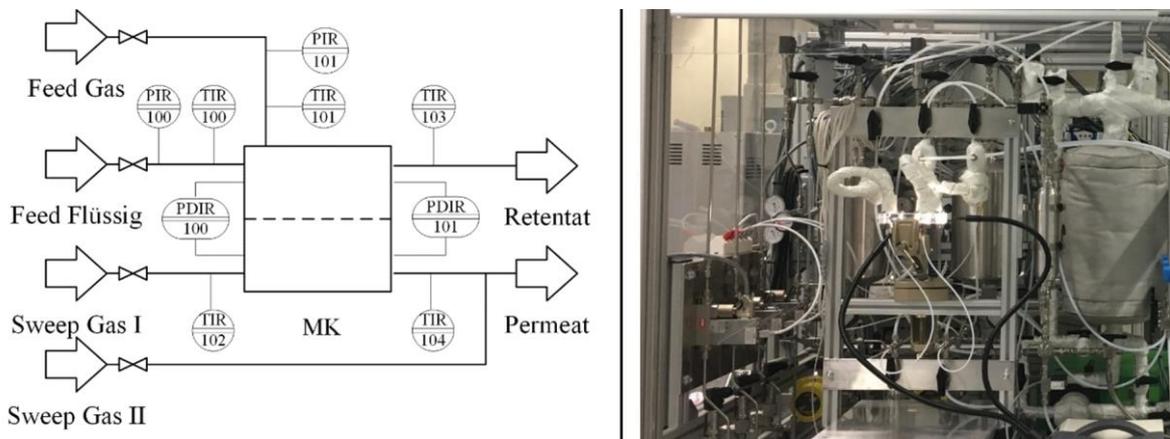
**Tabelle 18: Spezifikationen der verwendeten mini CORI-FLOW™'s and MFC's.**

Name	Typ	Medium	Messbereich	Abweichung
FIC 1	MFC	Syn. Luft	0 – 100 NmL/min	± (0,5 % Rd + 0,1 % FS)
FIC 2	MFC	Syn. Luft	0 – 500 Nml/min	± (0,5 % Rd + 0,1 % FS)
FIC 3	MFC	CO <sub>2</sub>	0 – 1000 NmL/min	± (0,5 % Rd + 0,1 % FS)
FIC 4	miniCORI-FLOW™	Methanol	0 – 200 g/h	± (0,2 % Rd + 0,02 g/h)
FIC 5	miniCORI-FLOW™	Wasser	0 – 2000 g/h	± (0,2 % Rd + 0,5 g/h)

Rd = Read, FS = Fullscale

Zusätzlich wurden die Flüssigkeiten Wasser und Methanol in einem Mikromischer ③ (IMVT Bauteil-Nr.: 1446-A-9.0) zur Erzeugung eines Wasser-Methanol-Gemischs zusammengeführt. Zwei Kreuzstrom-Mikrowärmeübertrager ④ (IMVT Bauteil-Nr.: 1469-A-1.2 und IMVT Bauteil-Nr.: 1343-K-1.2) ermöglichten zudem die Regulierung der Temperatur des Flüssigkeits- und Gasstroms. Werden die Mikrokontaktoren MC 3a-3c und MC 5 verwendet, kann anstelle der beiden einzelnen Mikrowärmeübertrager der integrierbare Mikrowärmeübertrager (IMVT Bauteil-Nr.: 2506-A-0.0) verwendet werden. Zur Temperierung wurde ein PROLINE P12-Thermostat (Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co.KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) mit Wasser als Temperiermedium verwendet. Alle genannten Apparate wurden durch das Institut für Mikroverfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland entwickelt und gefertigt.

Anschließend wurden die Feedströme zweckgebunden und in Abhängigkeit des jeweiligen Experiments in den Mikrokontaktor ⑤ geleitet. Basierend auf der Nomenklatur für Membrantrennverfahren werden die abgetrennten Bestandteile der Zweiphasenströmung als Permeat bezeichnet, während der verbliebene Stoffstrom die Versuchsanlage als Retentat verlässt. Alle Stoffströme sind in Abbildung 53 aufgeführt. Zusätzlich sind alle wichtigen Messstellen (Temperatur, Druck und Differenzdruck) als EMSR-Stellen (Elektro-, Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik) nach DIN19227 angegeben.



**Abbildung 53: Verfahrensfliessbild für die experimentelle Untersuchung der Permeabilität, Gasdiffusion, Zweiphasenströmung und gas/flüssig-Phasentrennung.**

Für die Einstellung des Transmembrandrucks in der Versuchsanlage wurde ein Pufferspeicher mit aktiver Druckreglung ⑥ als Schwerkraftabscheider integriert. Hierdurch lässt sich der Transmembrandruck auch bei zweiphasigen Retentatströmen problemlos bewerkstelligen. Hierfür wird gezielt ein konstanter Inertgasstrom (Stickstoff  $N_2$ ) mittels eines MFCs zugeführt und mit einem Proportional-Regelventil vom Typ 2871 (Bürkert GmbH & Co. KG, Ingelfingen, Deutschland) abgeführt. Die Datenerfassung, Prozessautomatisierung und Steuerung wurde mit einem LabManager® / LabVision® 2.11 System (Hitec Zang GmbH, Herzogenrath, Deutschland) auf einem mit Windows® 7 betriebenen Standard-PC durchgeführt.

### 5.2.2 Inlineanalytik

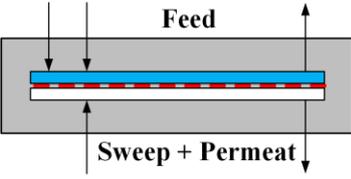
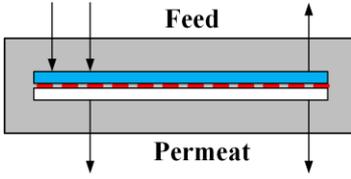
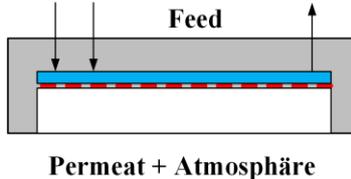
Für die Inline-Analytik ⑦-⑧ wurde das Sweepgas und Permeat, das aus dem Versuchsanlage austritt, durch einen Doppelmantelrohr-Wärmetauscher auf 80 °C vorgewärmt. Hierdurch wird die Kondensation der zuvor verdampften flüssigen Spezies

auf dem Weg zur Gasmesszelle verhindert. Anschließend wird das Permeat/Sweepgas-Gemisch in einem FTIR-Spektrometer Vector 22 MIR (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) in einer temperierbaren Gasmesszelle (Harrick Scientific Products, Pleasantville, NY, USA) bei 80 °C analysiert. Das Gasvolumen der Gasmesszelle beträgt 17 ml, der optische Zugang zur Gasmesszelle erfolgte mit optischen Fenstern aus Zinkselenid. Die Messung, die Multikomponentenkalibrierung und die multivariate Datenauswertung für CO<sub>2</sub>, Wasser und Methanol erfolgte mit OPUS 6.5 (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA). Durch eine Rückrechnung unter Verwendung der Gleichung (95), einen konstanten Sweepgasstrom  $\dot{n}_{\text{Sweep,in}}$  und die Stoffmengenanteile  $y_{i,\text{Sweep,out}}$  aus der FTIR-Analyse konnten die Permeatmengen wie auch die Flüssigkeitsverluste bestimmt werden. Für die Bestimmung der Sweepgasverluste oder der Retentatmengen kam ein Definer 220 (Schwebekörperdurchflussmesser) als zusätzliche Durchflussmeseinheit (Mesa Labs, Lakewood, CO, USA) zum Einsatz.

### 5.2.3 Mikrokontaktor-Systemvarianten

Die Charakterisierung der verwendeten Trennschichten und Mikrokontaktoren in der Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung ist von der gewählten Mikrokontaktor-Systemvariante abhängig. Die mit der Mikrokontaktor-Systemvariante verbundene Betriebsweise wirkt sich zudem auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden aus. Eine Zusammenstellung der Mikrokontaktor-Systemvariante für die Charakterisierung der verwendeten Trennschichten und Mikrokontaktoren für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung befindet sich in Tabelle 19.

**Tabelle 19: Mikrokontaktor-Systemvarianten für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung.**

Offenes System A	Offenes System B	Offenes System C
Sweepgas + Permeatgas	Permeatgas	Permeatgas + Atmosphäre
		

In den offenen Systemen A und B befindet sich die Vorderseite der Membran (Aktive Trennschicht) und die Rückseite der Membran (Support) in einem Mikrokanal mit

definierten Abmessungen und einem festgelegten Volumen, während im offenen System C die Rückseite der Membran mit der freien Atmosphäre in Kontakt steht. Die feedseitige Zufuhr von Gas und/oder Flüssigkeit erfolgt in allen Systemvarianten in Abhängigkeit von der Charakterisierungsmethode. Zum Beispiel wird bei der Ermittlung des effektiven Permeabilitätskoeffizienten für die Stofftransportuntersuchung nur ein reines Gas ohne Flüssigkeit der offenen Systemvariante B zugeführt. Der Abtrenngrad für die Trenneffizienzbestimmung wird hingegen bei allen drei Systemvarianten über die Zufuhr eines reinen Gases und eines Wasser-Methanol-Flüssigkeitsgemisches untersucht.

Zusätzlich kann im offenen System A ein Sweepgas zur Beeinflussung des Stofftransports und zur Vermeidung von Kondensation durch den Permeatkanal geleitet werden. Im offenen System B hingegen befindet sich im Permeatkanal nur das abgetrennte Gas, das in Abhängigkeit der Charakterisierungsmethode mit Flüssigkeit gesättigt ist. Hierdurch entfallen die stoffbedingten Konzentrationsgradienten im Mikrokontaktor mit dem Vorteil einer gehemmten Diffusion, d. h. die Diffusion ist nur noch von der Partialdruckdifferenz abhängig.

## 5.3 Charakterisierungsmethoden

### 5.3.1 Stofftransportuntersuchung

Die Konvektion und die Diffusion in einer porösen Trennschicht wurden in der zuvor vorgestellten Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung untersucht. Dabei standen der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{\text{eff}}$  der Trennschicht, der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  der Trennschicht, der Diffusionsprozess in der Trennschicht und die sich einstellenden Stoffströme im Vordergrund. Folglich werden die hierfür erforderlichen experimentellen Methoden in den nachfolgenden Abschnitten für die Konvektion und Diffusion genauer erläutert. Beide Stofftransportvorgänge werden durch eine Druckdifferenz und somit durch einen Unterschied im chemischen Potenzial hervorgerufen. In Abhängigkeit der verwendeten Mikrokontaktor-Systemvariante (siehe Tabelle 19) für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung muss zwischen einem Ein-, Zwei- und Mehrkomponentensystem unterschieden werden, da die Auswahl des Stofftransportmodells auf Basis der getroffenen Annahmen hiervon abhängig ist.

### 5.3.1.1 Konvektiver Stofftransport durch die Trennschicht

Der konvektive bzw. druckgetriebene Stofftransport in einer porösen Trennschicht wird i. d. R. mit der Dead-End-Methode, bekannt aus der Membrantechnik, mit einem reinen Fluid, z. B. CO<sub>2</sub> (Einkomponentensystem), untersucht. Bei dieser Methode wird der verwendete Mikrokontaktor so konfiguriert, dass die zugeführte Feedgasmenge des reinen Gases auf der Feed-/Retentatseite nur über die Permeatseite durch die poröse Trennschicht den Mikrokontaktor verlassen kann. Für die experimentelle Untersuchung des druckgetriebenen Stofftransports wird der sich einstellende Transmembrandruck  $p_{TM,exp}$  für verschiedene Gasvolumenströme bis zu  $\dot{V}_{g,Feed} = 1000 \text{ NmL / min}$  gemessen. Durch eine nachgelagerte rechnerische und grafische Auswertung der Messdaten lässt sich zunächst der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{eff}$  mit dem Darcy-Gesetz quantifizieren, um mögliche Unregelmäßigkeiten wie z. B. Undichtigkeiten am Mikrokontaktor bei den Messergebnissen und Querströmungen festzustellen. Anschließend wird der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  unter Verwendung des erweiterten Fick-Modells (EFM) berechnet. Hierfür werden die Gleichung (38), (41), (42), (44), (45), (48), (65), (67) und (68) miteinander kombiniert, um mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate den diffusiven Anteil am Stofftransport und am effektiven Permeabilitätskoeffizienten zu quantifizieren.

Alternativ zur Dead-End-Methode kann die Regulated-End-Methode verwendet werden, bei der der Permeatstrom bei einem bekannten Druck gemessen wird. Diese Methode eignet sich besonders gut während der experimentellen Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung. Hierdurch lässt sich der effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{ZPS}$  einer Zweiphasenströmung während des Betriebs des Mikrokontaktors ermitteln und mit dem effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{EPS}$  einer Einphasenströmung vergleichen, um die aktive Membranfläche während einer quasi stationären gas/flüssig-Phasentrennung zu ermitteln.

### 5.3.1.2 Diffusiver Stofftransport durch die Trennschicht

Die experimentelle Bestimmung des diffusiven Stofftransports einer Spezies  $i$  in einer porösen Trennschicht erfolgt i. d. R. mit der Open-End- oder Regulated-End-Methode. Dabei wird der Druck am Eingang und am Ausgang im Feed- bzw. Permeatkanal gemessen und gemittelt. Der gemittelte Druck kann aufgrund der geringen Druckverluste im Mikrokontaktor vereinfacht als konstant angesehen werden. Bei beiden Methoden verlässt der zugeführte Feedstrom (Gas oder Flüssigkeit) den

Mikrokontaktor über die Retentatseite. Zur Quantifizierung des diffusiven Stofftransports wird in dieser Arbeit zwischen einem gasförmigen und flüssigen Feedstrom unterschieden, die einphasig dem Mikrokontaktor zu- und abgeführt werden.

#### **Feedstrom: gasförmig**

Im Falle eines reinen Feedstroms aus Gas müssen zur Untersuchung der Diffusion die Drücke auf der Retentat- und Permeatseite nach der Wicke-Kallenbach-Methode äquivalent sein. Hiervon wurde in dieser Arbeit aufgrund der Konvektion, die sich bereits bei sehr geringen Druckdifferenzen zwischen Feed- und Permeatseite einstellt, abgewichen. Anstelle die Drücke auf beiden Seiten der Membran gleich einzustellen, wurde der Druck auf der Feedseite auf einen konstanten Wert eingestellt, um einen konvektiven und diffusiven Stoffstrom von der Feedseite zur Permeatseite aufzuprägen. Hierfür wurde ein Feedgasvolumenstrom von  $\dot{V}_{g,Feed} = 500 \text{ NmL/min}$   $\text{CO}_2$  eingestellt, der aufgrund des Transmembrandrucks von  $p_{TM} = 50, 75$  und  $100 \text{ mbar}$  zum Teil durch Konvektion und Diffusion über die Trennschicht abgetrennt wird und den Mikrokontaktor über die Permeatseite verlässt. Der nicht abgetrennte Teil verlässt den Mikrokontaktor über die Feed-/Retentatseite. Gleichzeitig wurde bei den zuvor genannten Bedingungen trockene synthetische Luft (80 %  $\text{N}_2$  und 20%  $\text{O}_2$ ) als Sweepgasstrom  $\dot{V}_{g,Sweep}$  der Sweep-/Permeatseite zugeführt und zwischen 20 und 200  $\text{NmL / min}$  variiert. Durch die Zufuhr der synthetischen Luft kommt es zu einer Konzentrationsdifferenz zwischen dem Feed- und Permeatkanal. Der sich einstellende Konzentrationsausgleich durch die Diffusion, der entgegengesetzt der Konvektionsrichtung wirkt, konnte anschließend durch die Analyse der Zusammensetzung des Retentat- und Permeatstroms mit dem FTIR-Spektrometer quantifiziert werden.

#### **Feedstrom: flüssig**

Im Fall einer reinen Flüssigkeit (Volumenstrom  $\dot{V}_{l,Feed} = 5 \text{ mL/min}$ ) wird der Stofftransport durch Diffusion durch die stufenweise Erhöhung des Sweepgasvolumenstroms, i. d. R. synthetische Luft (engl. Synthetic Air, kurz syn. Air), auf  $\dot{V}_{g,Feed} = 400 \text{ NmL/min}$  und anschließend mit dem FTIR-Spektrometer analysiert und quantifiziert. Durch die multivariate Datenanalyse in OPUS kann anhand der Ergebnisse die tatsächliche Menge der jeweiligen Spezies, die von der Feed- bzw. Retentatseite auf die Sweep- bzw. Permeatseite diffundiert, bestimmt werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Flüssigkeit im direkten Kontakt mit der Trennschicht steht und an

der Phasengrenzfläche in den Poren verdampft, bevor ein weiterer Transport der verdampften Spezies durch einen konzentrationsgetriebenen Diffusionsprozess in den gasgefüllten Poren erfolgt.

### 5.3.2 Druckverlustbestimmung

Der Druckverlust im Mikrokontaktor wurde sowohl für einphasige als auch für zweiphasige Strömungen untersucht. Für beide Fälle kamen die Mikrokontaktoren MC 2 und MC 3a zum Einsatz. Für die Bestimmung der Druckverluste wurden die Drücke am Systemeingang und -ausgang der verwendeten Mikrokontaktoren erfasst. Die detaillierten Versuchsparameter sind der Tabelle 20 zu entnehmen.

**Tabelle 20: Zusammenfassung der Versuchsparameter für die Druckverlustbestimmung.**

Versuch	Medium	Volumenstrom Feed	
		$\dot{V}_{l,feed,in}$ [mL/min]	$\dot{V}_{g,feed,in}$ [NmL/min]
Einphasig (Gas)	CO <sub>2</sub>	-	100 – 500
Einphasig (Flüssigkeit)	H <sub>2</sub> O	1 – 5	-
Zweiphasig (Gas + Flüssigkeit)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1, 2,5, 5	100 – 500

Um eine ausreichende Datenlage bei der Ermittlung der Druckverluste zu erhalten, sind die Volumenströme bei den Flüssigkeiten in 1 mL/min-Schritten und bei den Gasen in 50 NmL/min-Schritten, ausgehend vom niedrigsten Wert, erhöht worden. Um eine Hysterese ausschließen zu können, erfolgte nach Erreichen des Maximalwertes eine Reduzierung der Volumenströme in gleichen Schritten. Im Fall der Zweiphasenströmung wurde der Druckverlust für drei ausgewählte Flüssigkeitsvolumenströme untersucht. Während aller Versuche war der Permeatausgang blockiert, sodass keine Verlustströme auftreten, welche die Messungen verfälschten. Zusätzlich wurde der Druckverlust während der aktiven gas/flüssig-Phasentrennung mit einem Mikrosieb bei  $p_{TM} = 50$  mbar und einer Membran bei  $p_{TM} = 1$  mbar, 10 mbar und 100 mbar untersucht.

### 5.3.3 Strömungscharakterisierung

Die experimentelle Charakterisierung der Zweiphasenströmung erfolgte im MC 2. Dieser Mikrokontaktor wurde speziell für die Detektion der Zweiphasenströmung entwickelt und weist zu Vergleichszwecken denselben Kanalquerschnitt ( $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ ) auf wie die Mikrokontaktoren MC 1, 3a-3c, 4 und 5. Alle Experimente

erfolgten in der Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung. Für die experimentelle Untersuchung und Charakterisierung der Zweiphasenströmung wurden annähernd dieselben Versuchsparameter verwendet wie für die Druckverlustbestimmung (siehe Tabelle 20). Nur der Feedgasvolumenstrom bewegte sich in einem niedrigeren Bereich. Für die Strömungscharakterisierung reichte ein Testbereich zwischen 2,5 NmL/min und 100 NmL/min mit Schrittweiten von 2,5 NmL/min bzw. 10 NmL/min. Die Erfassung und Auswertung der Strömungsformen erfolgte mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und Druckverlustmessungen im Mikrokanal.

### 5.3.4 Trenneffizienzbestimmung

Die Trenneffizienz einer gas/flüssig-Phasentrennung mit verschiedenen Membranen und Mikrokontakoren lässt sich nur durch Einhalten konstanter Versuchsparameter bei ausgewählten Versuchsszenarien bewerten. Daher wurden bei der experimentellen Bestimmung der Trenneffizienz folgende Kriterien berücksichtigt:

- Abtrenngrad
- Flüssigkeitsverlust
- Orientierungsunabhängigkeit

Alle Versuchsparameter, die für die experimentellen Untersuchungen der zuvor aufgeführten Bewertungskriterien benötigt werden, sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

**Tabelle 21: Zusammenfassung der Versuchsparameter für jedes Bewertungskriterium.**

Bewertungs-kriterium	$c_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [mol/L]	$\dot{V}_{\text{l,feed,in}}$ [mL/min]	$\dot{V}_{\text{g,feed,in}}$ [NmL/min]	$\dot{V}_{\text{g,sweep}}$ [NmL/min]	$\vartheta$ [°C]	$\Delta p_{\text{TM}}$ [mbar]
Abtrenngrad	1	1, 2,5, 5	50 ... 1000*	10 ... 200*	20, 40, 60	100*
Flüssigkeits-verlust	0, 1, 2	5	50 ... 400	10 ... 200*	20, 40, 60	100
Orientierungs-unabhängigkeit	1	5	200, 350	200	40	100

\*Abhängig vom getesteten Mikrokontaktor und Testszenario, gesondert bei Ergebnissen angegeben

Anhand der Tabelle lässt sich erkennen, dass der Transmembrandruck  $\Delta p_{\text{TM}}$  für alle Bewertungskriterien, wenn nicht anders angegeben, bei 100 mbar lag. Des Weiteren variierte die Methanolkonzentration  $c_{\text{CH}_3\text{OH}}$  zwischen 0 mol/L und 2 mol/L. Der Volumenstrom des flüssigen Feedstroms lag bei den Versuchen zwischen 1 mL/min und 5 mL/min. Die Versuche zum Abtrenngrad, zum Flüssigkeitsverlust und zur

Orientierungsunabhängigkeit bei erhöhten Temperaturen (40 °C und 60 °C) wurden nur im Mikrokontaktor MC 1 durchgeführt.

### 5.3.4.1 Abtrenngrad

Die Bestimmung des Abtrenngrads  $\eta_{S,i}$  für die hier verwendeten Membranen und Mikrosiebe erfolgte in unterschiedlichen Mikrokontaktoren. Im Falle der polymerbasierten porösen Membranen wurde die Hauptuntersuchung zur gas/flüssig-Phasentrennung im Mikrokontaktor MC 1 durchgeführt. Weitergehende Untersuchungen zum Abtrenngrad erfolgten zunächst mit den Mikrokontaktor MC 2 und anschließend mit dem Mikrokontaktor MC 3a-3c mit der Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran. Der Abtrenngrad der Mikrosiebe wurde nur im Mikrokontaktor MC 5 untersucht. Die grundlegenden Versuchsparameter zur experimentellen Ermittlung des Abtrenngrads können der Tabelle 21 entnommen werden. Fehlende bzw. angepasste Versuchsparameter sind im Kapitel 5.3.6 „Ergebnisse und Diskussion“ angegeben. Weiterhin wurde der Abtrenngrad im Mikrokontaktor MC 4 in Verbindung mit einem  $\mu$ DMFC-Prototypen untersucht, um den realen Betrieb des Mikrokontaktors für die gas/flüssig-Phasentrennung experimentell zu untersuchen. Hierfür wurde zunächst die Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> für drei ausgewählte Stromdichten ermittelt, die die  $\mu$ DMFC während des Betriebs bei 60 °C als Oxidationsprodukt erzeugt. Anschließend wurde der Abtrenngrad für Transmembrandrücke zwischen 10 mbar und 100 mbar in 10 mbar Schritten untersucht.

### 5.3.4.2 Flüssigkeitsverlust

Grundsätzlich gilt es, anhand des Flüssigkeitsverlustes zu klären, welcher Systemaufbau für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung am sinnvollsten erscheint, um die Verluste durch Verdampfung und Diffusion einer Flüssigkeit minimal zu halten. Dabei wird, wie in Tabelle 19 gezeigt, zwischen drei verschiedenen Mikrokontaktor-Systemvarianten unterschieden. Bei allen drei Systemvarianten bleibt die Gefahr einer Kondensation von Flüssigkeit auf der Supportoberfläche jedoch weiterhin bestehen und tritt insbesondere bei nicht isothermen Bedingungen sowie bei zu geringen Sweepgasströmen beim offenen System A auf. Durch die Kondensation und das Blockieren der supportseitigen Poren wird die Gasdurchlässigkeit der Trennschicht beeinträchtigt. Gleiches gilt für das offene System C, wobei hier der Kondensation eine natürliche Konvektion entgegenwirkt. Diese reduziert zwar die Kondensation bei nicht isothermen Bedingungen, begünstigt aber die Diffusion wie beim geschlosse-

nen System A und somit den Flüssigkeitsverlust. Daher ist die Kenntnis des Flüssigkeitsverlustes durch Verdampfung und Sättigung des konvektiv abgetrennten Gases wie auch durch die Diffusion essenziell und erforderlich für die Auswahl der richtigen Systemvariante.

### **Verdampfung + Gassättigung + Diffusion**

Die detaillierte experimentelle Untersuchung des Flüssigkeitsverlustes durch Verdampfung, Gassättigung und Diffusion erfolgte im Mikrokontaktor MC 1. Als zu untersuchende Systemvariante wurde das offene System A bzw. B verwendet, das in gleicher Weise zum Einsatz kommen soll wie in der portablen  $\mu$ DMFC. Für die Versuche wurden, wenn bei den experimentellen Ergebnissen nicht anders angegeben, die Versuchsparameter aus Tabelle 21 verwendet. Der Sweepgasvolumenstrom lag bei diesem Versuch bei 200 NmL/min (Membran) bzw. 10 NmL/min (Mikrosieb).

### **Verdampfung + Diffusion**

Um den Anteil der reinen Diffusion zu bestimmen, wurden Versuche zur Diffusion unter Verwendung einer reinen Wasser-Methanol-Lösung (einphasig) mit einer Methanolkonzentration von bis zu 2 mol/L durchgeführt. Detaillierte Informationen zu dieser Methode und den dazugehörigen Versuchsparametern können dem Kapitel 5.3.1 „Stofftransportuntersuchung“ entnommen werden. Die Ergebnisse zur Diffusion sind im Kapitel 5.4.1 „Stofftransport“ zu finden.

#### **5.3.4.3 Orientierungsunabhängigkeit**

Die Bestimmung der orientierungsunabhängigen Arbeitsweise der gas/flüssig-Phasentrennung im Mikrokontaktor MC 1 wurde für vier verschiedene Orientierungen bei zwei unterschiedlichen Betriebszuständen bzgl. des Abtrenngrades ( $\eta_{S,i} < 1$  und  $\eta_{S,i} \geq 1$ ) geprüft. Die Orientierung wurde, wie in Tabelle 22 gezeigt, im Uhrzeigersinn radial um 90 °, 180 ° und 270 ° gedreht. Als Trennschicht wurde exemplarisch die Aspire® Q1217-Membran verwendet. Alle weiteren Versuchsparameter für diesen Versuch sind in Tabelle 21 angegeben. Die hier aufgezeigten Testszenarien decken alle kritischen Orientierungen ab, die im realen portablen Betrieb einer  $\mu$ DMFC mit Mikrokontaktor auftreten können.

Tabelle 22: Prüfungspositionen für die lageunabhängige gas/flüssig-Phasentrennung.

Radial 0 °	Radial 90 °	Radial 180 °	Radial 270 °
Feed oben	Feed oben	Feed unten	Feed unten

### 5.3.5 Aktive Membranfläche

In Anbetracht einer aktiv betriebenen gas/flüssig-Phasentrennung spielt die Zweiphasenströmung während des Trennvorgangs und die hierdurch belegte Fläche eine signifikante Rolle für die Auslegung eines Mikrokontaktors. Dies gilt insbesondere bei einer vollständigen ( $\eta_{S,i} \geq 1$ ) gas/flüssig-Phasentrennung, bei der ein Teil der maximalen zur Verfügung stehenden Trennfläche nicht genutzt wird. Des Weiteren variiert die aktive Membranfläche in Abhängigkeit des Strömungszustandes. Für die Bestimmung der aktiven Membranfläche wurde die Aspire® QL217-Membran exemplarisch bei Raumtemperatur und drei verschiedenen Methanolkonzentrationen ( $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0 \text{ mol/L}$ ,  $1 \text{ mol/L}$  und  $2 \text{ mol/L}$ ) im Mikrokontaktor MC1 untersucht. Um die aktive Membranfläche zu quantifizieren, sind die experimentell bestimmten effektiven Permeabilitätskoeffizienten für eine einphasige und zweiphasige Strömung mit Gleichung (87) verglichen worden. Der Sweepgasstrom wurde bei diesen Experimenten auf  $10 \text{ NmL/min}$  eingestellt.

### 5.3.6 Beständigkeitsversuche

In erster Instanz sind alle im Mikrokontaktor zur Membrancharakterisierung verwendeten Membranen nach Abschluss der Untersuchung zur Trenneffizienz auf Veränderung hin überprüft worden. Hierfür wurde von jeder verwendeten Membran eine Probe vor und nach den Versuchen entnommen und mittels REM die Oberflächenstruktur und -beschaffenheit untersucht, um den Temperatur- und Lösungsmitelein-

fluss zu bestimmen. Zusätzlich wurden die verwendeten Membranen in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen in Stand-Alone-Versuchen auf ihre Beständigkeit geprüft. Die genauen Versuchsparameter hierfür sind in Tabelle 23 gelistet.

**Tabelle 23: Zusammenfassung der Versuchsparameter für jedes Bewertungskriterium.**

Pos	Lösungsmittel	Temperatur $\vartheta$ [°C]	Versuchsdauer $t$ [d]
1	Wasser	20,80	1,7
2	Wasser + Methanol	20	1,7
3	Methanol	20	1,7

Als Lösungsmittel sind die verwendeten Betriebsstoffe der  $\mu$ DMFC, Wasser und Methanol, in Form der Reinstoffe und als Lösungsgemisch untersucht worden. Die Konzentration der Wasser-Methanol-Lösung lag bei  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/l}$ . Die Versuchsdauer variierte zwischen 24 Stunden und sieben Tagen.

## 5.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieses Kapitels werden alle wichtigen Ergebnisse zur Mikrokontaktor- und Trennschichtcharakterisierung dargestellt und im Zusammenhang diskutiert. Dabei standen vor allem der Stofftransport durch die Trennschicht, die Zweiphasenströmung im Mikrokontaktor, der Druckverlust im Mikrokontaktor, die Trenneffizienz (Abtrenngrad, Flüssigkeitsverlust, Orientierungsunabhängigkeit) im Mikrokontaktor, die aktive Trennfläche und die Beständigkeit der Trennfläche im Fokus.

### 5.4.1 Stofftransport

Die wichtigste Kenngröße für die Auslegung eines membran- bzw. mikrosiebbasierenden Mikrokontaktors ist der Stofftransport durch die Trennschicht, welche die gas/flüssig-Phasentrennung aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaft ermöglicht. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum konvektiven und diffusiven Stofftransport durch die Trennschicht betrachtet.

### 5.4.1.1 Vorüberlegungen

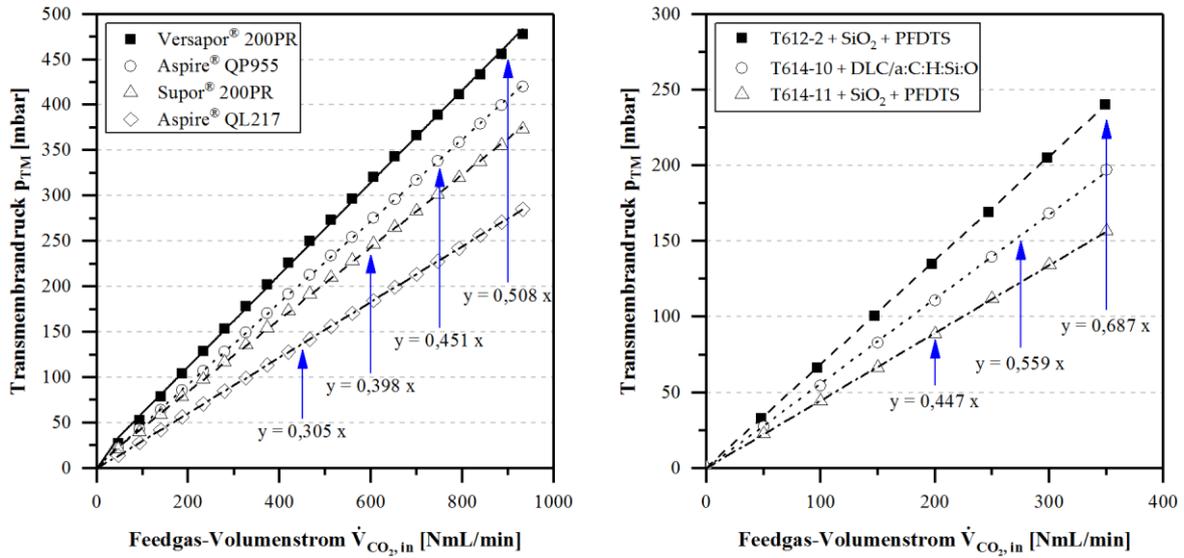
In Abhängigkeit der Charakterisierungsmethode, der Mikrokontaktor-Systemvariante und der Unterscheidung zwischen einem Ein-, Zwei- und Mehrkomponentensystem sind die vorgestellten Stofftransportmodelle EFM und DGM aus Kapitel 2.4 für die Untersuchung des Stofftransports maßgeblich. Für die Charakterisierung der Konvektion und der Diffusion kann für ein Ein- und Zweikomponentensystem das EFM verwendet werden. Im Falle einer  $\mu$ DMFC mit einem downstreamseitig installierten Mikrokontaktor liegt im Falle der Nutzung eines Sweepgases jedoch ein Multikomponentensystem vor. In diesem Fall ist zu prüfen, ob für das Mehrkomponentensystem ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ , Luft bzw.  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ ) das DGM zu verwenden ist.

### 5.4.1.2 Konvektiver Stofftransport durch die Trennschicht

Die experimentelle Untersuchung des druckgetriebenen Stofftransports durch die Trennschicht erfolgt im ersten Schritt über den effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$ , der den konvektiven und diffusiven Anteil am Stofftransport beinhaltet. Durch die Kenntnis des effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$  kann im zweiten Schritt für ein Einkomponentensystem mithilfe des „Erweiterten Fick-Modells“ und den experimentellen Daten zur Ermittlung des Transmembrandrucks in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  ermittelt werden. Für die untersuchten Membranen kam der Mikrokontaktor MC 1 zum Einsatz. Für die Mikrosiebe wurde nur der Mikrokontaktor MC 5 verwendet. Beide Mikrokontaktoren wurden als offene Systemvariante B ohne eine Flüssigkeit betrieben.

#### Effektiver Permeabilitätskoeffizient

Die experimentellen Ergebnisse zur Ermittlung des Transmembrandrucks in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstroms für die Ermittlung des effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$  einer porösen Trennschicht sind in Abbildung 54 für die porösen Membranen und Mikrosiebe gezeigt.



**Abbildung 54:** Transmembrandruck  $p_{TM}$  in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{CO_2,in}$  für alle untersuchten Membranen und Mikrosiebe bei 20 °C.

Wie theoretisch erwartet, steigt der Transmembrandruck linear mit Erhöhung des Feedgas-Volumenstroms. Folglich ist von einem proportionalen Verhalten zwischen dem Transmembrandruck (Druckdifferenz) und dem Feedgas-Volumenstrom auszugehen. Der rechnerisch ermittelte effektive Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{eff}$  kann der Tabelle 24 entnommen werden.

**Tabelle 24:** Effektive Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten.

Mikrosieb/ Membran	Dicke $l$ [ $\mu\text{m}$ ]	Eff. Permeabilitäts- koeffizient $\kappa_{eff}$ [ $10^{-15} \text{ m}^2$ ]	Referenz
Aspire® QL217	~ 200	14,0	*
Aspire® QP955	~ 200	9,30	*
Supor® 200PR	~ 200	10,3	*
Versapor® 200PR	~ 200	7,90	Xu et al. [21]
T612-2 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	~ 10	1,27	*
T614-10 + a-C:H:Si:O	~ 10	1,55	*
T614-11 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	~ 10	1,90	*

Zwecks Vergleichbarkeit wurde bei den polymerbasierten Membranen für die Berechnung des effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{eff}$  und für den Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  die angegebene Gesamtdicke der Trennschicht verwendet.

**Permeabilitätskoeffizient (EFM)**

Der ermittelte Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  auf Basis des „Erweiterten Fick-Modells“ inkl. der verwendeten Parameter ist in Tabelle 25 zusammengefasst. Die im Modell verwendeten Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung des Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  können dem Kapitel 5.4.1.3 entnommen werden.

**Tabelle 25: Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten.**

Mikrosieb/ Membran	Porendurch- messer $d_p$ [nm]	Porosität $\varepsilon$ [–]	Tortuosität $\tau_T$ [–]	Permeabilitäts- koeffizient $\kappa$ [ $10^{-15} \text{ m}^2$ ]
Aspire <sup>®</sup> QL217	~ 200	0,835	1,197	13,37
Aspire <sup>®</sup> QP955	~ 100	0,804	1,244	8,79
Supor <sup>®</sup> 200PR	~ 200	0,816	1,72	9,8
Versapor <sup>®</sup> 200PR	~ 200	0,795	1,83	7,56
T612-2 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	~ 916	0,00761	1	1,18
T614-10 + a-C:H:Si:O	~ 810	0,00595	1	1,45
T614-11 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	~ 800	0,00580	1	1,82

**Vergleich Effektiver Permeabilitätskoeffizient und Permeabilitätskoeffizient**

Ein Vergleich der experimentell und rechnerisch bestimmten Werte für den effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$  und den Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  erfolgt für alle verwendeten Trennschichten in Tabelle 26.

**Tabelle 26: Vergleich der Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten.**

Mikrosieb/ Membran	Eff. Permeabilität $\kappa_{\text{eff}}$ [ $10^{-15} \text{ m}^2$ ]	Permeabilität $\kappa$ [ $10^{-15} \text{ m}^2$ ]	Prozentuale Abweichung
Aspire <sup>®</sup> QL217	14,0	13,37	4,50 %
Aspire <sup>®</sup> QP955	9,30	8,79	5,47 %
Supor <sup>®</sup> 200PR	10,3	9,8	4,86 %
Versapor <sup>®</sup> 200PR	7,90	7,56	4,34 %
T612-2 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	1,27	1,18	7,07 %
T614-10 + a-C:H:Si:O	1,55	1,45	6,22 %
T614-11 + SiO <sub>2</sub> + PFDTS	1,90	1,82	4,17 %

\* Ermittelt auf Basis des erweiterten Fick-Modells (siehe Kapitel 2.4.4)

Bei allen Berechnungen wurde eine dynamische Viskosität von  $\eta_{\text{CO}_2} = 13,75 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  angenommen. Sowohl die Trennschichtdicke als auch die dynamische Viskosität werden als konstante Parameter angesehen. Anhand der großen Volumenströme und der Porendurchmesser (siehe Tabelle 24 und Tabelle 25) ist bei den untersuchten Trennschichten davon auszugehen, dass die erzwungene Konvektion der dominierende Stofftransport ist. Dies zeigt sich auch beim direkten Vergleich der Permeabilitäten in Tabelle 26.

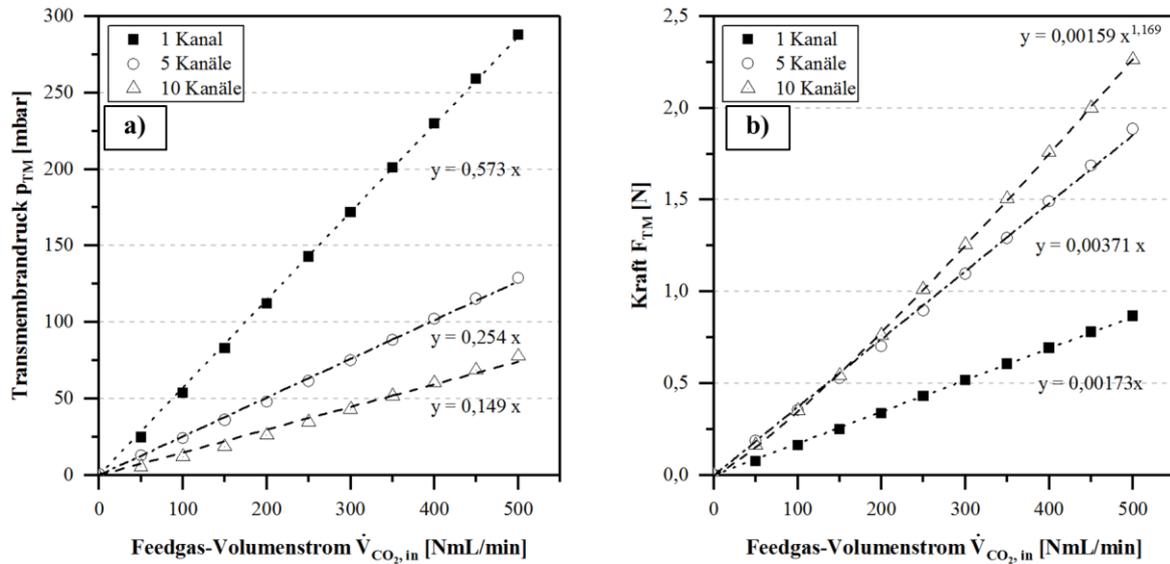
Im detaillierten Vergleich weist bei den Membranen die Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran beim Permeabilitätskoeffizienten den höchsten Wert von  $\kappa = 13,37 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  und eine Abweichung zum effektiven Permeabilitätskoeffizienten von 4,5 % auf. Der niedrigste Wert mit  $\kappa = 7,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  und einer Abweichung von 4,34 % wurde für die Versapor<sup>®</sup> 200PR-Membran bestimmt. Ursächlich für den großen Unterschied ist die Dicke der aktiven Membranschicht, diese entspricht aufgrund des Herstellungsprozesses der Membran (Tauchbeschichtung der Stützstruktur) der Gesamtdicke der Trennschicht. Der geringere Permeabilitätskoeffizient der Aspire<sup>®</sup> QP955-Membran kann hingegen auf die kleineren Poren (100 nm) im Vergleich zu den anderen Membranen (200 nm) zurückgeführt werden.

Bei den Mikrosieben konnte der höchste Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  mit einem Wert von  $1,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  und einer Abweichung vom effektiven Permeabilitätskoeffizienten von 4,17 % für das Mikrosieb T614-11 ermittelt werden. Der niedrigste Wert mit  $\kappa = 1,18 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  und einer Abweichung von 7,07 % wurde für das Mikrosieb T612-2 bestimmt. Hierbei ist auffällig, dass die Poren des Mikrosiebs T612-2 im Vergleich zum T614-11 größer sind und dennoch der Permeabilitätskoeffizient geringer ausgefallen ist. Dieses außergewöhnliche Ergebnis lässt sich auf die Polymerisation des Passivierungsmittels auf der Mikrosieboberfläche und in den Poren während des Passivierungsvorgangs zurückführen. Beim Mikrosieb T614-11 fiel dieser Effekt deutlich geringer aus. Durch diese Beobachtung ist davon auszugehen, dass durch die Polymerisation der Durchmesser der Pore abnimmt und der Druckverlust zunimmt. Detaillierte Nachforschungen hierzu haben zusätzlich gezeigt, dass eine homogenere Mono-Layer-Schicht bzw. weniger Polymerisationsprodukte mit einem geringeren Druckverlust einhergehen. Beim Mikrosieb kann zusammengefasst werden, dass der Druckverlust und somit die Permeabilität durch die Porengeometrie, die Porosität und den Polymerisationsgrad des Passivierungsmittels bestimmt wird.

In Summe zeigen die Ergebnisse in der Tabelle 26, dass die untersuchten Membranen einen um den Faktor 10 größeren Permeabilitätskoeffizienten aufweisen als die untersuchten Mikrosiebe. Ursächlich hierfür ist die geringe Porosität ( $\epsilon_{MS} = 0,58 - 0,76 \%$ ) bei den verwendeten Mikrosieben. Die größeren Poren und kleineren Trennschichtdicken beim Mikrosieb gleichen den Porositätsunterschied zwischen Membran und Mikrosieb nicht vollständig aus. Der Vorteil der geringen Trennschichtdicke des Mikrosiebs wird durch die geringere Gesamtporosität nicht vollständig kompensiert. Dennoch ist der Unterschied bei den Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  als gering einzustufen.

### **Mäandrierende Kanäle (Kanalschlingen)**

Die untersuchten Mikrokontaktoren MC 3a-3c (1 Kanal – 10 Kanäle) weisen, wie in Abbildung 55 a) gezeigt, ebenfalls einen linearen Verlauf beim Transmembrandruck auf. Zwecks Vergleichbarkeit der Mikrokontaktoren wird der gemessene Transmembrandruck mit der zur Verfügung stehenden Trennfläche aus Tabelle 27 unter Verwendung von Gleichung (85) bzw. (86) multipliziert. Das Resultat dieser Operation ermöglicht, wie in Abbildung 55 b) gezeigt, eine quantitative Angabe der senkrecht wirkenden Kraft  $F_{TM}$  auf die zur Verfügung stehende Trennfläche. Diese Kraft ist bei einem konstanten Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  und einem konstanten Feedgas-Volumenstrom für alle betrachteten Mikrokontaktoren im Idealfall gleich und ermöglicht, eine membranflächenunabhängige Vergleichbarkeit zwischen den Mikrokontaktoren herzustellen. Die untersuchten Mikrokontaktoren MC 3a-3c waren mit einer Aspire® QL217-Membran ausgestattet. Erwartungsgemäß liefert der MC 3a (geringste Abtrennfläche) den größten Transmembrandruck und MC 3c (größte Abtrennfläche) den geringsten Transmembrandruck bei gegebenem Feedgasvolumenstrom. Der aus der Steigung berechnete Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  bei MC 3a weicht jedoch, wie in Tabelle 27 zu sehen, erheblich von den untersuchten Mikrokontaktoren MC 3b und MC 3c ab. Deutlich sichtbar wird dieser Sachverhalt bei der Betrachtung der Kraft  $F_{TM}$  in Abbildung 55 b).



**Abbildung 55:** Transmembrandruck  $p_{TM}$  und Kraft  $F_{TM}$  in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{CO_2}$  für einen Mikrokontaktor mit 1-, 5- und 10-Kanalschlingen (mäandrierend), bestückt mit einer Aspire® QL217-Membran bei 20 °C.

Die Kraft  $F_{TM}$  sollte für alle drei Mikrokontaktoren aufgrund der identischen Membran gleich sein. Im Fall von MC 3a (1 KS) ist jedoch die Steigung bzw. der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  im Vergleich zu MC 3b (5 KS) und MC 3c (10 KS) nur halb bzw. doppelt so groß. Der Grund für diesen Sachverhalt ist eine Querströmung in der Membran- und Trägerschicht, die den Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  merklich beeinflusst. Das Abdriften bei der Kraft  $F_{TM}$  bei MC 3c lässt sich jedoch nicht eindeutig auf den zuvor beschriebenen Sachverhalt zurückführen.

**Tabelle 27:** Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  für mäandrierende Mikrokontaktoren mit 1, 5 und 10 Kanalschlingen unter Verwendung einer Aspire® QL217 Membran.

Mikrokontaktor	MC 3a (1 KS)	MC 3b (5 KS)	MC 3c (10 KS)
Membranfläche $A$ [mm <sup>2</sup> ]	30,1	146,2	291,5
Effektiver Permeabilitätskoeffizient $\kappa_{eff}$ [10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup> ]	29,4	13,6	12,3
Flächenpressung (Qualitativ)			

KS = Kanalschlingen

Zudem wird ein Einfluss des Druckverlustes auf der Sweepgasseite, die den vorherrschenden Transmembrandruck reduziert, vermutet. Auf Basis einer nachgelagerten

lichtmikroskopischen Untersuchung der verwendeten Membranen konnte eine ungenügende Membranflächenpressung als Hauptursache für die Querströmung identifiziert werden. Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung sind in Tabelle 27 qualitativ für MC 3a-3c (1 KS, 5 KS und 10 KS) gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Kanalprägungen in der Membranoberfläche bei MC 3a (1 KS) nur schwach ausgeprägt sind. Für MC 3b (5 KS) und MC 3c (10 KS) sind die Kanalprägungen durch die Flächenpressung deutlich markanter. Folglich muss für die Auslegung eines Mikrokontaktors davon ausgegangen werden, dass die Flächenpressung und die Kanalführung einen positiven wie auch negativen Einfluss auf die gas/flüssig-Phasentrennung haben. Entsprechend ist bei der Integration der Trennschicht auf eine ausreichende Flächenpressung und moderate Kanallänge zu achten.

#### **5.4.1.3 Diffusiver Stofftransport durch die Trennschicht**

Der diffusionsgetriebene Stofftransport in der porösen Trennschicht ist für die technische Auslegung und den Betrieb eines Mikrokontaktors mit einer druckgetriebenen gas/flüssig-Phasentrennung abhängig von der verwendeten Mikrokontaktor-Systemvariante. In der offenen Mikrokontaktor-Systemvariante B beispielsweise ist die Diffusion ohne Einsatz eines Sweepgases nur durch die vorliegende Partialdruckdifferenz abhängig, da sich im Permeat-Kanal überwiegend das gleiche Gas mit derselben Zusammensetzung wie im Feed-Kanal befindet (siehe Ergebnisse in Kapitel 5.4.1.2). In der offenen Mikrokontaktor-Systemvariante A, bei der ein Sweepgas dem Permeatkanal zugeführt wird, muss hingegen der diffusive Stofftransport gesondert betrachtet werden. Gleiches gilt auch für die offene Mikrokontaktor-Systemvariante mit direktem Kontakt zur Umgebungsluft. Um den Einfluss der Diffusion auf den Stofftransport in der offenen Mikrokontaktor-Systemvariante A inkl. trockenem Sweepgas für ein Zweikomponentensystem (synthetische Luft und CO<sub>2</sub>) abzuschätzen, wird im nachfolgenden Abschnitt der diffusive Stofftransport in der porösen Trennschicht theoretisch bewertet. Hierfür werden die Diffusions- und Stoffdurchgangskoeffizienten beispielhaft für eine Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran theoretisch ermittelt und bewertet.

Die betrachtete Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran hat eine Gesamtdicke von 200 µm. Für die aktive Trennschicht wird eine Dicke von 10 µm angenommen, die Schichtdicke der Stützstruktur beträgt 190 µm. Um festzustellen, welcher Diffusionsprozess in der Membran dominiert, wird zunächst die Knudsen-Zahl beispielhaft für CO<sub>2</sub> und synthetische Luft (syn. Air) mittels Gleichung (35) unter Verwendung der mittleren

freien Weglänge aus Gleichung (36) berechnet. Die ermittelten Knudsen-Zahlen können der Tabelle 28 entnommen werden.

**Tabelle 28: Knudsen-Zahl für synthetische Luft, Kohlenstoffdioxid und Wasser.**

Substanz	Kollisionsdurchmesser $\sigma_{\text{Coll}}$ [Å]	Mittlere freie Weglänge $\lambda$ [nm]	Porendurchmesser $d_p$ [nm]	Knudsen-Zahl $Kn$ [-]
CO <sub>2</sub>	3,941	55,8	200	0,279
syn. Air	3,711	62,9	200	0,315
H <sub>2</sub> O	2,641	124,2	200	0,621
CH <sub>3</sub> OH	3,626	65,9	200	0,330

\*Berechnung sind bei  $T = 293,15$  K un  $d_p = 1,013 \cdot 10^5$  Pa erfolgt

\*\*Kollisionsdurchmesser aus Cussler et al. [63] entnommen

\*\*\*Referenzwert für Luft [122]

Anhand der Knudsen-Zahl lässt sich erkennen, dass in der aktiven Membranschicht weder eine reine Knudsen-Diffusion noch eine rein molekulare Gasdiffusion vorliegt. In der Stützstruktur findet aufgrund des Porendurchmessers, der mehrere Mikrometer groß ist, erwartungsgemäß nur die molekulare Gasdiffusion statt. Der Diffusionskoeffizient für die molekulare Gasdiffusion respektive für die Knudsen-Diffusion beträgt unter Normbedingungen  $D_{\text{CO}_2,\text{Air}} = 1,327 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s bzw.  $D_{\text{CO}_2,\text{Kn}} = 2,142 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, respektive  $D_{\text{Air},\text{Kn}} = 2,638 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. Für den Übergangsbereich zwischen beiden Diffusionsarten in der aktiven Membranschicht wird der Diffusionskoeffizient unter Verwendung der effektiven Diffusionskoeffizienten für die molekulare Diffusion und Knudsen-Diffusion unter Anwendung der Gleichung (45) ermittelt. Die hierfür erforderlichen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{CO}_2,\text{Air},\text{eff}} = 9,231 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s und  $D_{\text{CO}_2,\text{Kn},\text{eff}} = 1,491 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, respektive  $D_{\text{Air},\text{Kn},\text{eff}} = 1,836 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s ergeben sich unter der Annahme einer Porosität von  $\varepsilon_M = 0,835$  und einer Tortuosität von  $\tau_T = 1,2$  mittels Gleichungen (41) und (44). Die abschließende Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für den Übergangsbereich mittels Gleichung (45) ergibt einen Wert von  $D_{\text{CO}_2,\text{T},\text{eff}} = 6,143 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, respektive  $D_{\text{Air},\text{T},\text{eff}} = 5,701 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.

Durch Kenntnis der Schichtdicke und der Diffusionskoeffizienten lässt sich nun der Stoffdurchgangskoeffizient für die Membran inkl. Support mittels Gleichung (67) ermitteln. Dieser gibt Aufschluss darüber, welcher der beiden Diffusionsvorgänge in

der Membran den Stoffübergang limitiert. In der aktiven Membranschicht der Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran ergibt sich rechnerisch ein mittlerer Stoffdurchgangskoeffizient von  $\bar{\beta}_{\text{CO}_2,\text{Air,Active}} = 0,570 \text{ m/s}$ . Der Stoffdurchgangskoeffizient in der dickeren Stützstruktur liegt bei  $\beta_{\text{CO}_2,\text{Air,support}} = 0,049 \text{ m/s}$ . Im direkten Vergleich lässt sich erkennen, dass der Stoffdurchgangskoeffizient in der aktiven Membranschicht um den Faktor 10 größer ist als beim Support der Trennschicht. Der Stofftransport wird somit bei reiner Betrachtung der Diffusion durch die molekulare Gasdiffusion innerhalb vom Support der Trennschicht limitiert. Unter Anwendung der Gleichung (67) kann nun der Stoffdurchgangskoeffizient  $\beta_M$  der Membran berechnet werden. Für die Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran ergibt sich auf Basis der theoretischen Betrachtung ein Stoffdurchgangskoeffizient von  $\beta_M = 0,0448 \text{ m/s}$ .

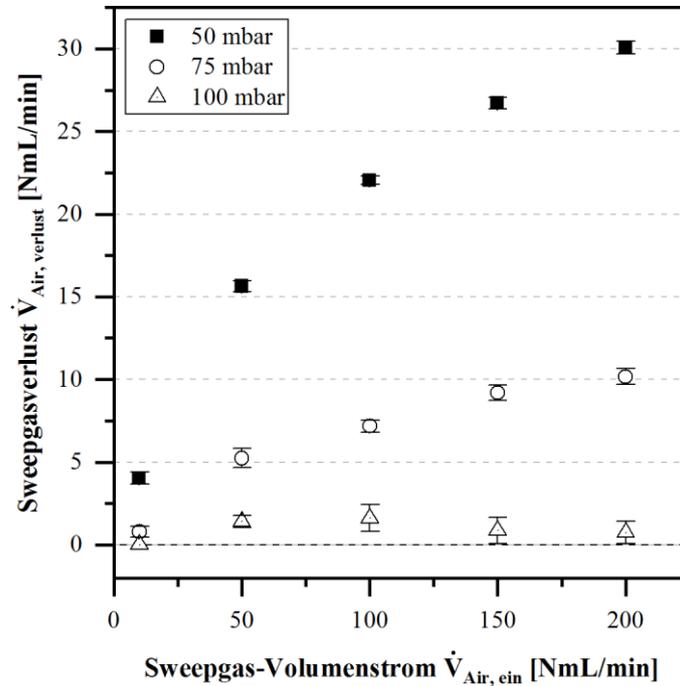
Unter der beispielhaften Annahme einer mittleren Konzentrationsdifferenz von  $\Delta y_i \approx \Delta \bar{y}_i = 0,275$  ergibt sich theoretisch für eine Membranfläche von  $114,5 \text{ mm}^2$  (MC 1) unter Verwendung von Gleichung (66) ein diffusionsgetriebener Volumenstrom von  $\dot{V}_{i,D} = 76,89 \text{ Nml/min}$ . Auf Basis dieses Ergebnisses wird deutlich, dass sich im Falle eines Sweepgas-Einsatzes eine Diffusion entgegen der Konvektionsrichtung aufgrund der lokalen Konzentrationsdifferenz einstellt, d. h. das Sweepgas strömt in Richtung Feed-/Retentatkanal. Ist der Konvektionsstrom nicht groß genug, kann Sweepgas im Falle einer unvollständigen Gasabtrennung über den Feed-/Retentatkanal des Mikrokontaktors verlassen.

Hierbei ist anzumerken, dass die zuvor gezeigten theoretischen Ergebnisse auf verschiedenen Annahmen basieren. Viele Aspekte, einschließlich der axialen Diffusion im Kanal selbst und des Konzentrationsverlaufs im Mikrokontaktor wurden bei dieser punktuellen Betrachtung nicht berücksichtigt. Zwecks Kompensation wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um die Diffusion im Mikrokontaktor unter Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse im Detail zu untersuchen und eine Vereinfachung für die technische Auslegung zu ermitteln.

### **Sweepgasverlust durch Diffusion**

Auf Basis der zuvor durchgeführten theoretischen Betrachtung der Diffusion in der offenen Mikrokontaktor-Systemvariante A wurde beim Einsatz eines Sweepgases ein signifikanter Einfluss durch die Diffusion identifiziert. Folglich wurde die Diffusion für ein Zweistoffsystem mithilfe der Regulated-End-Methode im Mikrokontaktor

MC 1 bei verschiedenen Transmembrandrücken und Sweepgasvolumenströmen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 56 gezeigt.



**Abbildung 56:** Experimentell ermittelter Sweepgasverlust  $\dot{V}_{\text{Air, verlust}}$  in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Air, ein}}$  bei drei verschiedenen Drücken für eine Aspire® QL217-Membran bei einer Versuchstemperatur von  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ .

Wie die Ergebnisse eindeutig belegen, wird der Stofftransport zwischen der Feed- und Permeatseite über eine poröse Trennschicht bei niedrigen Transmembrandrücken durch eine Gegendiffusion unter Einsatz eines Sweepgases stark beeinflusst, indem Sweepgas von der Sweepgas-/Permeatseite auf die Feed-/Retentatseite strömt. Erst ab einem Transmembrandruck von 100 mbar wurde der Sweepgasverlust durch die Gegendiffusion nahezu vermieden. Auf Basis dieses Ergebnisses kann die Gegendiffusion vom Sweepgas ab einem Transmembrandruck  $p_{\text{TM}} = 100$  mbar vernachlässigt werden. Weiterhin ist eine Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten (Sweepgas-Volumenstrom) zu beobachten.

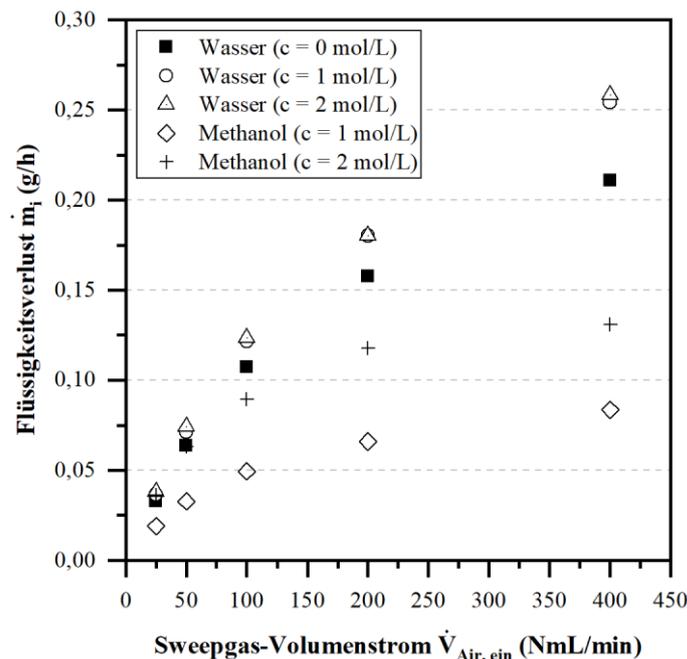
### Flüssigkeitsverlust durch Diffusion

Die Diffusion der aus der flüssigen Phase verdampften Moleküle ist ebenfalls ein wichtiges Auslegungskriterium für einen Mikrokontaktor. Daher wurde experimen-

tell im Mikrokontaktor MC 1 die Diffusion der verdampften Spezies für einen membranbasierten Mikrokontaktor untersucht. Für einen mikrosieb-basierten Mikrokontaktor wurde der Mikrokontaktor MC 5 verwendet.

#### Membran/membranbasierter Mikrokontaktor

Die Ergebnisse in Abbildung 57 zeigen den Flüssigkeitsverlust durch die Diffusion bei Raumtemperatur für eine Aspire® QL217-Membran.

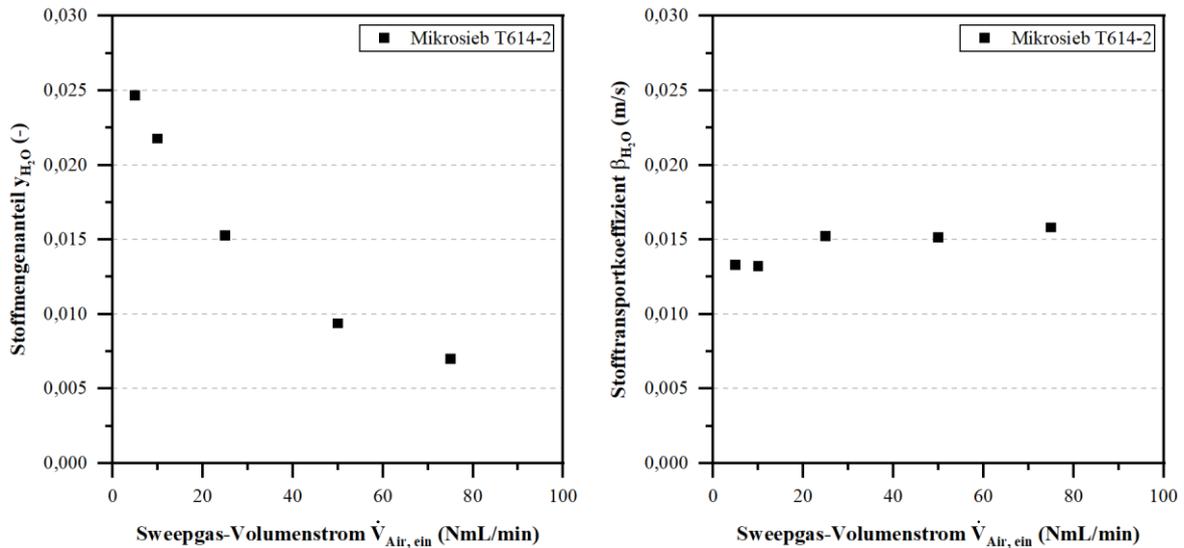


**Abbildung 57:** Flüssigkeitsverlust durch Diffusion in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Air, ein}}$  für Wasser und Methanol unter einphasigen Strömungsbedingungen (Flüssigkeit) für eine poröse Aspire® QL217-Membran bei einer Versuchstemperatur von  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ .

Hierbei lässt sich erkennen, dass die Flüssigkeitsverluste in Abhängigkeit des Sweepgas-Volumenstroms steigen. Darüber hinaus ist der Flüssigkeitsverlust an Wasser größer als an Methanol. Für den Flüssigkeitsverlust von Methanol konnte, wie theoretisch zu erwarten, ein proportionales Verhalten zur Methanolkonzentration beobachtet werden. Der erhöhte Flüssigkeitsverlust an Wasser lässt sich durch den erhöhten Dampfdruck des Wasser-Methanol-Gemisches begründen. Gleichzeitig wird für die methanolbedingte Abnahme der Oberflächenspannung und Viskosität ein geringer Beitrag zur Erhöhung des Flüssigkeitsverlustes angenommen.

*Mikrosieb/mikrosiebbasierter Mikrokontaktor*

Für die verwendeten Mikrosiebe wurde exemplarisch der Stofftransportkoeffizient für Wasser experimentell bestimmt, um die sich einstellenden Verlustströme durch Diffusion vollständig zu charakterisieren. Die Ergebnisse des Wasser-Konzentrationsverlaufs im Sweepgas und der errechnete Stofftransportkoeffizient sind in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Verlauf a) Stoffmengenanteil  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  und b) Stofftransportkoeffizient  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Air, ein}}$  für ein Mikrosieb (Mikrosieb T614-2) bei einer Versuchstemperatur von  $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Stoffmengenanteil von Wasser weist in Abhängigkeit des Sweepgas-Volumenstroms ein exponentiell abnehmendes Verhalten auf. Grund hierfür ist die starke Zunahme der Stoffmenge an Sweepgas. Der berechnete Stofftransportkoeffizient zeigt hingegen im Rahmen der Messgenauigkeit ein nahezu lineares Verhalten. Die Abweichungen bei den geringeren Sweepgas Volumenströmen lassen sich auf temperaturbedingte Messabweichungen zurückführen. Der gemittelte Stofftransportkoeffizient für das Mikrosieb beträgt für Wasser  $\beta_{\text{MS, H}_2\text{O}} = 0,015 \text{ m/s}$ . Dieser Wert entspricht einer Sherwoodzahl von  $Sh = 0,7$ , bezogen auf den hydraulischen Durchmesser des Mikrokanals, und liegt deutlich unterhalb typischer Werte für laminare Strömungen ( $Sh_{\text{laminar}} > 3$ ). Eine zusätzliche Betrachtung des theoretisch ermittelten Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{\text{MS, H}_2\text{O, Theoretisch}} = 0,014 \text{ m/s}$  für ein Mikrosieb zeigt, dass der experimentelle Wert und die hierauf basierenden Schlussfolgerungen plausibel sind. Für die Ermittlung des theoretischen Stoffübergangskoeffizienten

wurde ein Porendurchmesser am Poreneinlass von  $d_p = 900 \text{ nm}$ , eine Porenlänge von  $l = 9,75 \text{ }\mu\text{m}$ , ein Diffusionskoeffizient von  $D_{\text{H}_2\text{O,Air}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und eine Mikrosiebporosität von  $\varepsilon = \varepsilon_p \cdot \varepsilon_{\text{PFDTs}} = 0,0073 \cdot 0,75$  angesetzt. Wie der experimentelle und theoretische Wert belegen, wird die Stofftransportlimitierung durch die Poren des Mikrosiebs hervorgerufen. Der größte Transportwiderstand tritt dabei im hyperbolischen Bereich der Pore auf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur, die eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten durch eine Abnahme des Porendurchmessers beschreibt, und gilt sowohl für den Bereich der reinen Knudsen-Diffusion als auch für den Übergangsbereich von freier molekularer Diffusion zur Knudsen-Diffusion [123,124]. Letzteres liegt im Bereich von  $0,1 < Kn < 2$ , in den auch die betrachtete Mikrosiebpore unter Berücksichtigung der freien Weglänge für Wasser mit einer Knudsen-Zahl von  $Kn = 0,138$  fällt.

#### 5.4.1.4 Zwischenfazit

Aufgrund der geringen Abweichungen zwischen dem effektiven Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa_{\text{eff}}$  und Permeabilitätskoeffizienten  $\kappa$  wurde sich für die weiterführenden experimentellen Untersuchungen und für die Modellierungen der gas/flüssig-Phasentrennung zwecks Vereinfachung und schneller experimenteller Zugänglichkeit für den effektiven Permeabilitätskoeffizienten entschieden, der sowohl den konvektiven als auch den diffusiven Anteil am Stoffstrom berücksichtigt. Zudem wird die offene Mikrokontaktor-Systemvariante B empfohlen, die auf den Einsatz eines Sweepgases verzichtet, um den Flüssigkeitsverlust durch Diffusion auf ein Minimum zu begrenzen. Für die Modellierung des Stofftransports in einem Mikrokontaktor ist das „Erweiterte Fick-Modell“ ohne Einsatz eines Sweepgases für ein Zweikomponentensystem gut geeignet, um hierauf basierend die Modellierung und die Auslegung eines Mikrokontaktors durchzuführen. Für eine  $\mu\text{DMFC}$ , die mit einem Mikrokontaktor betrieben wird, werden für die Verwendbarkeit des EFM zusätzlich die nachfolgenden Annahmen getroffen:

- Das entstehende  $\text{CO}_2$  (Anodenkreislauf) sättigt sich vollständig mit dem Wasser-Methanol-Gemisch und vice versa
- Die zugeführte Luft (Kathodenkreislauf) sättigt sich vollständig mit dem entstehenden Wasser und vice versa
- Das Wasser-Methanol-Gemisch wird als eine einzelne Komponente betrachtet, die im Überschuss vorliegt, d. h. die Konzentration wird als konstant angesehen
- Die zugeführte Luft wird als eine einzelne Komponente betrachtet

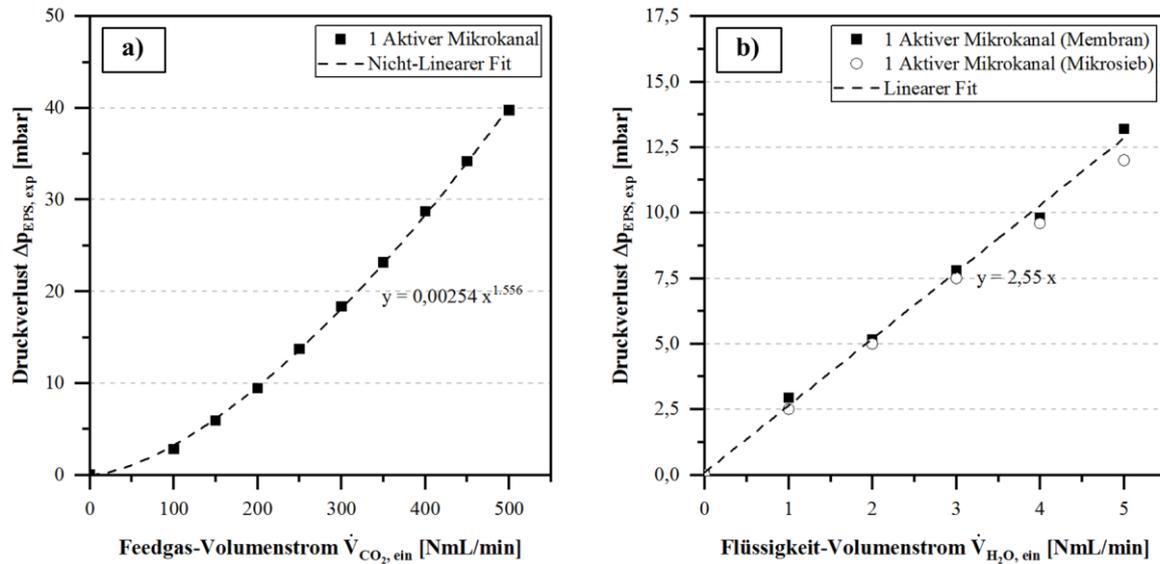
- Die Gas- und Flüssigphasen stehen im Gleichgewicht und werden als ideales System angesehen

## 5.4.2 Druckverlust

Der Stofftransport durch die Trennschicht ist vom Transmembrandruck abhängig. Zur Einstellung des Transmembrandrucks ist eine Druckregelung bestehend aus Drucksensor und Regelventil erforderlich. Dabei gilt es immer zu klären, an welchem Punkt die Druckmessung erfolgt. Prinzipiell stehen hierfür zwei Optionen zur Verfügung: Die eingangsseitige und die ausgangsseitige Messung. Durch Umlenkungen, Querschnittsveränderungen und Einbauten wird ausgehend vom örtlichen Messpunkt der Druck im Mikrokanal durch zusätzlichen Druckverlust verändert. Diese Verluste wirken sich direkt auf den Transmembrandruck aus und beeinflussen die gas/flüssig-Phasentrennung erheblich. Daher ist die genaue Kenntnis über den Druckverlust (ein- und zweiphasig) für die Auslegung eines Mikrokontakts essenziell.

### 5.4.2.1 Einphasiger Druckverlust

Die Ergebnisse zur einphasigen Druckverlustmessung in einem einzelnen Mikrokanal (MC 1, 3a und 5) sind in Abbildung 59 a) für ein Gas und Abbildung 59 b) für eine Flüssigkeit gezeigt. Der Verlauf des Druckverlusts für eine einphasige Gasströmung in a) zeigt trotz laminarer Strömung (Reynolds-Zahl  $Re \leq 1600$ ) einen nicht linearen Einfluss des Volumenstroms bzw. der Strömungsgeschwindigkeit. Dieser Einfluss lässt sich auf die 90°-Umlenkungen (acht Stück im MC 3a) zurückführen, die einen erheblichen Einfluss auf den Druckverlust haben.

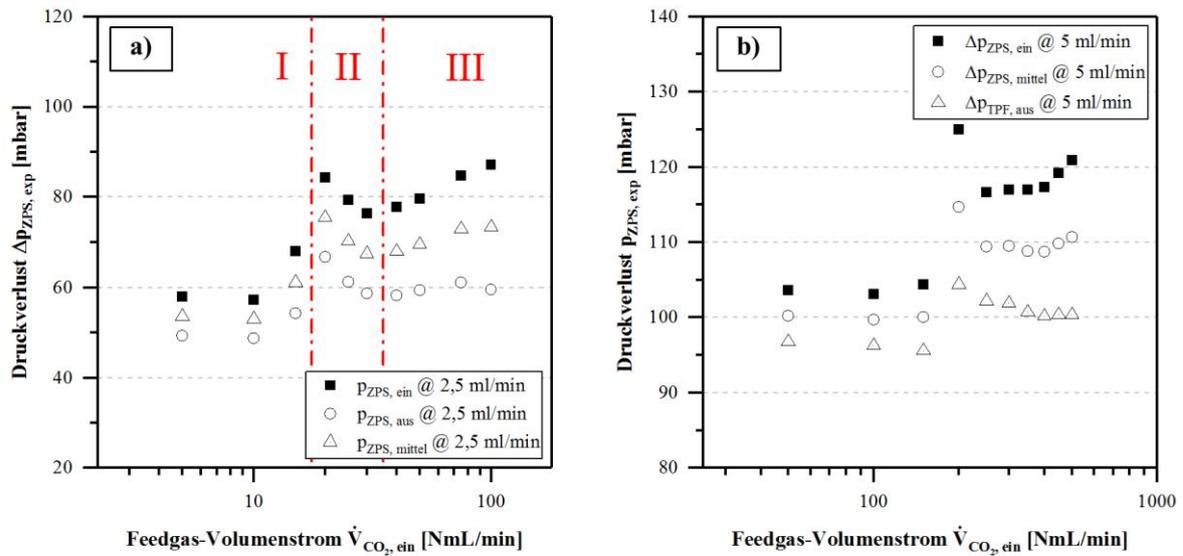


**Abbildung 59:** Druckverlust in Abhängigkeit a) vom Feedgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{ein}}$  (einphasig) und b) vom Flüssigkeit-Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O, ein}}$  (einphasig).

Im Fall der Flüssigkeit ist im untersuchten Messbereich eine nahezu lineare Abhängigkeit zum Volumenstrom erkennbar. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten zeigen die Umlenkungen keine Auswirkungen auf den gemessenen Druckverlust.

#### 5.4.2.2 Zweiphasiger Druckverlust

Im Fall einer zweiphasigen Durchströmung sind die sich einstellenden Druckverluste ohne eine aktive gas/flüssig-Phasentrennung in Abbildung 61 im Kapitel 5.4.3 „Strömungsbereiche“ gezeigt. In diesem Abschnitt werden zusätzlich die Ergebnisse von Druckverlustmessungen während einer aktiven gas/flüssig-Phasentrennung behandelt, um einen besseren Einblick in den Trennprozess zu erhalten. In Abbildung 60 sind die Ergebnisse für die Druckmessung am Ein- und Ausgang des Mikrokontaktors während der aktiven gas/flüssig-Phasentrennung im Mikrokontaktor MC 5 (Abbildung 60a) bei  $p_{\text{TM}} = 50$  mbar und  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 2,5$  mL/min und im Mikrokontaktor MC 1 (Abbildung 60b) bei  $p_{\text{TM}} = 100$  mbar und  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 5$  mL/min dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 60 a) die Druckverluste in die verschiedenen Strömungsbereiche (I: Plug/Slug Flow, II: Transition Flow und III: Liquid Ring Flow) nach Choi et al. [42] exemplarisch eingeteilt (siehe auch Kapitel 5.3.3. „Strömungsbereiche“).



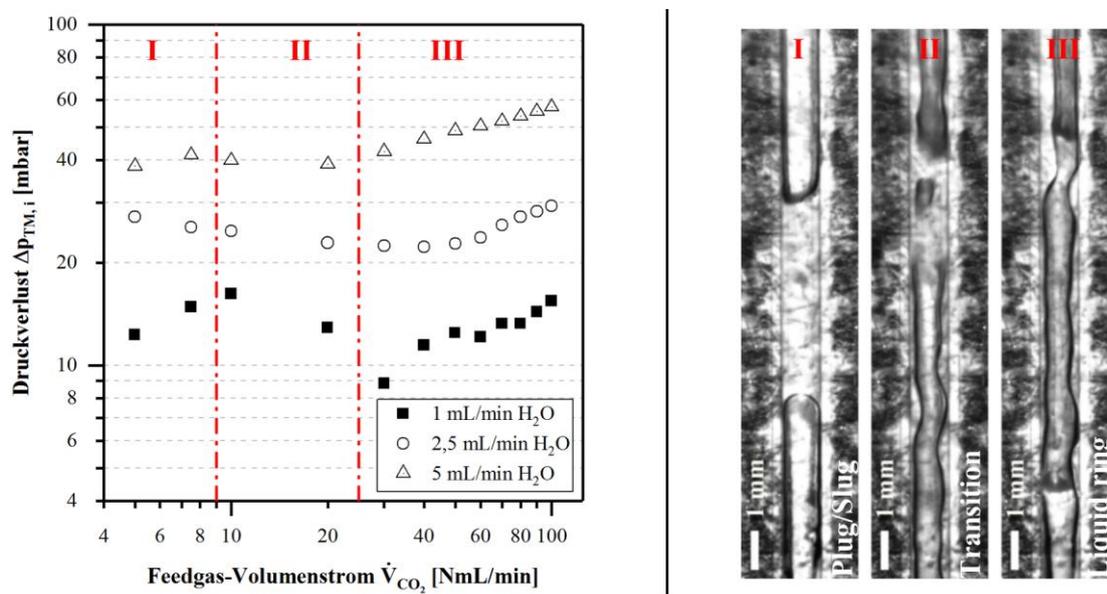
**Abbildung 60:** Druckverlust im Mikrokanal während der gas/flüssig-Phasentrennung in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom  $\dot{V}_{CO_2, ein}$  für a) einen mikrosieb-basierten Mikrokontaktor und b) einen membranbasierten Mikrokontaktor bei einer Temperatur von  $\vartheta = 20$  °C.

In beiden Fällen belegen die Ergebnisse eindeutig, dass es bei der Zweiphasenströmung zu einer Veränderung im Strömungszustand kommt. Diese Veränderung tritt jedoch nicht im Mikrokontaktor selbst auf, sondern im PTFE-Schlauch zwischen Mikrokontaktor und druckreguliertem Pufferspeicher, deutlich an der Druckdifferenzmessung am Ausgang zu erkennen. Ursächlich hierfür ist eine unvollständige gas/flüssig-Phasentrennung, mit der Folge, dass nicht abgetrenntes Gas mit der Flüssigkeit den Mikrokontaktor als Zweiphasenströmung verlässt. Hierdurch sinkt zunächst der Druckverlust im gesamten System und nimmt wieder zu, sobald die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der Zweiphasenströmung im PTFE-Schlauch wieder steigt. Im Bereich der vollständigen Abtrennung wurde hingegen ein positiver Einfluss der gas/flüssig-Phasentrennung (Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit) auf den sich einstellenden Druckverlust beobachtet. Anstelle eines strömungscharakteristischen Verlaufs mit lokalen Maxima und Minima, wie in Abbildung 60 und Abbildung 61 gezeigt, wurde ein nahezu linearer Anstieg beobachtet.

### 5.4.3 Strömungsbereiche

Das Wissen über die strömungscharakteristischen Druckverluste, die sich aufgrund eines zweiphasigen Strömungsbereiches einstellen, ist essenziell für die Optimierung der gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor. In Abbildung 61 sind die ermittelten Druckverluste einer Zweiphasenströmung im Mikrokontaktor MC 2 in

Verbindung mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen gezeigt. Der untersuchte Mikrokanal wies einen hydraulischen Durchmesser von  $d_h = 667\mu\text{m}$  ( $1 \times 0,5\text{mm}^2$ ) auf. Anhand der Druckverluste konnten die drei von Choi et al. [42] beschriebenen Strömungsbereiche (Plug/Slug-, Transition- und Liquid-Ring Flow) identifiziert und durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen verifiziert werden. Dabei zeigte der Verlauf des Druckverlustes, dass strömungscharakteristische lokale Maxima und Minima an den Übergängen vom Plug/Slug Flow zum Transition Flow bzw. vom Transition Flow zum Liquid-Ring-Flow auftreten.



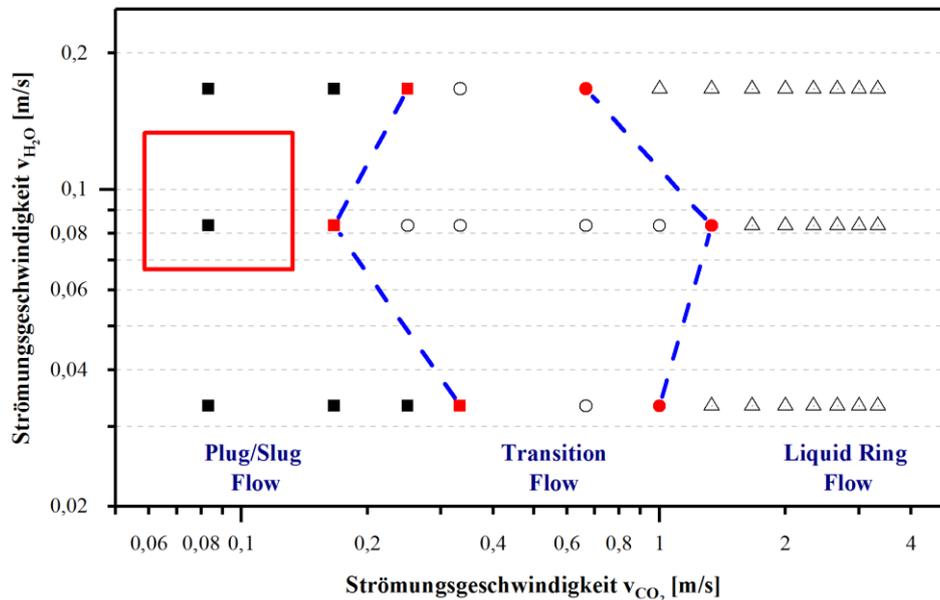
**Abbildung 61:** Strömungscharakteristischer Druckverlust einer Zweiphasenströmung in einem Mikrokontaktor ohne aktive gas/flüssig-Phasentrennung und ausgewählte Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für eine Mikrokanalabmessung von  $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$  ( $d_h = 667 \mu\text{m}$ ).

Diese Grenzpunkte bilden die Basis für eine genaue Kategorisierung (I, II, und III) der auftretenden Strömungsregime. In Tabelle 29 sind die betrachteten Volumenströme (Gas + Flüssigkeit) in die einzelnen Kategorien aufgeteilt.

**Tabelle 29:** Identifizierung und Kategorisierung der Strömungsregime nach Choi et al. [42].

Wasserstrom [mL/min]	Blasenbereich [NmL/min CO <sub>2</sub> ]	Übergangsbereich [NmL/min CO <sub>2</sub> ]	Flüssigkeitsring-Bereich [NmL/min CO <sub>2</sub> ]
1	< 10	10 bis 30	> 30
2,5	< 5	5 bis 40	> 40
5	< 7,5	7,5 bis 20	> 20

Gleichzeitig bildet die Kategorisierung die Grundlage für eine Strömungskarte. Diese ist in Abbildung 62 für den entwickelten Mikrokontaktoren dargestellt.



**Abbildung 62:** Experimentell ermittelte Strömungskarte für die entwickelten Mikrokontaktoren mit einem Kanalquerschnitt von  $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Die Strömungsform im Realbetrieb einer  $\mu\text{DMFC}$  liegt nur im Plug/Slug-Flow-Bereich (rote Markierung).

Prinzipiell zeigen die Messergebnisse, dass der Druckverlust der Zweiphasenströmung mit und ohne Abtrennung und deren Kategorisierung mit zunehmenden Strömungsgeschwindigkeiten immer schwieriger wird. Verantwortlich hierfür sind die technischen Limitierungen der Hochgeschwindigkeitskamera bei der Aufnahme-geschwindigkeit. Des Weiteren mildert sich der ausgeprägte Verlauf des Druckverlustes zwischen Maximum und Minimum (Transition Flow) mit steigendem Flüssigkeitsvolumenstrom signifikant ab. Diese Abmilderung wird durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit bzw. durch den höheren Volumenstrom der Flüssigkeit hervorgerufen. Als Konsequenz nimmt das Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Gas zu, was die schnellere Bildung eines stabilen Liquid-Ring-Flows begünstigt. Die Eingrenzung der einzelnen Bereiche erfolgte mittels einer linearen Approximation zwischen den Grenzpunkten. Zwischen diesen Grenzpunkt kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, welches Strömungsregime am wahrscheinlichsten auftritt (rote Punkte + blaue Linie). Außerhalb dieser Bereiche kann anhand dieser Strömungskarte mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, welches Strömungsregime bei

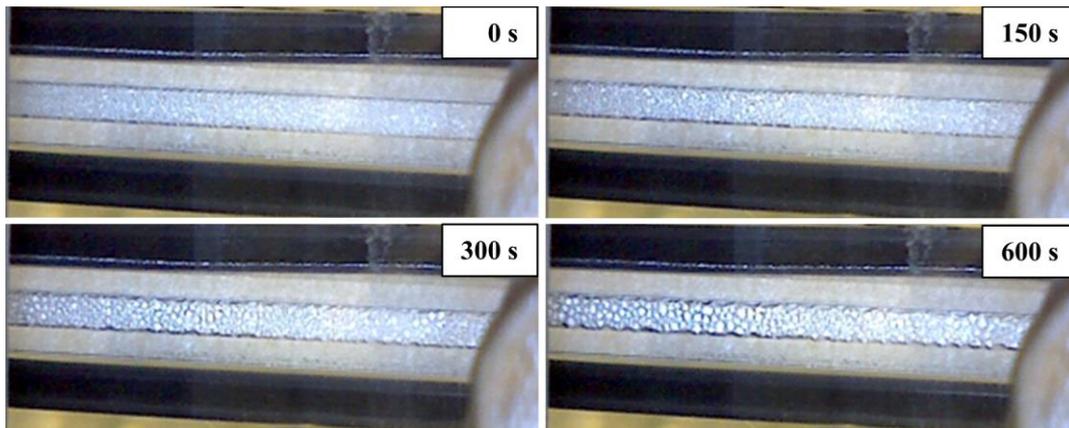
bekannter Strömungsgeschwindigkeit vorliegt. Eine Übertragung auf andere Kanalquerschnitte ist aufgrund von Gravitations- und Kapillareffekten i. d. R. nicht möglich.

### 5.4.4 Trenneffizienz

Alle aufgeführten Resultate zum Abtrenngrad, zum Flüssigkeitsverlust und zur orientierungsunabhängigen Arbeitsweise dienen zur Beurteilung der Wirksamkeit einer aktiv betriebenen gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran- bzw. mikrosiebba-sierten Mikrokontaktor. Hierauf basierend können das zukünftige Design und die Betriebsweise eines Mikrokontaktors gewählt und optimiert werden.

#### 5.4.4.1 Abtrenngrad

Prinzipiell ist zur Realisierung einer flachen, kompakten und portablen  $\mu$ DMFC eine downstreamseitige Installation des Mikrokontaktors zu bevorzugen. Auf diese Weise lassen sich ohne größeren Aufwand drei verschiedene Mikrokontaktor-Systemvarianten (siehe Kapitel 5.2.3) realisieren. In allen drei Fällen können jedoch aufgrund des transienten Betriebs der  $\mu$ DMFC keine isothermen Bedingungen im Mikrokontaktor angenommen werden. Folglich stellt sich ein Temperaturgradient im Mikrokontaktor ein, der das Auftreten von Kondensation begünstigt. Dieser Sachverhalt wurde bei allen Experimenten zur Ermittlung der Trenneffizienz bei erhöhten Eintrittstemperaturen ohne isotherme Betriebsbedingungen bei einphasigen und zwei-phasischen Strömungsbedingungen in der offenen Systemvariante B (kein Sweepgas) beobachtet. Die Kondensation erfolgte überwiegend, wie in Abbildung 63 gezeigt, auf der Stützstruktur der Membran. Dieses Phänomen kommt zustande, wenn die Flüssigkeit auf der Membranseite im Feed-/Retentatkanal verdampft und das Gas der Zweiphasenströmung bzw. das Gas in den Membranporen sättigt. Durch die konvektive Abtrennung des gesättigten Gases und/oder durch die Diffusion der flüssigen Spezies durch das Gas in den Membranporen gelangt die Flüssigkeit auf die Stützstruktur. Im Sweepgas-/Permeatkanal kondensiert anschließend die Flüssigkeit aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen Feed-/Retentatkanal. Die Kondensation selbst erfolgt bevorzugt auf den rauen Fasern der Stützstruktur.



**Abbildung 63: Qualitativer Verlauf des Kondensationsgrades auf der Stützstruktur (Sweep-/Permeatseite) durch Verdampfung und Diffusion der flüssigen Spezies von der Feed-/Retentatseite auf die Sweep-/Permeatseite bei folgenden Bedingungen:  $\vartheta_{ein} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_{\text{flüssig,feed,in}} = 5 \text{ mL/min}$ ,  $\dot{V}_{\text{gas,feed,in}} = 0 \text{ NmL/min}$  und  $\dot{V}_{\text{sweep,in}} = 0 \text{ NmL/min}$ .**

Infolgedessen füllen sich die Poren der porösen Membran mit Flüssigkeit und die Trenneffizienz nimmt rapide ab. Bereits nach einer Versuchsdauer von zehn Minuten war die Stützstruktur nahezu vollständig mit Flüssigkeit bedeckt. Um die Kondensation zu minimieren bzw. vollständig zu vermeiden, sollte die Zweiphasenströmung nach dem Verlassen der  $\mu\text{DMFC}$  und vor dem Eintritt in den Mikrokontaktor in einem MWÜ abgekühlt werden. Hierdurch wird der absolute Feuchtegehalt durch eine gezielte Kondensation im gesättigten Gas minimiert und eine nachgelagerte Kondensation im Mikrokontaktor nahezu ausgeschlossen. Eine weitere Möglichkeit ist ein geschlossenes Mikrokontaktorsystem mit einem zusätzlichen Sweepgasvolumenstrom von bis zu  $200 \text{ NmL/min}$ . Nachteilig bei dieser Variante ist, wie bereits zuvor in den experimentellen Ergebnissen gezeigt, ein erhöhter Stofftransport durch die Diffusion der flüssigen Spezies.

### Membranen

In Abbildung 64 sind die experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung des Abtrenngrads  $\eta_{\text{S,CO}_2}$  aller untersuchten Membranen in Mikrokontaktor MC 1 für drei verschiedene Einlasstemperaturen ( $\vartheta_{in} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gezeigt. Zusätzlich erfolgt für die Membran Aspire<sup>®</sup> QL217 ein Vergleich zwischen dem Permeatstrom ( $\text{CO}_2$ ) und dem zugeführten Feedvolumenstrom ( $\text{CO}_2$ ). Der Volumenstrom der zugeführten Flüssigkeit bzw. des zugeführten Sweepgases lag bei  $5 \text{ mL/min}$  bzw.  $100 \text{ NmL/min}$ .

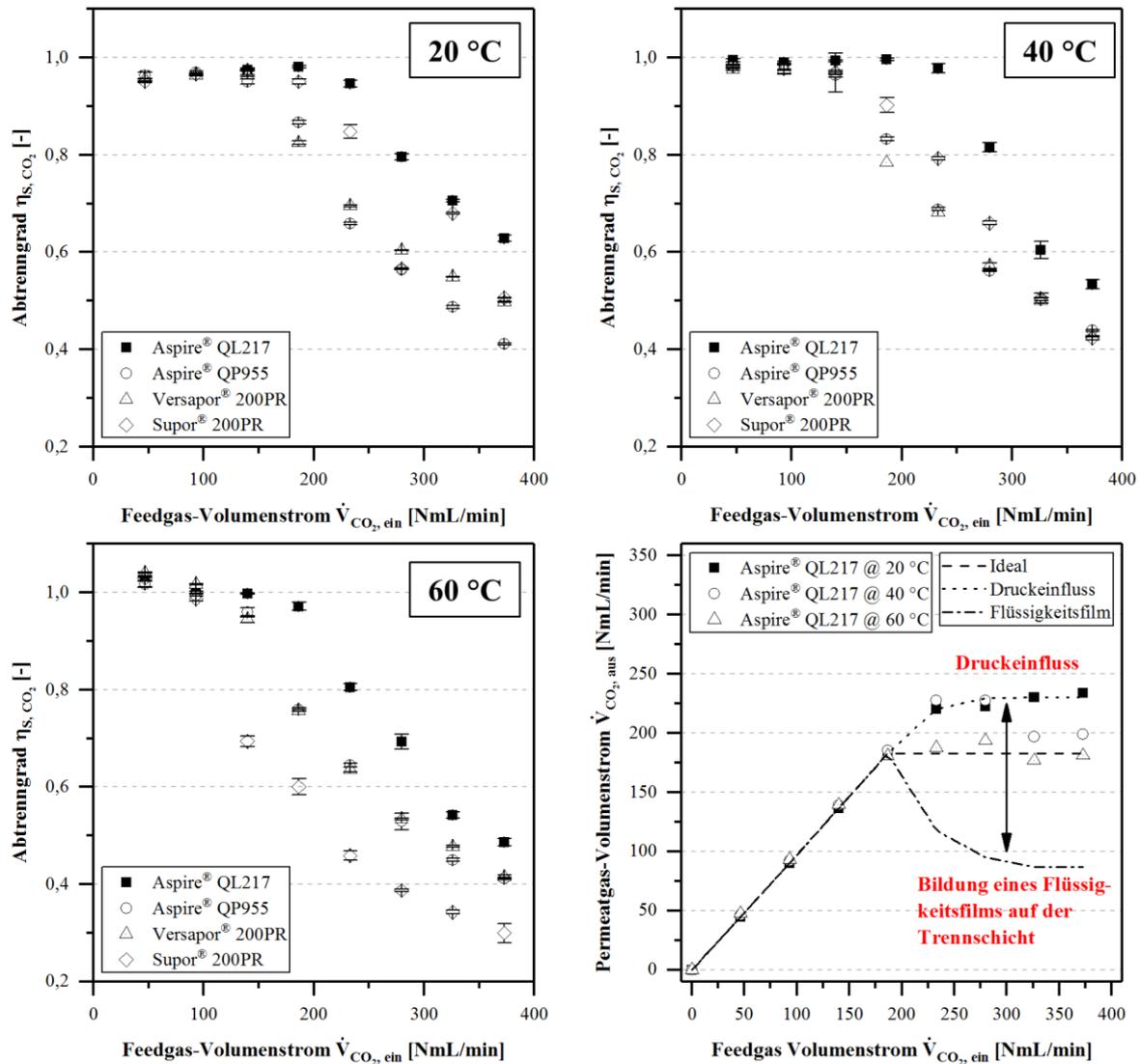


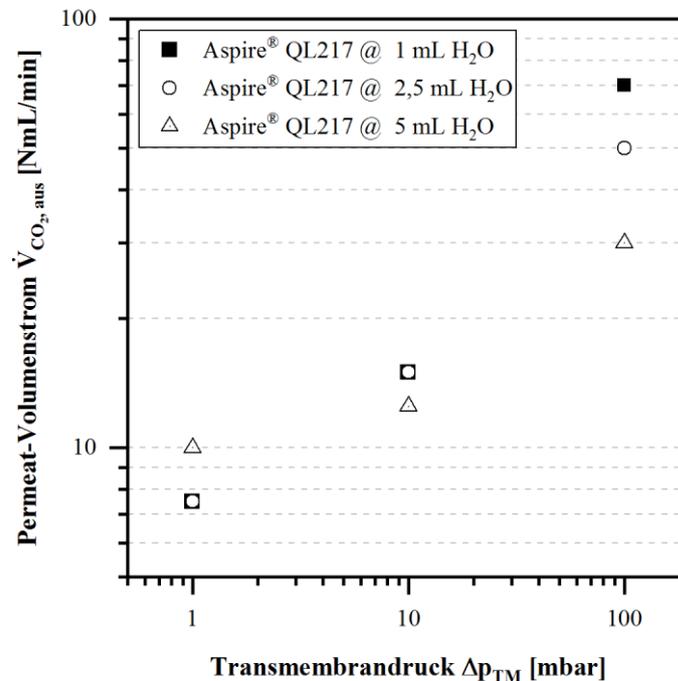
Abbildung 64: Abtrenngrad der untersuchten Membranen und des Permeat-Volumenstroms für die Aspire® QL217 Membran in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstroms  $\dot{V}_{CO_2,ein}$  in Verbindung mit folgenden Versuchsbedingungen:  $\vartheta_{ein} = 20\text{ °C}, 40\text{ °C}, \text{ und } 60\text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{flüssig,feed,in} = 5\text{ mL/min}$ ,  $\Delta p_{TM} = 100\text{ mbar}$  und  $c_{CH_3OH} = 1\text{ mol/L}$ .

Bei allen Versuchen wurde der Transmembrandruck  $p_{TM,exp}$  im druckgeregelten Pufferspeicher auf 100 mbar eingestellt. Alle Membranen zeigten bis zu einem Feedgas-Volumenstrom von 150 NmL/min ein vollständiges Trennverhalten ( $\eta_{S,i} \geq 1$  oder  $\eta_{S,i} = \text{const.}$ ). Ab einem Feedgas-Volumenstrom von größer 150 – 200 NmL/min kam es zu einer unvollständigen Abtrennung, die mit einem abnehmenden Abtrenngrad  $\eta_{S,i}$  einherging. Die Kurvenverläufe sind für alle porösen Membranen bis auf die maximale Abtrennmenge nahezu identisch. Nach Erreichen der maximalen Abtrennmenge kam es zu einem stark regressiven Abfall des Abtrenngrads. Dieses charakte-

ristische Verhalten stimmt sehr gut mit der Theorie überein. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die  $\eta_{S,i}$ -Werte bei 20 °C für eine vollständige Gastrennung unterhalb von  $\eta_{S,i} = 1$  lagen. Gleichzeitig konnte ein positiver Trend mit zunehmendem Feedgasvolumenstrom beobachtet werden. Während Ersteres sich auf die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit (Auflösen eines Gases in einer Flüssigkeit – Henry-Gesetz) zurückführen lässt, wird zweites durch eine verkürzte Verweilzeit bzw. Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit hervorgerufen. Im Falle von  $T = 60$  °C lagen die ermittelten  $\eta_{S,i}$ -Werte stattdessen leicht oberhalb von  $\eta_{S,i} = 1$ . Anstelle eines positiven Trends wurde ein negativer Trend mit steigendem Feedgasvolumenstrom beobachtet. Der Einfluss der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit kann bei 60 °C jedoch ausgeschlossen werden. Die Abweichungen im Fall von  $T = 60$  °C lassen sich auf eine höhere Aufnahmekapazität (absolute Feuchtigkeit) des Feedgases und auf das Ausgasen von Stickstoff zurückführen. Durch den Temperatureinfluss verbessert sich einerseits die Verdampfung und Diffusion mit der Folge einer rascheren Sättigung des Gases, andererseits nimmt die Gaslöslichkeit der Flüssigkeit rapide ab, sodass Stickstoff durch Ausgasen die FTIR-Analyse beeinflusst. Nimmt zudem die Verweilzeit bzw. Kontaktzeit durch die Zunahme des Feedgas-Volumenstroms ab, bleibt dem Gas weniger Zeit zur vollständigen Sättigung. Demzufolge stellt sich ein negativer Trend beim Abtrenngrad ein. Darüber hinaus zeigte die Membran Supor® 200PR beim Abtrenngrad für eine Einlasstemperatur von  $T = 60$  °C eine starke Abnahme. Wahrscheinlich ist, dass eine reversible temperatur- und/oder methanolbedingte Strukturänderung in der porösen Trennschicht stattgefunden hat, die die Durchlässigkeit und somit den Permeabilitätskoeffizienten sowie den Abtrenngrad stark beeinflusst. Mehrere Wiederholungen mit zunehmenden und abnehmenden Einlasstemperaturen zeigten ein identisches Verhalten. Weiterhin zeigt der Vergleich zwischen Permeat- und Feedgasvolumenstrom in Abbildung 64, dass nach Erreichen der maximalen Abtrennmenge der Permeatstrom nicht wie theoretisch erwartet konstant verläuft, sondern weiter zunimmt. Dieses Verhalten lässt sich auf einen erhöhten Transmembrandruck (Druckverlust im Mikrokanal) zurückführen, der die Abtrennung verbessert. Dieses Verhalten wurde bereits von David et al. [22] für membranbasierte Mikrokontakte beobachtet.

Die zuvor ermittelten Ergebnisse zeigen, dass sich die Aspire® QL217 Membran als Trennschicht für den portablen Einsatz in einem kompakten  $\mu$ DMFC-System aufgrund der hervorragenden Trenneffizienz am besten eignet. Folglich wurde für die

Aspire® QL217 mit dem Mikrokontaktor MC 2 der maximale Permeat Volumenstrom für drei verschiedene Transmembrandrücke (1 mbar, 10 mbar und 100 mbar) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 65 gezeigt.



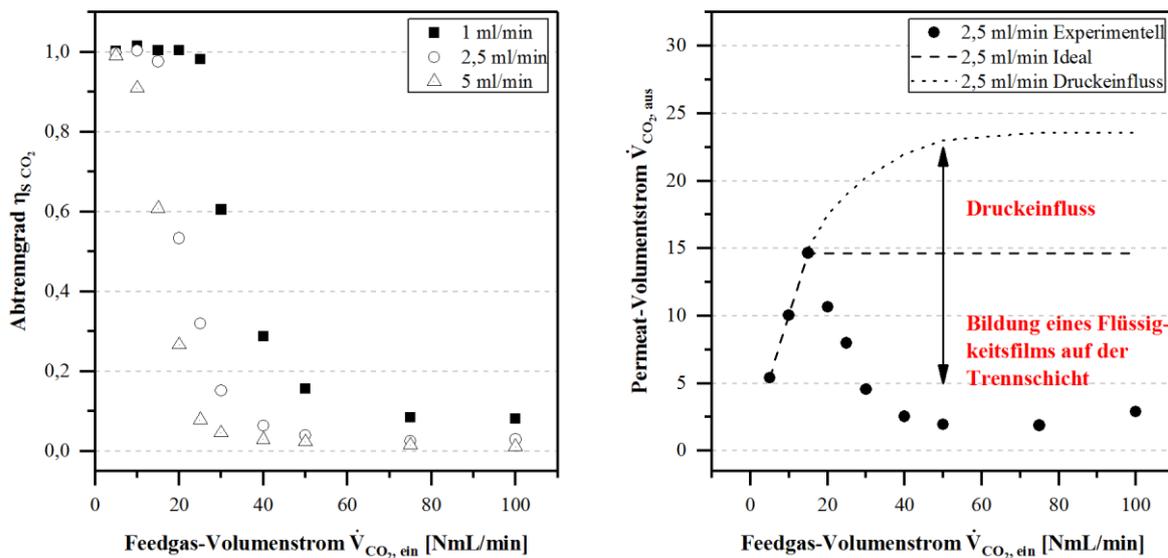
**Abbildung 65:** Experimentell ermittelter Permeat-Volumenstrom im Mikrokontaktor MC2 in Verbindung mit einer Aspire® QL217-Membran in Abhängigkeit vom Transmembrandruck für verschiedene Flüssigkeitsströme.

Die Ergebnisse weisen eine nichtlineare Abhängigkeit der maximalen Abtrennmenge vom Transmembrandruck auf. Hervorgerufen wird diese Nichtlinearität durch die Flüssigkeit in der Zweiphasenströmung, die einen Teil der Membranfläche und somit den Zugang des Gases zu den Poren blockiert. Verschärft wird diese Situation durch die weitere Zunahme des Flüssigkeitsvolumenstroms. Hierdurch erhöht sich der Flüssigkeitsanteil in der Zweiphasenströmung, wodurch ein größerer Teil der Trennfläche blockiert wird. Zudem wirkt sich die Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms auf die Verweilzeit des Gases im Mikrokontaktor aus. Eine kürzere Verweilzeit führt ebenfalls zu einer Reduzierung der maximal abtrennbaren Gasmenge. Nur bei sehr geringen Feedgasvolumenströmen konnte ein gegenläufiger Effekt, bedingt durch den größeren Druckverlust, beobachtet werden. Dieser Effekt wird hauptsächlich durch den zusätzlich erzeugten Druckverlust aufgrund des höheren Flüssigkeitsvolumenstroms im Mikrokontaktor hervorgerufen.

Die maximal abtrennbaren Gasmengen sind hingegen im Mikrokontaktor MC 2 aufgrund der kleineren Trennflächen geringer als beim Mikrokontaktor MC 1. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die Mikrokanaldimension ( $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ ) dem zukünftigen Mikrokontaktordesign entspricht, der in der portablen und kompakten  $\mu\text{DMFC}$  zum Einsatz kommen soll. Folglich liefern die gezeigten Ergebnisse in logarithmischer Auftragung eine gute Auslegungsgrundlage für einen downstreamseitig installierten Mikrokontaktor in einer portablen und kompakten  $\mu\text{DMFC}$ .

### Mikrosiebe

In Abbildung 66 a) ist der Abtrenngrad  $\eta_{S,i}$  vom Mikrokontaktor MC 5 für drei verschiedene Flüssigkeitsvolumenströme (1, 2,5 und 5 ml/min) bei einem Transmembrandruck  $p_{\text{TM}}$  von 50 mbar dargestellt. Für die Untersuchung wurde das modifizierte Mikrosieb T614-11 + SiO<sub>2</sub> + PFDTs verwendet. Zusätzlich ist in Abbildung 66 b) der Permeatvolumenstrom in Abhängigkeit zum Feedgasvolumenstrom für ein Flüssigkeitsvolumenstrom von 2,5 ml/min gezeigt.



**Abbildung 66:** Abtrenngrad und Permeat-Volumenstrom eines modifizierten Mikrosiebs (T614-11 + SiO<sub>2</sub> + PFDTs) in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{ein}}$  in Verbindung mit folgenden Versuchsbedingungen:  $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 1, 2,5, 5 \text{ mL/min}$ ,  $\Delta p_{\text{TM}} = 50 \text{ mbar}$ .

Anhand der Ergebnisse lässt sich deutlich erkennen, dass Mikrokontaktor MC 5 beim niedrigsten Flüssigkeitsvolumenstrom (1 ml/min) die höchste Abtrennmenge von bis zu 20 NmL/min erreicht. Höhere Flüssigkeitsvolumenströme gehen mit einem starken Abfall der maximalen Abtrennmenge einher. Bei einem Volumenstrom von

2,5 ml/min nimmt z. B. die maximale Abtrennmenge um 50 % auf 10 NmL/min ab. Bei 5 ml/min beträgt die Abnahme bereits 75 %. Aufgrund dieser Ergebnisse kann beim mikrosiebasierten Mikrokontaktor eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Flüssigkeitsvolumenstrom angenommen werden. Nach Erreichen der maximal abtrennbaren Gasmenge wurde ein rapider Abfall des Abtrenngrads festgestellt. Der Verlauf des Abtrenngrads ist in allen drei Fällen identisch. Wie bei den Membranen stellt sich ein regressiver Verlauf ein, der sich exponentiell einem Grenzwert nähert. Der genaue Vergleich zwischen Permeat- und Feedgasvolumenstrom zeigt, dass nach Erreichen der maximalen Abtrennmenge der Permeatstrom nicht wie theoretisch erwartet konstant verläuft, sondern stark abfällt. Dieses Verhalten lässt sich auf die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Trennschicht zurückführen, die den Zugang zu den Mikrosiebporen blockiert. Dieses Phänomen wurde bereits von Xu et al. [21] für membranbasierte Mikrokontaktoren bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten (Flüssigkeit + Blase) beobachtet. Im direkten Vergleich mit dem membranbasierten Mikrokontaktor ist die Trenneffizienz erheblich geringer.

### **μDMFC (Realbetrieb)**

Die experimentelle Untersuchung des Abtrenngrads mit einem μDMFC-Prototyp erfolgte im Mikrokontaktor MC 4. Zwecks Temperaturbeständigkeit wurde der Mikrokontaktor für den Realbetrieb bei 60 °C aus PMMA gefertigt. Auf Basis der theoretisch (maximal) anfallenden CO<sub>2</sub>-Gasmengen wurde ein 1-Kanal-Mikrokontaktor (ca. 30 mm<sup>2</sup> Abtrennfläche), ausgestattet mit der Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran, ausgewählt. Der μDMFC-Prototyp wurde vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT Duisburg) bereitgestellt und besteht aus insgesamt sechs Einzelzellen. Da zu Beginn der Experimente ein Defekt in einer der Brennstoffzellen aufgetreten ist, beziehen sich die hier gezeigten experimentellen Ergebnisse auf einen Brennstoffzellenstack mit fünf Zellen. Die Reaktionsfläche in jeder Brennstoffzelle betrug 5 cm<sup>2</sup>.

Zunächst wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchung die Gesamtmenge an produziertem CO<sub>2</sub> für drei Stromdichten (120 mA/cm<sup>2</sup>, 140 mA/cm<sup>2</sup> und 160 mA/cm<sup>2</sup>) bestimmt. Die gewählten Stromdichten liegen laut dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik im idealen Arbeitsbereich der Brennstoffzelle. Aus vorangegangenen Optimierungsversuchen wurden folgende Versuchsparameter für den Betrieb des μDMFC-Prototyps festgelegt: Der Anodenfeedstrom wurde auf 120 g/h eingestellt, was einem Feedvolumenstrom von ca. 2 mL/min im Mikrokontaktor entspricht. Die Methanolkonzentration der Wasser-Methanol-Lösung wurde auf

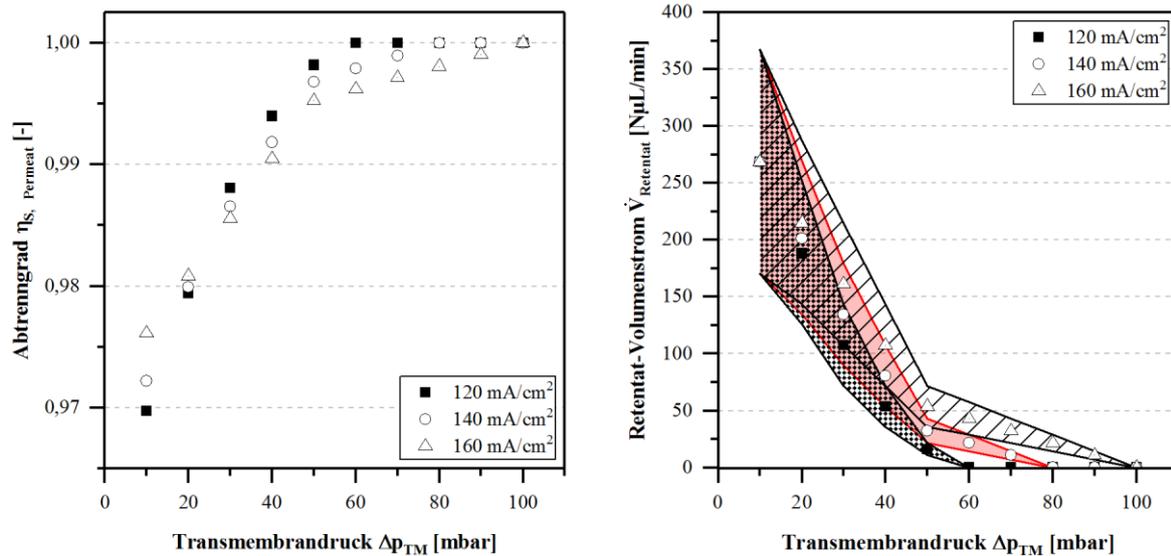
$c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/l}$  festgelegt. Die Ergebnisse zu den untersuchten Stromdichten sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

**Tabelle 30: Theoretische und experimentelle CO<sub>2</sub>-Mengen für verschiedene Stromdichten.**

Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{theoretisch}}$ [NmL/min]	$\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{experimentell}}$ [NmL/min]	$\Delta\dot{V}_{\text{CO}_2}$ [NmL/min]	Abweichung [%]
120	6,97	8,81	1,84	26,40
140	8,13	9,84	1,71	21,08
160	9,29	11,09	1,80	19,38

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten, die deutlich höher sind als die theoretischen Werte. Die größte prozentuale Abweichung tritt dabei bei der geringsten Stromdichte auf. Die absolute Abweichung ist jedoch bei allen Stromdichten in etwa gleich groß und liegt je nach Betriebspunkt zwischen 1,71 NmL/min und 1,84 NmL/min. Dieses Ergebnis lässt sich einerseits durch die Sättigung des CO<sub>2</sub>-Gases mit dem Wasser-Methanol-Gemisch und andererseits durch die zusätzliche Verdampfung von Methanol (Siedetemperatur 65 °C) begründen. Letzteres ist eine Folge eines erhöhten Druckverlusts im Brennstoffzellenstack, die eine gleichmäßige Versorgung aller Zellen beeinträchtigt. Hierdurch kommt es zu einer Zellenunterversorgung und -überhitzung, mit der Folge, dass mehr Methanol verdampft und die gemessene Gasmenge erhöht.

Anschließend erfolgte die Untersuchung der Gasabtrennung zwischen 10 und 100 mbar. Für die Ermittlung des Abtrenngrads wurden der CO<sub>2</sub>-Permeatstrom und die verbliebene CO<sub>2</sub>-Menge im Retentatstrom ermittelt. Während für die Bestimmung des Permeatstroms der Definer 220 zum Einsatz kam, wurde die verbliebene CO<sub>2</sub>-Menge im Retentatstrom durch visuelles Zählen der verbliebenen Gasblasen in einem Zeitintervall von einer Minute bestimmt. Durch die Kenntnis der Blasenlänge und der Querschnittsfläche des PTFE-Schlauchs konnte die verbliebene CO<sub>2</sub>-Menge im Retentatstrom rechnerisch bestimmt werden. Die gemessenen Blasenlängen bewegten sich zwischen 2,5 und 5 mm, daher wurde für die Berechnung eine gemittelte Blasenlänge 3,75 mm verwendet. Die Ergebnisse zum Abtrenngrad und zur nicht abgetrennten CO<sub>2</sub>-Menge sind in Abbildung 67 für alle drei untersuchten Stromdichten gezeigt.



**Abbildung 67:** Abtrenngrad und Retentat-Volumenstrom in Abhängigkeit vom Transmembrandruck für verschiedene  $\mu\text{DMFC}$ -Stromdichten bei einem anodenseitigen Massenstrom von  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}} = 120 \text{ g/h}$  mit einer Methanolkonzentration von  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/L}$ .

Der Abtrenngrad von Mikrokontaktor MC 4 in Verbindung mit dem  $\mu\text{DMFC}$ -Prototyp liegt bereits bei einem Transmembrandruck von 10 mbar oberhalb von 97 %. Durch eine Erhöhung des Transmembrandrucks auf 50 mbar konnte für alle Stromdichten eine bereits nahezu vollständige Abtrennung ( $\eta_{s,i} \geq 0,995$ ) beobachtet werden. Trotz dieses guten Ergebnisses wurden aufgrund dynamischer Effekte bei der Gasproduktion in der  $\mu\text{DMFC}$ , die sich auf die Verweilzeit im Mikrokontaktor auswirken, weiterhin vereinzelte Gasblasen im Retentatstrom beobachtet. Diese Blasen können sich in einer portablen  $\mu\text{DMFC}$  aufgrund der anodenseitigen Brennstoffzirkulation im System akkumulieren und zu einer Blockade der Brennstoffförderung führen. Die vollständige Abtrennung des  $\text{CO}_2$ -Gases für alle Stromdichten konnte erst ab einem Transmembrandruck von 100 mbar erreicht werden. Alternativ zur Erhöhung des Transmembrandruckes kann die Trennfläche im Mikrokontaktor vergrößert werden.

Zudem zeigen die Kurvenverläufe vom Retentat Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Gas,Retentat}}$  im direkten Vergleich zueinander, dass die verbliebene  $\text{CO}_2$ -Menge mit zunehmender Stromdichte größer wird. Die stoßartige Auskopplung des produzierten  $\text{CO}_2$ -Gases aus der  $\mu\text{DMFC}$  in den Mikrokontaktor wirkt sich außerdem erheblich auf den Abtrenngrad aus. Um die Verweilzeiteffekte durch die pulsierte Gasproduktion zu minimieren, müssen größere Abtrennflächen für die gas/flüssig-Phasentrennung in Verbindung mit der  $\mu\text{DMFC}$  vorgesehen werden. Eine weitere Möglichkeit zur

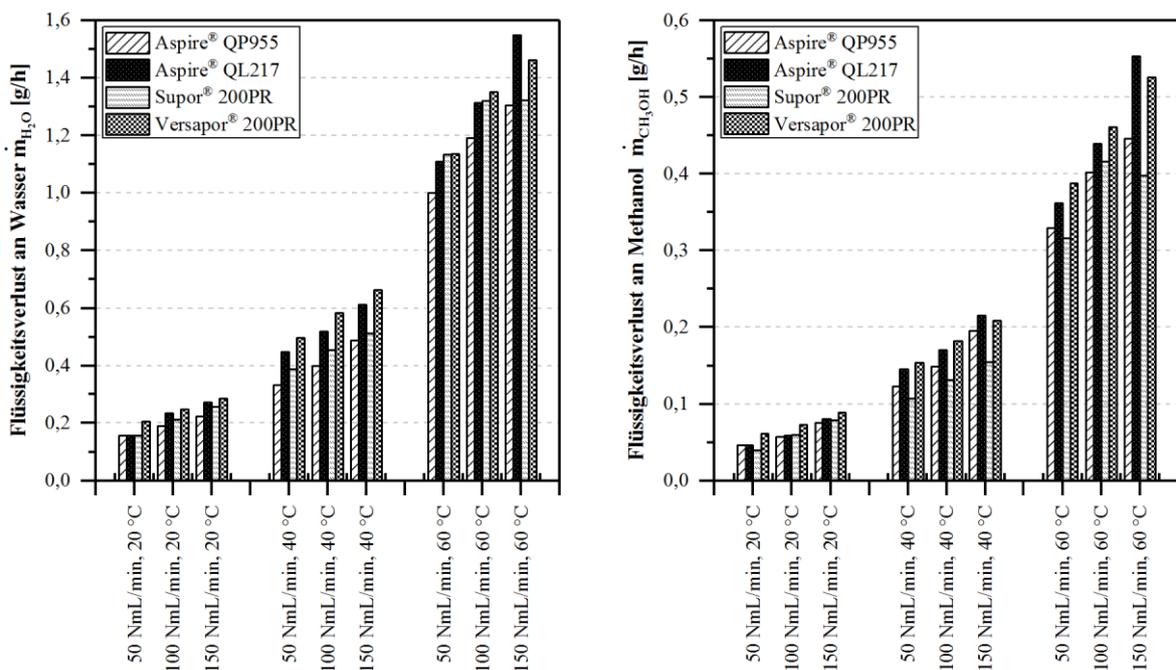
Erreichung einer vollständigen Abtrennung ist die Integration eines Sekundärtrennbereichs mit einer sich verändernden Querschnittsfläche zur aktiven Steuerung der Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit.

#### 5.4.4.2 Flüssigkeitsverlust

Die Kenntnis über den Flüssigkeitsverlust während der gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktors ist ein weiterer Baustein für die Auslegung und unverzichtbar für einen portablen  $\mu$ DMFC-Betrieb.

#### Membranen

In Abbildung 68 sind die Ergebnisse zum Flüssigkeitsverlust für Mikrokontaktors MC 1 (geschlossen Ausführung) für den Bereich der vollständigen Abtrennung gezeigt.



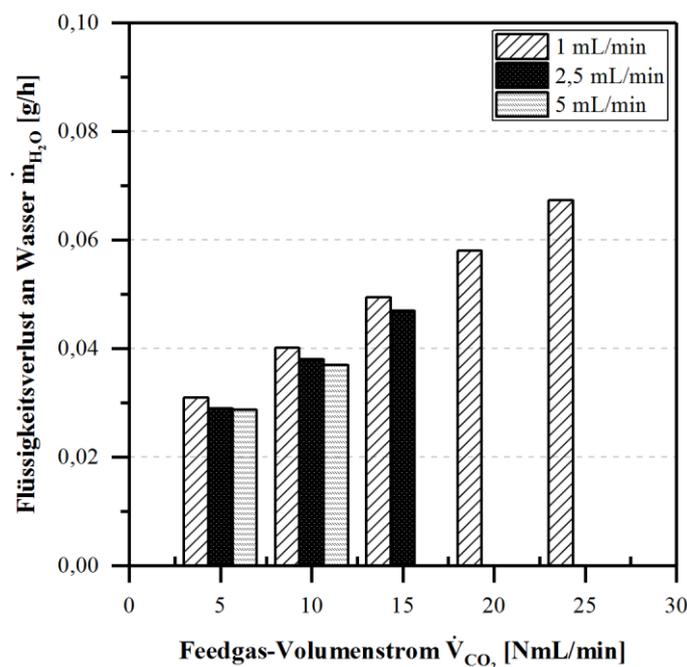
**Abbildung 68:** Flüssigkeitsverlust (Wasser und Methanol) eines membranbasierten Mikrokontaktors in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom ( $\dot{V}_{CO_2,in} = 50$  NmL/min, 100 NmL/min und 150 NmL/min) und von der Zulauftemperatur ( $\vartheta_{ein} = 20$  °C, 40 °C und 60 °C) für alle ermittelten Membranen bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von  $\dot{V}_{H_2O+CH_3OH,in} = 5$  mL/min.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Flüssigkeitsverlust (Wasser und Methanol) wie erwartet proportional mit steigender Temperatur und steigendem Volumenstrom zunimmt. Dabei ist die Abhängigkeit vom Volumenstrom geringer als von der Temperatur. Weiterhin zeigen die Resultate, dass die Membran Aspire® QP955 und die

Membran Supor® 200PR bei allen Versuchen die geringsten Flüssigkeitsverluste aufweisen. Die geringen Verluste sind auf kleinere Porendurchmesser (z. B. Membran Aspire® QP955) zurückzuführen, die die Porosität der Membran verringern. Im Fall der Membran Supor® 200PR werden zudem strukturbedingte Einflüsse vermutet, die sich positiv auf den Flüssigkeitsverlust auswirken. Der Einfluss der Porosität ist zudem deutlich bei der Membran Aspire® QL217 zu erkennen. Durch den größeren Porendurchmesser nimmt sowohl die Porosität als auch der Permeabilitätskoeffizient zu, mit der Folge eines erhöhten Flüssigkeitsverlusts durch die Diffusion. Daher zeigt die Membran Aspire® QL217 bei allen Versuchen die größten Flüssigkeitsverluste.

### Mikrosiebe

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse zur experimentellen Untersuchung des Flüssigkeitsverlusts (Wasser) während der gas/flüssig-Phasentrennung in einem mikrosieb-basierten Mikrokontaktor gezeigt.



**Abbildung 69:** Flüssigkeitsverlust (Wasser) eines mikrosiebbasierten Mikrokontaktors in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom für drei Flüssigkeitsströme (1 mL/min, 2,5 mL/min und 5 mL/min) bei einer Zulauftemperatur von  $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Experimente unter Laborbedingungen ( $\vartheta = 23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden im Mikrokontaktor MC 4 auf Basis einer geschlossenen Systemvariante A mit Sweepgas durchgeführt. Die gezeigten Ergebnisse beinhalten alle Messpunkte, bei denen eine

vollständige Abtrennung ( $S_p \leq 1$  bzw.  $S_p = \text{const.}$ ) erfolgte. Hierbei zeigt sich erwartungsgemäß eine proportionale Zunahme des Flüssigkeitsverlustes mit steigendem Feedgasvolumenstrom. Die Verluste werden hauptsächlich durch die Verdampfung der Flüssigkeit und Sättigung des abgetrennten Gases verursacht. Der Anteil durch die Diffusion ist aufgrund der geringen Porosität des Mikrosiebs und des minimalen Sweepgasvolumenstroms zu vernachlässigen. Ähnliche Ergebnisse beim Flüssigkeitsverlust wurden bereits von Kraus et al. [18] für poröse und hydrophobe Membranen bei einer halboffenen Systemvariante beobachtet.

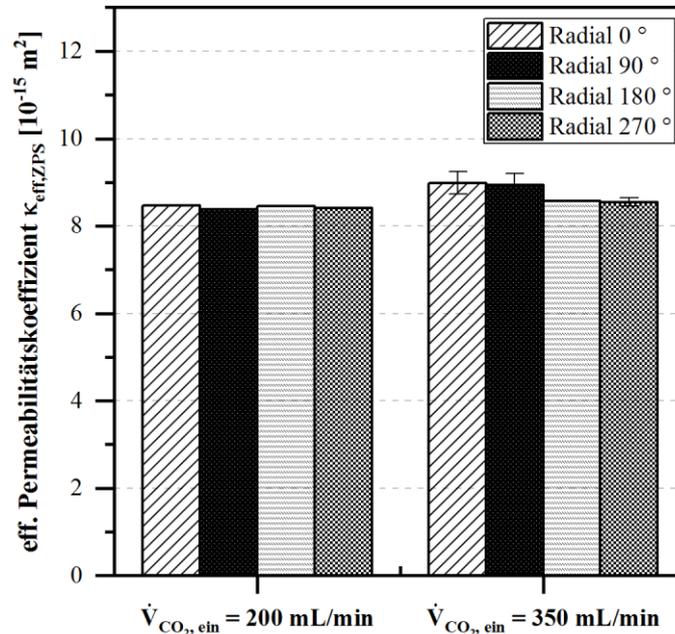
### **Zusammenfassung**

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen lässt sich zusammenfassen, dass der Flüssigkeitsverlust aufgrund der Diffusion bei der offenen Systemvariante A in Verbindung mit dem Sweepgas am größten ausfällt. Der Flüssigkeitsverlust in der offenen Systemvariante B erfolgt hauptsächlich durch die Verdampfung der Flüssigkeit und Sättigung des Permeatstroms (vgl. Ergebnisse Mikrosiebe mit theoretischer Sättigung). Folglich weist die offene Systemvariante B ohne Sweepgas die geringsten Flüssigkeitsverluste auf und sollte bei einem portablen System mit isothermen Betriebsbedingungen bevorzugt eingesetzt werden. Sollten keine isothermen Betriebsbedingungen vorherrschen, ist die offene Systemvariante A mit geringen Volumenströmen an Sweepgas der offenen Systemvariante B und C vorzuziehen.

#### **5.4.4.3 Orientierungsunabhängigkeit**

Die Portabilität eines membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontakts hängt in erster Linie von der orientierungsunabhängigen Arbeitsweise der gas/flüssig-Phasentrennung ab. Diese Arbeitsweise wird bereits ab einer Confinement-Zahl von  $Co \geq 3,3$  bzw. Etövos-Zahl von  $Eö < 0,01$  erreicht. Diese Werte werden bereits in einem Mikrokanal mit einer Höhe von 0,5 mm und einer Breite von 1,7 mm erreicht. Für eine Zweiphasenströmung aus Wasser und Luft ergibt sich bei 20 °C eine Confinement-Zahl von  $Co = 3,5$  und eine Etövos-Zahl von  $Eö = 0,01$ . Unabhängig von diesem Ergebnis wurden, wie in Tabelle 24 gezeigt, unterschiedliche Ausrichtungen des Mikrokontakts bei vollständiger ( $S_p = 1$  oder  $S_p = \text{const.}$ ) und unvollständiger gas/flüssig-Phasentrennung ( $S_p < 1$ ) getestet, um die orientierungsunabhängige Arbeitsweise experimentell zu verifizieren. In Abbildung 70 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe exemplarisch für eine Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran bei einem Feedgasvolumenstrom von 200 NmL/min und 350 NmL/min für den Mikrokontakt MC

1 gezeigt. Der geringere Feedgasvolumenstrom führte gerade noch zu einer vollständigen Abtrennung  $S_p \leq 1$ , während der höhere Feedgasvolumenstrom bereits deutlich zu einer unvollständigen Abtrennung  $S_p \leq 0,6$  führte.



**Abbildung 70:** Vergleich der effektiven Permeabilität für verschiedene Prüfpositionen zur Bestätigung der orientierungsunabhängigen Arbeitsweise des Mikrokontaktors für folgende Versuchsbedingungen:  $\dot{V}_{H_2O, \text{ein}} = 5 \text{ mL/min}$ ,  $\vartheta_{\text{ein}} = 40 \text{ °C}$ ,  $\Delta p_{\text{TM}} = 100 \text{ mbar}$  und  $c_{CH_3OH} = 1 \text{ mol/L}$ .

Die Orientierungen des Mikrokontaktors hatte bei einem Feedgasvolumenstrom von 200 NmL/min nur einen Einfluss auf die Trenneffizienz von weniger als 3 %. Bei einem Feedgasvolumenstrom von 350 NmL/min wurde ein Einfluss auf die Trenneffizienz von weniger als 5 % beobachtet. Basierend auf den oben gezeigten Ergebnissen und den theoretischen Betrachtungen wird von einer orientierungsunabhängigen gas/flüssig-Phasentrennung bei erhöhten Temperaturen ausgegangen.

### 5.4.5 Aktive Trennfläche

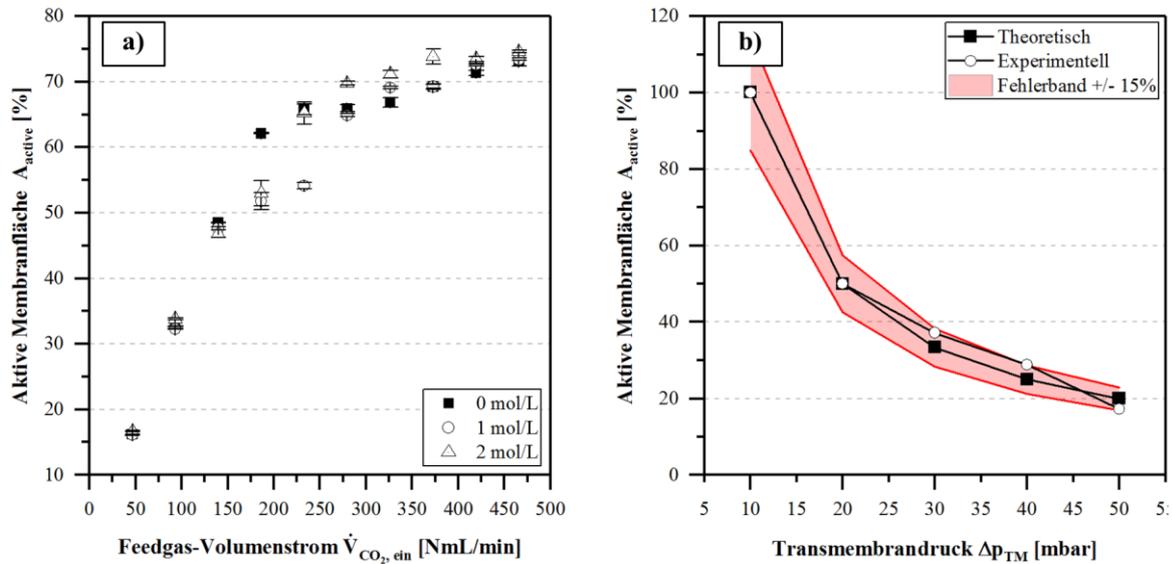
Die gas/flüssig-Phasentrennung findet aufgrund der Zweiphasenströmung nur im gasbedeckten Teil der Membran statt. Dieser Teil der Membran wird als aktive Membranfläche definiert und lässt sich durch den Vergleich der Permeabilitätskoeffizienten unter einphasigen und zweiphasigen Strömungsbedingungen, wie in Kapitel 2.5.1 „Permeabilität und Permeanz“ bereits beschrieben, quantitativ bestimmen. In Tabelle 31 sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Permeabilitätskoeffizienten für

den einphasigen und zweiphasigen Strömungszustand im Mikrokontaktor MC 1 zusammengefasst. Zusätzlich sind in dieser Tabelle das Verhältnis zwischen beiden Permeabilitätskoeffizienten und die aktive Membranfläche angegeben.

**Tabelle 31: Vergleich der effektiven Permeabilitätskoeffizienten für verschiedene Strömungszustände in Verbindung mit der aktiven Membranfläche.**

Membran	Effektiver Permeabilitätskoeffizient $\kappa_{\text{eff}}$ [ $10^{-15} \text{ m}^2$ ]			Aktive Membranfläche $A_i$ [ $\text{mm}^2$ ]
	$\kappa_{\text{eff,EPS}}$ [-]	$\kappa_{\text{eff,ZPS}}$ [-]	$\frac{\kappa_{\text{eff,ZPS}}}{\kappa_{\text{eff,EPS}}}$ [-]	$A_{\text{active}}$ [-]
Aspire <sup>®</sup> QP955	9,3	7,2	0,77	88,7
Aspire <sup>®</sup> QL217	14,0	10,6	0,76	86,7
Supor <sup>®</sup> 200PR	10,3	9,0	0,87	100,0
Versapor <sup>®</sup> 200PR	9,1	7,7	0,85	96,9

Der Permeabilitätskoeffizient im Fall einer zweiphasigen Strömung fällt geringer aus als im einphasigen Fall. Somit ist die aktive Membranfläche im zweiphasigen Strömungsfall kleiner als die maximal zu Verfügung stehende Membranfläche. Für die rechnerische Bestimmung der aktiven Membranfläche wurden die Gaspermeabilitätswerte für eine unvollständige gas/flüssig-Phasentrennung herangezogen. In diesem Zustand ist die aktive Membranfläche für die Gastrennung während der gas/flüssig-Phasentrennung am höchsten, was sich durch Erreichen eines asymptotischen Grenzwertes (exponentieller Kurvenverlauf) belegen lässt. Exemplarisch ist dieses Verhalten für eine Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran in Abbildung 71 a) für drei verschiedene Methanolkonzentrationen ( $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0 - 2 \text{ mol/L}$ ). Prinzipiell lässt sich am Verlauf der Ergebnisse erkennen, dass sich drei Bereiche einstellen. Im ersten Bereich steigt die aktive Membranfläche linear zum Feedgasvolumenstrom, solange eine vollständige gas/flüssig-Phasentrennung ( $S_p = 1$  oder  $S_p = \text{const.}$ ) erfolgt. Nach Erreichen der maximal abtrennbaren Gasmenge ( $S_p < 1$ ) verlässt anstelle einer Einphasenströmung eine Zweiphasenströmung den Mikrokontaktor. Ab diesem Zeitpunkt kommt es im zweiten und dritten Bereich zu einem exponentiellen Verlauf der Ergebnisse. Die Diskontinuität im zweiten Bereich zwischen 200 – 300 NmL/min lässt sich sowohl durch eine unvollständige Abtrennung als auch schwankende Transmembrandrücke begründen (siehe Kapitel 5.4.2). Letzteres lässt sich auf die Veränderungen in der Zweiphasenströmung im zweiten Bereich von Plug/Slug Flow zu Transition Flow und im dritten Bereich von Transition Flow zu Liquid-Ring-Flow zurückführen.



**Abbildung 71: Aktive Membranfläche in Abhängigkeit vom a) Feedgas-Volumenstrom und b) Transmembrandruck für einen membranbasierten Mikrokontaktor in Verbindung mit einer Aspire® QL217-Membran bei folgenden Versuchsbedingungen: Zulauftemperatur  $\vartheta = 20\text{ °C}$  für a) und b),  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 5\text{ mL/min}$  für a) und b), Transmembrandruck  $p_{\text{TM}} = 100\text{ mbar}$  für a) und  $\dot{V}_{\text{Luft,ein}} = 10\text{ NmL/min}$  für a).**

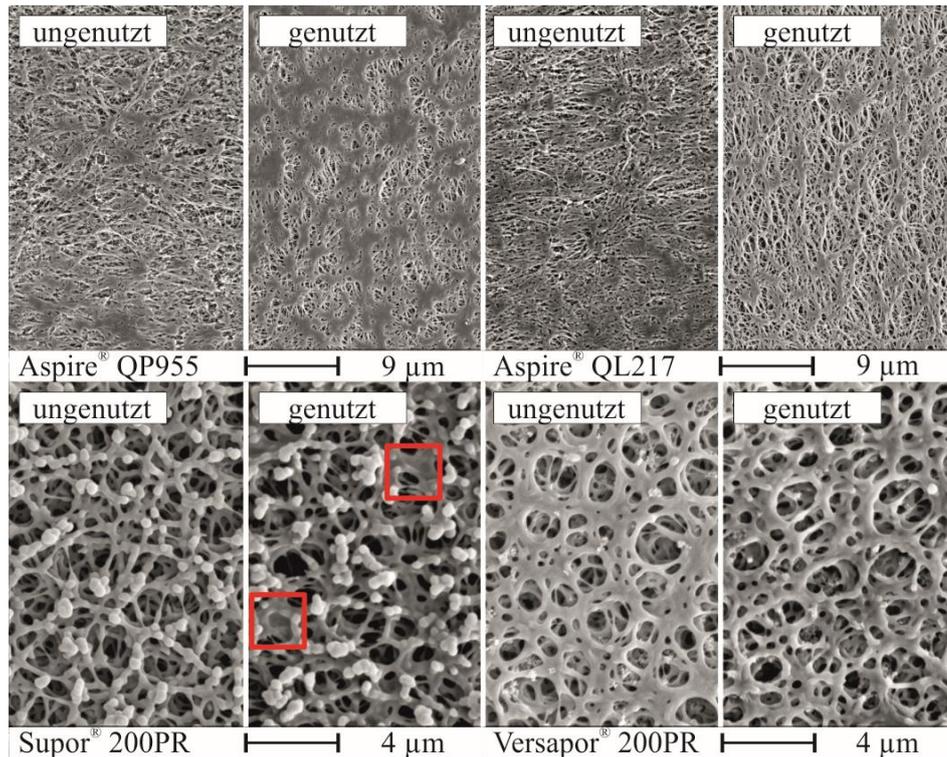
Sobald sich der Liquid-Ring-Flow aufgrund der weiteren Erhöhung des Feedgasvolumenstroms stabilisiert, sinkt die Diskontinuität aufgrund der konstanteren Transmembrandrücke wieder. Die leichte Zunahme im dritten Bereich kann auf eine weitere Erhöhung des Gas-Flüssigkeit-Verhältnisses zurückgeführt werden. Hierdurch nimmt einerseits die Flüssigkeitsschicht der Ringströmung ab und andererseits die Fläche der Kernströmung zu. Gleichzeitig verringert sich die Verweilzeit der Zweiphasenströmung im Mikrokontaktor.

Nachdem die aktive Membranfläche bei einem konstanten Transmembrandruck im Fokus stand, erfolgte eine detaillierte Ermittlung der aktiven Membranfläche bei einem konstanten Feedgasvolumenstrom. Für die Auslegung wurde sich dabei nur auf den Bereich der vollständigen Abtrennung konzentriert und der Transmembrandruck von 10 mbar auf 50 mbar in 10 mbar-Schritten erhöht. Hierdurch sollte insbesondere die Gültigkeit des Darcy'schen Gesetzes ( $A \sim 1/\Delta p_{\text{TM}}$ ) belegt werden. Für die Versuchsdurchführung kam Mikrokontaktor MC 2 in Verbindung mit der Hochgeschwindigkeitskamera zum Einsatz. Die Ergebnisse der experimentellen Auswertung inklusive der theoretisch erwarteten Werte sind in Abbildung 71 b) gezeigt. Die gezeigten Ergebnisse sind als Mittelwert der aktiven Membranfläche bzw. Membranflächenanteil für Flüssigkeitsvolumenströme von 1 ml/min, 2,5 ml/min und

5 mL/min angegeben. Als Feedgasvolumenstrom wurde die maximal abtrennbare Gasmenge (siehe Abbildung 65) bei einem Transmembrandruck von 10 mbar eingestellt. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass das Gesetz von Darcy für eine erste Abschätzung der benötigten Abtrennfläche genutzt werden kann. Dennoch sollten die Einflüsse der Zweiphasenströmung auf die aktive Trennfläche berücksichtigt werden. Daher lässt sich schlussfolgern, dass ein Sicherheitsfaktor zur Ermittlung der erforderlichen Membranfläche für die gas/flüssig-Phasentrennung aufgrund von Druckverlust-, Verweilzeit- und Bedeckungseinflüssen berücksichtigt werden muss. Dieser sollte im statischen Fall zwischen 1 und 3 liegen. Im dynamischen Fall sollte der Sicherheitsfaktor deutlich höher ausfallen, um diracartige Gasstöße aus der  $\mu$ DMFC abzufangen.

#### **5.4.6 Beständigkeit**

Die Versuche zur Überprüfung der thermischen und chemischen Membranbeständigkeit zeigen, wie in Abbildung 72 illustriert, dass bei der Aspire<sup>®</sup> QP955 und Aspire<sup>®</sup> QL217-Membran keine signifikanten Änderungen an der Membranoberfläche beobachtet werden konnten. Die PTFE-basierten Membranen zeigen die zu erwartenden Beständigkeitseigenschaften. Die Supor<sup>®</sup> 200PR-Membran zeigt hingegen einen irreversiblen Verschluss der Poren (rote Quadrate in Abbildung 72). Hervorgerufen wird dieser Effekt vermutlich durch thermische und/oder chemische Bindungen des Membranmaterials. Weiterhin lässt sich visuell bei der Versapor<sup>®</sup> 200PR-Membran eine Erhöhung der Oberflächenporosität beobachten. Ursächlich hierfür ist ein Hydrolyseprozess, bei dem sich das Acrylcopolymer auflöst. Ähnliche Ergebnisse konnten für alle Membrantypen bei Stand-Alone-Versuchen beobachtet werden, wobei sich bei den Aspire<sup>®</sup> Membranen ein leichtes Aufrauen der Faserstruktur zeigte.



**Abbildung 72: Aufnahmen der Trennschichtoberfläche (Membranseite) mittels REM vor und nach der Verwendung der Trennschicht im Mikrokontaktor zur Untersuchung der Temperatur- und Methanolbeständigkeit.**

Alle festgestellten Veränderungen in der Oberflächenstruktur wirkten sich im Rahmen der Kurzzeitversuche zur Bestimmung der Trenneffizienz nur marginal auf die Trenneffizienz aus. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Membranoberfläche durch das Wasser-Methanol-Gemisch bei der Vesapor® 200PR abgebaut wird. Für das beobachtete Oberflächenverhalten bei der Supor® 200PR sind weiterführende Untersuchungen erforderlich.

## 5.5 Zusammenfassung

Die Stofftransporteigenschaften (Konvektion und Diffusion) wurden sowohl für die polymerbasierten Membranen als auch für die metallischen Mikrosiebe im einphasigen (Gas oder Flüssigkeit) und im zweiphasigen (Gas + Flüssigkeit) Fall experimentell untersucht und charakterisiert. Der Stofftransport durch die Konvektion, im Weiteren beschrieben durch den effektiven Permeabilitätskoeffizienten, lag bei beiden Trennschichten im identischen Wertebereich. Nur die polymerbasierten Membranen erzielten ein besseres Ergebnis aufgrund der signifikant höheren Porosität im Vergleich zu den metallischen Mikrosieben. Beim Stofftransport durch die Diffusion

wurden bei den polymerbasierten Membranen zudem weitere Effekte beobachtet, die die gas/flüssig-Phasentrennung beeinflussen können. Zu diesen Effekten zählt in Abhängigkeit der eingesetzten Mikrokontaktor-Systemvariante eine nicht zu vernachlässigende Gegendiffusion beim Einsatz eines Sweepgases oder bei Kontakt mit der Atmosphäre. Der Einsatz vom Sweepgas und der Atmosphärenkontakt führen in Abhängigkeit von den Eingangsvolumenströmen zu einem verstärkten Flüssigkeitsverlust. Bei einer unvollständigen gas/flüssig-Phasentrennung gelangt sogar Sweepgas durch die Gegendiffusion (Diffusion entgegengesetzt der Konvektionsrichtung) in den Feed-/Retentatkanal und somit in den Anodenkreislauf. Dabei zeigten die experimentellen Ergebnisse insbesondere, dass der Sweepgasverlust eine starke Abhängigkeit vom Transmembrandruck aufweist. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass der Stofftransport bei einem Transmembrandruck  $p_{TM}$  von 100 mbar (experimentell ermittelt) ohne Verwendung eines Sweepgases primär über die Konvektion erfolgt. Der Anteil der Diffusion lag dabei bei allen Versuchen unter 10 %. Weiterhin wurde der sich einstellende Druckverlust (ein- und zweiphasig) in Abhängigkeit des Volumenstroms bestimmt. Bei einer einphasigen Strömung stellte sich für eine reine Flüssigkeit eine lineare Abhängigkeit vom Volumenstrom ein, während beim reinen Gas bedingt durch die höheren Gasgeschwindigkeiten und die Umlenkungen ein exponentieller Einfluss beobachtet werden konnte. Die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Druckverluste bei einer Zweiphasenströmung stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Choi et al. [42] überein, die eine ideale Grundlage zur Kategorisierung der auftretenden Strömungsregime in den verwendeten Mikrokontakoren liefern.

Anschließend wurden die geeignetsten Trennschichten (Membran: Aspire® QL217, Mikrosieb: T614-11) hinsichtlich ihrer Trenneffizienz in einer neu entwickelten modularen Messzelle untersucht, um einen besseren Einblick in den Trennprozess zu erhalten. Vorwiegend wurden unterschiedliche Volumenströme der Gas- und Flüssigphase in- und außerhalb des Arbeitsbereich der  $\mu$ DMFC getestet. Für alle ermittelten und verwendeten Trennschichten konnte in allen Untersuchungsfällen eine vollständige und orientierungsunabhängige gas/flüssig-Phasentrennung erreicht werden. Mit einer Fläche von 28 mm<sup>2</sup> war die Aspire® QL217-Membran in einem 1-Kanal Mikrokontaktor in der Lage, in Verbindung mit einer  $\mu$ DMFC (Modulare Messzelle +  $\mu$ DMFC mit 5 Zellen) unter  $\mu$ DMFC-Arbeitsbedingungen bei einem Transmembrandruck von 100 mbar eine vollständige Abtrennung zu erreichen. Die

sich einstellenden Flüssigkeitsverluste stimmen mit den theoretischen Ergebnissen und den Beobachtungen bei den Stofftransportuntersuchungen überein, sodass hier eine offene Mikrokontaktor-Systemvariante B ohne Einsatz eines Sweepgases für den Einsatz in einer  $\mu$ DMFC empfohlen wird.

Intensivere Untersuchungen der gas/flüssig-Phasentrennung zeigten zudem, dass bei den polymerbasierten Membranen der zunehmende Druck den Permeatfluss erhöht. Bei den Mikrosieben hingegen wurde die Bildung eines Flüssigkeitsfilms beobachtet, der den Permeatfluss durch das Blockieren der Poren reduziert. Während bei den Membranen die Rauigkeit der Membran in Verbindung mit der hohen Porosität für die Permeatflusssteigerung verantwortlich ist, führen die geringe Porosität und die glatten Oberflächen der Mikrosiebe zu einer Permeatflussminderung. Sowohl bei der Erhöhung des Gasvolumenstroms als auch bei der Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms konnten diese Beobachtungen gemacht werden. Eine zusätzliche Untersuchung hinsichtlich der „aktiven Trennfläche“ zeigte zudem, dass die Trennfläche nicht vollständig für die gas/flüssig-Phasentrennung zur Verfügung steht. Ein Teil der Trennschicht wird dauerhaft durch einen Flüssigkeitsanteil bedeckt. Dieser Anteil führt in Abhängigkeit der Trennschicht zu den zuvor beschriebenen Beobachtungen. Folglich muss die Bedeckung der Trennschicht, der Druckeinfluss und der Flüssigkeitsverlust bei der Auslegung eines Mikrokontaktors berücksichtigt werden.

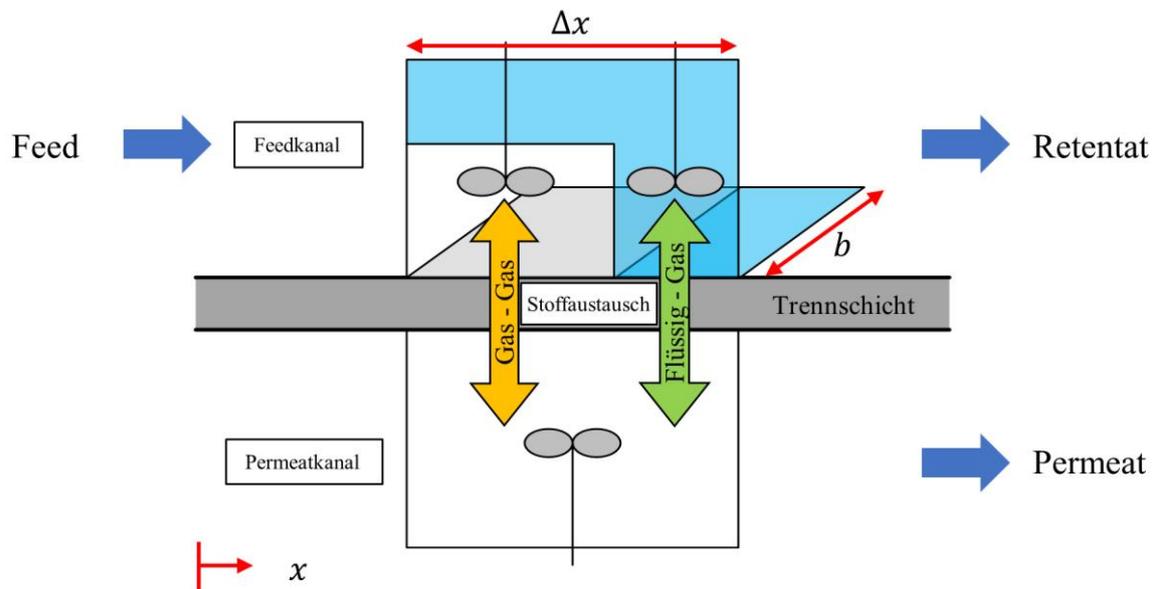
Demzufolge sind die endgültige Betriebsweise des Mikrokontaktors (Temperatur, Transmembrandruck, Systemvariante etc.) und die Systemvorgaben für die richtige Wahl der Trennschicht für einen aktiv betriebenen Mikrokontaktor entscheidend.

## 6 Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung

Die Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung in den Mikrokontakoren soll einerseits die Interpretation der experimentellen Beobachtungen unterstützen und andererseits eine Basis für die quantitative Beschreibung des Gesamtsystems liefern. Hierzu müssen der Druckverlust im Mikrokontaktor, der Bedeckungsgrad auf der Trennschicht und die Stofftransportmechanismen (Konvektion und Diffusion) berücksichtigt werden. Das hier entwickelte Modell für die offene Mikrokontaktor-Systemvariante B (ohne Sweepgas) soll zukünftig auch als Auslegungsgrundlage für portable und kompakte Mikrokontaktoren für die gas/flüssig-Phasentrennung in einer portablen  $\mu$ DMFC dienen.

### 6.1 Modellbildung

Der Mikrokontaktor wird mit einem 1D-Zellenmodell beschrieben, dem eine bestimmte Zahl von Zellen mit ideal durchmischtem Volumen der vorhandenen Phasen in Strömungsrichtung hintereinandergeschaltet sind. Eine Zelle ist in Abbildung 73 schematisch für den Separationsbereich dargestellt.



**Abbildung 73:** Ausschnitt einer einzelnen Zelle des Zellenmodells für die Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung inklusive der Stofftransportwege/-mechanismen an der Trennschicht.

Der primäre Stoffaustausch über die Trennschicht findet in jeder Zelle zwischen dem Feed- und Permeatkanal statt. Dabei ist die Trennschicht, wie im 1D-Zellenmodell dargestellt, zum Teil mit Gas und zum Teil mit Flüssigkeit bedeckt. Im gas- und flüssigkeitsbedeckten Teil der Trennschicht wird für die Berechnung der gas/flüssig-Phasentrennung, wie bereits eingangs erwähnt, die Bedeckung der Trennschicht mit Flüssigkeit, der Stofftransport durch die Trennschicht und der Druckverlust in jeder Zelle mathematisch formuliert, verknüpft und im Rahmen eines iterativen Berechnungsprozesses ermittelt. Für den iterativen Berechnungsprozess werden die Eingangsvolumenströme der Gas- und Flüssigphase vorgegeben. Die physikalischen Kenngrößen wie z.B. Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung stammen aus einschlägigen Tabellenwerken wie dem VDI Wärmeatlas [81]. Zusätzlich werden bereits getroffene Annahmen aus Kapitel 2.4 für das hier entwickelte Modell übernommen:

- Die gas/flüssig-Phasentrennung findet nur im gasbedeckten Teil der Trennschicht im Mikrokontaktor statt, d. h. keine Separation im Ein- und Auslaufbereich (Gas-zu-Flüssigkeit-Verhältnis konstant)
- Die Gas- und die Flüssigphase sind ideal durchmischt, d. h. die Stofftransportwiderstände zwischen den Phasen werden nicht berücksichtigt
- Die Gas- und Flüssigphase im Feedkanal stehen im Gleichgewicht, d. h. es findet ein äquimolarer Stoffaustausch zwischen diesen Phasen statt

Zusätzlich wird ein Zielwert für den Ausgangsdruck im Feed-/Retentatkanal festgelegt. Dieser Zielwert entspricht dem Pufferspeicherdruck im aktiv geregelten Pufferspeicher (siehe Kapitel 5.2 „Versuchsanlage zur Systemcharakterisierung“). Durch die iterative Berechnung des Druckverlusts im Mikrokontaktor unter Berücksichtigung des Bedeckungsgrads und des Stofftransports wird durch das Modell ausgehend von einem veränderbaren Eingangsdruck ein berechneter Ausgangsdruck ermittelt. Durch die Veränderung des Eingangsdruck wird abschließend der berechnete Ausgangsdruck so lange nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, bis das Abbruchkriterium (Fehlerquadratsumme zwischen vorgegebenem und errechnetem Ausgangsdruck  $< 1 \cdot 10^{-6}$ ) erreicht wird.

In den nachfolgenden Abschnitten soll auf die Modellierung des Druckverlusts, des Bedeckungsgrads und der Stoffströme im Detail eingegangen werden. Als Bezugssystem für die Modellierung wurde der Mikrokontaktor MC 5, ausgestattet mit einem

Mikrosieb als Trennschicht, gewählt. Durch leichte Modellabwandlung lassen sich mit dem entwickelten Modell ebenfalls membranbasierte Mikrokontaktoren abbilden und simulieren.

### 6.1.1 Modellierung des Druckverlusts

Die Trenneffizienz in einem membran- bzw. mikrosiebbasierten Mikrokontaktor ist in erster Näherung direkt proportional zum Transmembrandruck. Der Transmembrandruck wiederum ist vom Druckverlust im Mikrokanal abhängig. Für die gas/flüssig-Phasentrennung ist somit entscheidend, wie sich der Druckverlust entlang des Kanals entwickelt. Dabei wirkt sich der Betriebspunkt, die Kanallänge und die Zweiphasenströmung im Mikrokontaktor auf den Druckverlust aus. Folglich darf der Druckverlust und dessen Verlauf im Mikrokanal nicht vernachlässigt werden. Für die Druckverlustmodellierung wurden die sich einstellenden Druckverluste im Mikrokontaktor, wie in Gleichung (98) gezeigt, in drei Bereiche (Einlauf, Separation und Auslauf) eingeteilt.

$$\Delta p = \Delta p_{\text{Einlauf}} + \Delta p_{\text{Separation}} + \Delta p_{\text{Auslauf}} \quad (98)$$

Im Einlaufbereich wird der Druckverlust nur durch eine Zweiphasenströmung mit konstanter Zusammensetzung und ohne Abtrennung verursacht. Darauf folgt der Separationsbereich, in dem sich die Zusammensetzung der Zweiphasenströmung und somit der Druckverlust über die Kanallänge ändert. In diesem Bereich erfolgen die Berechnung des Druckverlustes und sein Verlauf über die Kanallänge mit dem Zellenmodell. Der letzte Bereich umfasst den Druckverlust im Auslauf des Mikrokontaktors, der den Transmembrandruck erhöht und die gas/flüssig-Phasentrennung hierdurch weiter begünstigt. Wie im Einlaufbereich wird beim Auslaufbereich eine Zweiphasen- bzw. Einphasenströmung (Abhängig von der Trenneffizienz) mit konstanter Zusammensetzung angenommen.

Für die Druckverlustmodellierung einer Zweiphasenströmung wird das Modell von Lockhart und Martinelli [45] verwendet. Nach diesem Modell gilt für die Erhöhung des Druckverlusts durch den Einfluss der Zweiphasenströmung im Vergleich zur Einphasenströmung die Gleichung (99).

$$\Phi_1^2 = \frac{\Delta p_{g+l}}{\Delta p_l} \quad (99)$$

mit

$$\Phi_1^2 = \left(1 + \frac{C}{X} + \frac{1}{X^2}\right) \quad (100)$$

und

$$X = \sqrt{\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right) \left(\frac{1-w}{w}\right)^2} \quad (101)$$

wobei  $X$  für den Martinelli-Parameter,  $C$  für den Chisholm-Parameter und  $w$  für den Massenanteil des Gases einer laminaren Zweiphasenströmung bestehend aus Gas und Flüssigkeit steht. Für den Chisholm-Parameter  $C$  wurden die Berechnungen von Choi et al. [42,125] für einen rechteckigen Kanalquerschnitt adaptiert und angewendet. Eine Zusammenfassung der Berechnungsformel für die Chisholm-Parameter ist in Tabelle 32 zu finden.

**Tabelle 32: Strömungsabhängige Chisholm-Parameter-Korrelationen nach Choi et al. [42].**

Strömungsform	Korrelation	
Blasenströmung	$C = C_M \cdot (0,0012G + 1,473)$	(102)
Übergangsströmung	$C = C_M \cdot (0,0008G + 0,95)$	(103)
Ringströmung	$C = C_M \cdot ((0,0016 \cdot a + 0,0003) + (0,658 \cdot a + 0,13))$	(104)
mit	$C_M = 21 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-1.612}{N}\right)\right)$	(105)
wobei für $N$ gilt	$N = \sqrt{\left(\frac{\frac{\sigma_l}{\rho_l - \rho_g}}{g}\right)} \cdot \frac{1}{d_h}$	(106)

Hierbei gilt es zu beachten, dass der Chisholm-Parameter  $C$  vom Strömungszustand der Zweiphasenströmung (siehe Kapitel 2.2 „Zweiphasenströmung“) und den Strömungsbedingungen abhängig ist. Um den Einfluss der verschiedenen Strömungszu-

stände auf den Druckverlust im Modell abzubilden, wird der Umschlagspunkt zwischen den Strömungs- und Betriebszuständen herangezogen. Die entscheidende Größe für den Abfangmechanismus im Modell ist ein kritischer Abtrenngrad  $\eta_{S,krit}$ . Der Abfangpunkt richtet sich dabei nach dem rapiden Abfall des Abtrenngrads, der eintritt, sobald die maximale Abtrennmenge erreicht wird. Ab diesem Zeitpunkt wird im Modell ein anderer Strömungszustand im Mikrokontaktoren angenommen und ein anderer Druckverlust berechnet. Dieses Umschaltkriterium im Modell ist, wie die Ergebnisse der Abtrenngradversuche und Druckverlustversuche im vorherigen Kapitel zeigen, aufgrund der simultanen Veränderung des Transmembrandrucks nach Erreichen der maximalen Abtrennmenge plausibel und somit für dieses Modell gültig. Somit ergibt sich für die Druckverlustmodellierung entlang des Mikrokanals im Separationsbereich die Gleichung (107).

$$\frac{dp}{dx} = -K_T(\text{Zweiphasenstömung}) \cdot \Delta p_{\text{einphasig}}(\text{Geometrie}) \cdot b \quad (107)$$

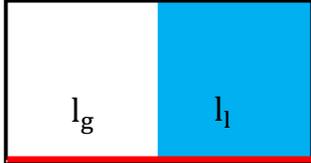
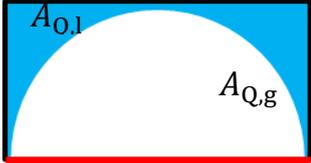
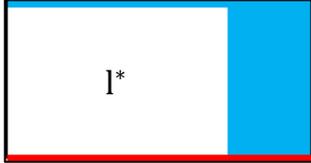
Als Korrekturterm für  $K_T(\text{Zweiphasenstömung})$  wird  $\Phi_1^2$  verwendet. Die Kanalbreite ist durch  $b$  definiert.

### 6.1.2 Modellierung des Bedeckungsgrads

Der Bedeckungsgrad der Membran bzw. des Mikrosiebs ist für die Modellierung der Abtrennmenge und des Abtrenngrads elementar, da er ein Maß für die real zur Verfügung stehende Trennfläche für die gas/flüssig-Phasentrennung darstellt. Bereits aus den experimentellen Ergebnissen wurde ersichtlich, dass ein Teil der Trennfläche durch die Flüssigkeit blockiert wird und nicht mehr für die Gasabtrennung zur Verfügung steht. Der Anteil der blockierten Fläche wird grundsätzlich durch das Strömungsregime der Zweiphasenströmung im Mikrokanal bestimmt. Dabei spielen das Gas-zu-Flüssigkeits-Verhältnis, die Strömungsgeschwindigkeit und die Benetzungseigenschaften der Kanalwände inklusive der Trennschicht eine wesentliche Rolle. Für den inhomogenen Benetzungsfall (Kanalwände hydrophil – Trennschicht hydrophob), wie er im Mikrokontaktoren auftritt, existieren in der Literatur nur wenige Ergebnisse. Dies gilt insbesondere für die Bestimmung der Blasenlängen (Gas) im Mikrokanal. Gleichzeitig wurde anhand der Literatur klar, dass die Benetzung einen erheblichen Einfluss auf die Bedeckung hat [126–131].

Hier wurde ein empirischer Ansatz für die Modellierung der Blasenlängen gewählt. Als Basis dient ein homogenes Zweiphasenströmungsmodell, das ohne Berücksichtigung der Benetzungseigenschaften der Kanalwände und Trennschichten auskommt. Hierfür wird die Blase mittels einfacher geometrischer Strukturen approximiert. Die benötigten geometrischen Annahmen für die Modellierung sind in Tabelle 33 illustriert. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt anhand der aufeinander aufbauenden Modellannahmen im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

**Tabelle 33: Modellvariantenvergleich für die Ermittlung des Bedeckungsgrad  $\theta_i$ .**

Modell	Draufsicht Membran	Querschnitt durch Blase	Seitenansicht Blase
I			
II			
III			

Generell besteht die Zweiphasenströmung idealerweise aus einer gleichmäßigen Abfolge von Blasen, die durch die Flüssigkeit voneinander getrennt sind (Plug/Slug Flow). Im Modell I wird vereinfachend angenommen, dass die Blase den kompletten Querschnitt des Mikrokanals einnimmt. Die Gas- und Flüssigphase breitet sich ohne Schlupf mit einer mittleren Geschwindigkeit aus. Für diesen Fall ergibt sich der Bedeckungsgrad  $\theta_i$  aus dem Verhältnis zwischen Gas- zu Flüssigkeitsstrom über der Trennfläche im Feed/Retentatkanal.

$$\theta_{\text{MI}} = \frac{l_{\text{l,MI}}}{l_{\text{l}} + l_{\text{g}}} = \frac{\dot{V}_{\text{l,MI}}}{\dot{V}_{\text{l}} + \dot{V}_{\text{g}}} \quad (108)$$

Bedingt durch die hydrophilen Benetzungseigenschaften der Kanalwände im Mikrokanal kommt es jedoch zur Bildung eines Flüssigkeitsfilms, der insbesondere in den

Ecken auftritt. Hierdurch kommt es zum sogenannten Cornerflow, bei dem die Flüssigkeit die Querschnittsfläche der Blase minimiert. Dieses Verhalten wirkt sich auf die Bedeckung und somit auf die Separation aus. Während sich die Flüssigkeit im hydrophilen Kanalteil oberhalb der Blase konzentriert, längt sich die Blase im Mikrokanal und reduziert den Bedeckungsgrad. In Tabelle 33 ist dieser Sachverhalt grafisch für Modell II illustriert. Für die Modellierung in diesem erweiterten Modell werden ein anteiliger Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}_1^*$  und die maximale Gasblasenlänge  $l^*$  unter Berücksichtigung der Blasenenden eingeführt.

$$\dot{V}_1^* = A_{Q,l} \cdot \frac{l^*}{t} = \frac{A_{Q,l}}{A_{Q,g}} \cdot \dot{V}_g \quad (109)$$

Wie in Gleichung (110) gezeigt, ist  $\dot{V}_1^*$  bzw.  $l^*$  in erster Linie von der Querschnittsfläche der Gasblase abhängig und trägt nicht zur Bedeckung der Trennschicht bei. Aufgrund dessen verringert sich der Bedeckungsgrad auf der hydrophoben Trennschicht im direkten Vergleich zu Modell I. In Verbindung mit dem Zusammenhang  $l_{l,II} = l_{ges} - l^*$  bzw.  $\dot{V}_{l,II} = \dot{V}_1 - \dot{V}_1^*$  und weiteren Umformungen ergibt sich für die Ermittlung des Bedeckungsgrads in Modell II die Gleichung (110).

$$\theta_{MII} = \frac{l_{l,II}}{l_1 + l_g} = \frac{\dot{V}_{l,II}}{\dot{V}_1 + \dot{V}_g} = \frac{\dot{V}_1 - \frac{A_{Q,l}}{A_{Q,g}} \cdot \dot{V}_g}{\dot{V}_1 + \dot{V}_g} \quad (110)$$

Im Rahmen einer Modellvereinfachung wurden in diesem Modell die Kalotten (Kappen der Gasblase), die eine Vergrößerung des Bedeckungsgrads nach sich ziehen, vernachlässigt. Eine Berücksichtigung der Kalotten erfolgt im Bedarfsfall durch eine additive Erweiterung des Zusammenhangs  $l_{l,II} = l_{ges} - l^*$  bzw.  $\dot{V}_{l,II} = \dot{V}_1 - \dot{V}_1^*$  oder durch die Korrektur der Querschnittsfläche. Für die Berechnung der Querschnittsfläche  $A_{Q,g}$  in einem rechteckigen Mikrokanal liefern Musterd et al. [132] für eine nicht benetzende Gasblase folgenden mathematischen Zusammenhang:

$$A_{Q,g} = h \cdot b - \frac{(4 - \pi)}{\left(\frac{2}{b} + \frac{2}{h}\right)^2} \quad (111)$$

Durch diese Gleichung lässt sich der hydrophile Benetzungsfall, bei dem sich die Flüssigkeit bevorzugt im oberen Teil des Mikrokanals bzw. oberhalb der Gasblase

aufhält, abbilden. Zudem wurde in den zuvor gezeigten Modellvarianten I und II angenommen, dass die Trennfläche über die vollständige Kanalbreite mit Gas bedeckt bzw. frei von Flüssigkeit ist. Diese Annahmen basieren auf den Schlussfolgerungen von David et al. [22] und Cho et al. [43] und sind gültig für geringe Flüssigkeitsanteile und hohe Gasgeschwindigkeiten im Feed-/Retentatkanal.

Dennoch kann eine Benetzung der hydrophoben Trennschicht, wie die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 5.4.3 vermuten lassen, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Entsprechend wird Modell II mit einem zusätzlichen Term zu Modell III erweitert.

$$\theta_{\text{MIII}} = \frac{\dot{V}_l + \left( f_B (\text{Strömungszustand}) - \frac{A_{Q,l}}{A_{Q,g}} \right) \cdot \dot{V}_g}{\dot{V}_l + \dot{V}_g} \quad (112)$$

Alle bis dato für die Modellierung getroffenen Annahmen sind in erster Linie nur für idealisierte Kolbenströmungen (Plug/Slug Flow) gültig. Verändert sich die Strömung durch die Erhöhung der Gas- und/oder Flüssigkeitsanteile vom Plug/Slug Flow zu einem Liquid-Ring-Flow, ist bereits die Annahme, dass Gas- und Flüssigphase die gleiche Geschwindigkeit haben, nicht mehr gültig. Stattdessen unterscheiden sich ab dem Transition Flow Regime die Geschwindigkeiten zwischen der Gas- und Flüssigphase erheblich voneinander, aufgrund des zunehmenden Gasanteils. Es kommt zu einem Schlupf zwischen den Phasen, der in Verbindung mit dem auftretenden Strömungszustand zu einem höheren Bedeckungsgrad der Membran mit der Flüssigkeit führt. Im Falle des Liquid-Ring-Flows ist die Geschwindigkeit der gasförmigen Kernströmung beispielsweise deutlich schneller als die Geschwindigkeit der flüssigen Ringströmung. In Verbindung mit der Inkompressibilität der Flüssigkeit wird die Flüssigkeit in den Randbereich verdrängt und verteilt sich flächig.

Daher wurde für den Schlupf z. B. ein Modell entwickelt, u. a. von Zivi et al. [133]. Diese Modelle bieten unglücklicherweise jedoch keine Möglichkeit, auf Basis des gemittelten Flüssigkeitsanteils im Kanal einen Rückschluss auf den Bedeckungsgrad einer hydrophoben Trennschicht in einem inhomogen benetzbaren Kanalquerschnitt zu ziehen. Für den inhomogenen Benetzungsfall wird daher angenommen, dass sich der größte Flüssigkeitsanteil im hydrophilen Teil des Kanalquerschnitts aufhält. Zudem ist die Zusammensetzung der Strömung im Falle einer Strömungsänderung nicht

direkt ermittelbar. Daher wurde für die Modellierung des Bedeckungsgrads ein empirischer Ansatz (Implementierung einer Korrekturfunktion) gewählt.

$$f_K(\text{Strömungszustand}) = f_B - \frac{A_{Q,l}}{A_{Q,g}} \quad (113)$$

Durch die Substitution von  $(f_B - A_{Q,l}/A_{Q,g})$  mit  $f_K(\text{Strömungszustand})$  als Korrekturfaktor vereinfacht sich die Gleichung (112) für die Ermittlung des Bedeckungsgrads zu Gleichung (114).

$$\theta_{\text{MIII}} = \frac{\dot{V}_l + f_K(\text{Strömungszustand}) \cdot \dot{V}_g}{\dot{V}_l + \dot{V}_g} \quad (114)$$

Im Rahmen der Modellierung kann für den Korrekturfaktor  $f_K$  vereinfacht eine Proportionalität zum Flüssigkeitsvolumenstrom aufgrund des linearen und exponentiellen Verlaufs der „aktiven Trennfläche“ (vgl. Kapitel 5.3.5 Abbildung 71) durch Veränderung des Gas-zu-Flüssigkeit-Verhältnisses angenommen werden.

$$f_K \sim \dot{V}_l \quad (115)$$

### 6.1.3 Modellierung des Stofftransports

Für die Modellierung des Stoffaustauschs zwischen dem Feed- und Permeatkanal über die Trennschicht muss zwischen zwei Stofftransportarten unterschieden werden: Konvektion und Diffusion. Die Modellierung der Stofftransportarten wird in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert.

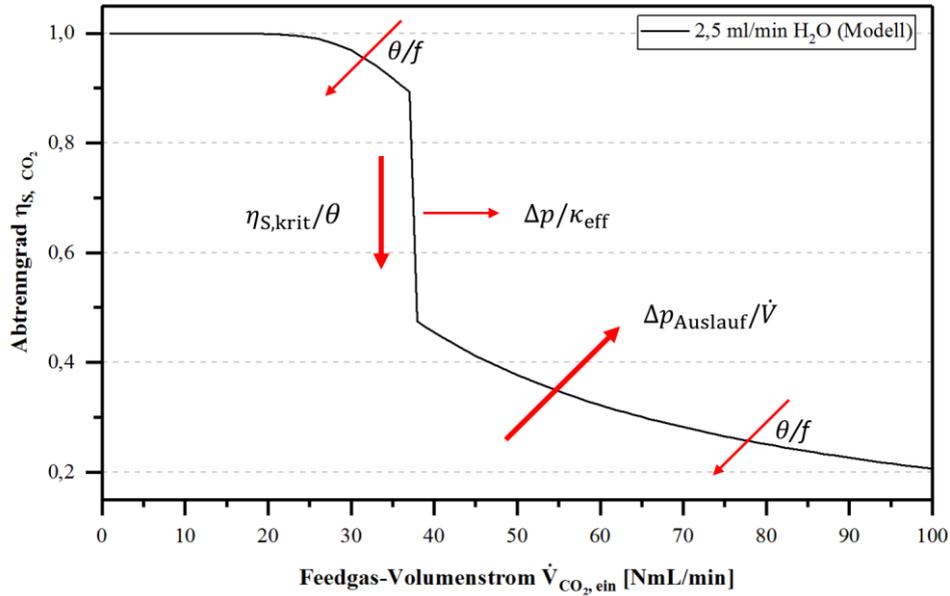
#### 6.1.3.1 Konvektion

Der konvektive Stofftransport je Zelle wird unter Berücksichtigung aller bisherigen Annahmen mittels der Gleichung (116) bestimmt. Diese Gleichung beruht auf dem Darcy-Gesetz (vgl. Gleichung (49)) und wurde mit dem Bedeckungsgrad  $\theta(\dot{V}_g)$  durch die Implementierung von  $A_{\text{active}} = (1 - \theta(\dot{V}_g)) \cdot b \cdot \Delta x$  erweitert. Solange angenommen werden kann, dass der Transmembrandruck  $p_{TM}(x) = p(x) - p_{\text{sweep}}$  nur vom Ort  $x$  abhängig ist, lässt sich der konvektiv abgetrennte Gasvolumenstrom problemlos mit der Gleichung (116) berechnen.

$$\Delta\dot{V}_g = -\frac{\kappa(p_{TM}) \cdot b \cdot (p(x, T, \dot{V}_g) - p_{Sweep})}{\eta \cdot l} \cdot (1 - \theta(\dot{V}_g)) \cdot \Delta x \quad (116)$$

Sobald der Transmembrandruck  $p_{TM}(x, T, \dot{V}_g) = p(x, T, \dot{V}_g) - p_{Sweep}$  zusätzlich vom Strömungszustand bzw. Gasvolumenstrom  $\dot{V}_g$  abhängt, ist die Gleichung (116) nicht mehr explizit lösbar. Nur durch eine iterative Berechnungsroutine in Matlab lässt sich Gleichung (116) für jede Zelle numerisch lösen. In jeder Zelle wird hierfür als Randbedingung angenommen, dass der Druck am Ausgang des Sweepgas-/Permeatkanals dem Umgebungsdruck entspricht. Somit ist der relative Druck im Sweepgas-/Permeatkanal gleich null. Ausgehend von einem anpassbaren Startwert für den Eingangsdruck im Feed-/Permatkanal wurde der Druckverlust und somit dem lokale Transmembrandruck in jeder Zelle im Separationsbereich unter Berücksichtigung des Bedeckungsgrad und des Stofftransports iterativ, wie eingangs im Kapitel 6.1 „Modellbildung“ beschrieben, berechnet. Die Summierung der abgetrennten Gasmenge über alle Zellen hinweg ergibt abschließend die Gesamtmenge an abgetrenntem Gas, mit der sich anschließend der modellierte Abtrenngrad ergibt.

In Abbildung 74 ist ein schematischer Verlauf des modellierten Abtrenngrads gezeigt. Ein entscheidender Faktor bei der Berechnung war der Transmembrandruck am Ende der Separationstrecke im Zellenmodell, der sich durch die Modellierung des Druckverlusts in der Auslaufstrecke ergibt (siehe Kapitel 6.1.1.). Auch der Permeabilitätskoeffizient  $\kappa$  bzw. die Permeanz der Trennschicht, die entweder experimentell bestimmt oder nach Kapitel 2.5.1 berechnet werden kann, spielt eine wesentliche Rolle bei der Bestimmung des Abtrenngrads.



**Abbildung 74:** Einfluss der Modellparameter (Bedeckungsgrad  $\theta$ , Strömungszustand  $f_K$  (Strömungszustand), kritischer Abtrenngrad  $\eta_{S,krit}$ , Druckverlust  $\Delta p$ , effektiver Permeabilitätskoeffizient  $\kappa_{eff}$  und Volumenstrom  $\dot{V}$ ) auf den Verlauf des Abtrenngrads, beispielhaft gezeigt für einen Volumenstrom von 2,5 ml/min.

Durch den Bedeckungsgrad können die Verläufe des Abtrenngrads vor und nach dem Umschlagspunkt zusätzlich beeinflusst werden. Der Grad der Beeinflussung richtet sich dabei nach dem Strömungszustand. Der Umschlagspunkt zwischen den Betriebs- bzw. Strömungszuständen wird durch den kritischen Abtrenngrad  $\eta_{S,krit}$  bestimmt. Zusammenfassend lässt sich anhand der Abbildung 74 erkennen, dass der Druckverlust im Auslauf, die Permeabilität/Permeanz der Trennschicht, der Bedeckungsgrad (abhängig vom Strömungszustand) und der kritische Abtrenngrad die größten Einflussparameter für die Modellierung des Abtrenngrads sind.

Um die Flüssigkeitsverluste durch den konvektiv abgetrennten Gasstrom rechnerisch zu bestimmen, wird für das aus der  $\mu$ DMFC stammende Gas angenommen, dass dieses im thermodynamischen Gleichgewicht zur Flüssigkeit steht, das Gas also vollständig mit Flüssigkeit gesättigt ist. Die Stoffmengenströme an Wasser und Methanol, die durch die Sättigung und konvektive Abtrennung verloren gehen, lassen sich mit Gleichung (117) berechnen.

$$\dot{n}_i = x_i \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot \dot{V}_{Permeat} = \frac{p_i^*}{p} \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \cdot \dot{V}_{Permeat} \quad (117)$$

Für das abgetrennte Wasser kann der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck genutzt werden. Als Bezugstemperatur wird die Ausgangstemperatur der  $\mu$ DMFC angesetzt. Für die Bestimmung des Verlustes an Methanol kann alternativ die Zusammensetzung der Gasphase mittels der Henry-Konstante  $k_{HC}$  bestimmt werden. Die hierfür erforderliche dimensionslose Henry-Konstante lässt sich mit der van't Hoff-Gleichung und den Parametern nach Gupta et al. [134] bestimmen.

$$k_{HC} = \exp\left(8,969 - \frac{5206,8 \text{ K}}{T}\right) \quad (118)$$

### 6.1.3.2 Diffusion

Die Diffusion durch die Trennschicht ist eine weitere Form des Stofftransports im Mikrokontaktor und muss insbesondere bei der Verwendung eines Sweepgases bei der Modellierung berücksichtigt werden. Für die Diffusion wird vereinfacht das Fick'sche Modell zugrunde gelegt, bei dem die Diffusion parallel zur Konvektion auftritt und somit zum EFM führt. In Verbindung mit dem Bedeckungsgrad  $\theta$  ergibt sich für die flüssigen Komponenten im Feed/Retentat-Kanal unter Berücksichtigung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_T$ , der Konzentrationsdifferenz  $c_{i,l} - c_{i,Permeat}$  und der effektiven Stoffübertragungsfläche  $A = b \cdot dx$  die folgende mathematische Beziehung zur Beschreibung des diffusiven Stofftransports:

$$\frac{d\dot{n}_{i,l}}{dx} = \beta_T \cdot (c_{i,l} - c_{i,Permeat}) \cdot \theta \cdot b \quad (119)$$

Der verwendete Stoffdurchgangskoeffizient setzt sich dabei aus den einzelnen Stoffdurchgangskoeffizienten der Trennschicht zusammen. Neben der Diffusion der flüssigen Komponenten diffundieren auch Gaskomponenten durch die Partialdruckdifferenz über die Trennschicht vom Feed-/Retentatkanal in den Permeatkanal. Die diffundierte Stoffmenge lässt sich anhand Gleichung (120) berechnen:

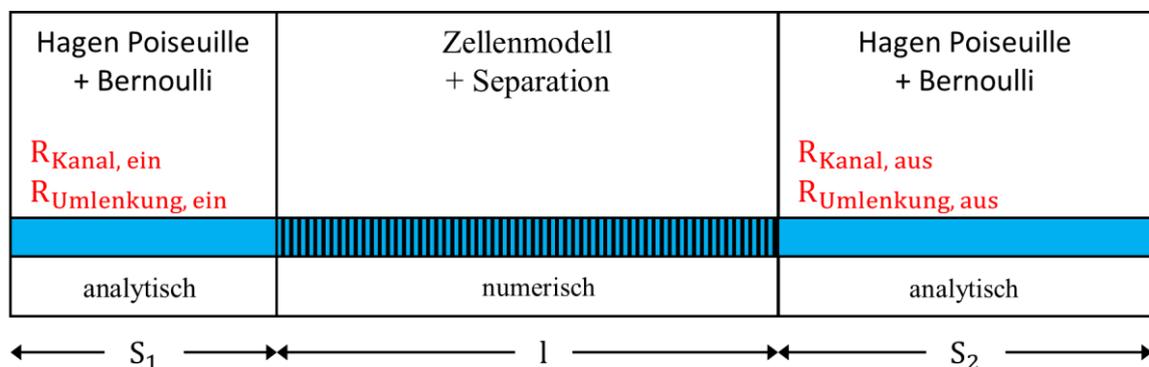
$$\frac{d\dot{n}_{i,g}}{dx} = \beta_T \cdot (p_{Air,Feed}^* - p_{Air,Sweep}) \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \cdot (1 - \theta) \cdot b \quad (120)$$

## 6.2 Modellierungsergebnisse

Die in Kapitel 6.1 eingeführten Gleichungen zur Berechnung des Druckverlusts beruhen auf dem Modell von Lockhart und Martinelli, das den Druckverlust einer Zweiphasenströmung auf Grundlage des einphasigen Druckverlusts berechnet. Daher werden in diesem Abschnitt zunächst die Ergebnisse zum einphasigen Druckverlust diskutiert. Anschließend werden die Resultate zum zweiphasigen Druckverlust und zum Abtrenngrad behandelt.

### 6.2.1 Einphasiger Druckverlust

Die Modellierung des einphasigen Druckverlustes im Mikrokontaktor erfolgte für eine laminare Strömung in einem rechteckigen Kanal mithilfe der Druckverlustgleichung nach Hagen-Poiseuille. [81] Hierfür wird der Mikrokontaktor für die Modellierung wie in Kapitel 6.1.1 bereits beschrieben und in Abbildung 75 gezeigt, in drei Druckverlustteilstrecken aufgeteilt. Für jede Druckverluststrecke wird ein Widerstandswert ( $R$ -Wert) in Abhängigkeit von Kanallänge, Kanalquerschnitt und Strömungsgeschwindigkeit für einen rechteckigen Kanal berechnet.



**Abbildung 75:** Mikrokontaktormodell (idealisiert), aufgeteilt in drei Druckverlustteilstrecken, kombiniert mit einem Zellenmodell für die gas/flüssig-Phasentrennung im Separationsbereich.

Um den Mikrokontaktor MC 5 modellhaft abzubilden, wird in jeder Druckverluststrecke zudem der Druckverlust der Umlenkungen ( $90^\circ$  Bögen) in Verbindung mit der Bernoulli'schen Druckverlustgleichung bestimmt und additiv mit dem laminaren Druckverlust des Kanals gekoppelt. Eine Zusammenstellung der verwendeten Modellparameter für die Simulation des ein- und zweiphasigen Druckverlusts ist in Tabelle 34 zu finden.

**Tabelle 34: Annahmen für die ein- und zweiphasige Druckverlustmodellierung.**

<b>Größe</b>	<b>Annahme</b>
Einlaufstrecke $s_1$	26,5 mm
Abtrennkanallänge $l$	28 mm
Auslaufstrecke $s_2$	36,5 mm
Kanalhöhe*	0,48 mm
Umlenkungen**	8 Stück ( $R_{\text{Umlenkung}} = 1$ )

\*Schichtdicke der Trennschicht hat Einfluss auf den Druckverlust

\*\*drei Umlenkungen in der Einlaufstrecke und fünf Umlenkungen in der Auslaufstrecke

In Abbildung 76 erfolgt ein Vergleich der Modellierungsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen. Der Vergleich zeigt, dass die experimentellen Ergebnisse sehr gut durch das verwendete Modell vorhergesagt werden können. Die Abweichung zwischen Modell und Experiment ist kleiner als  $\pm 15\%$ . Auf Basis dieser Ergebnisse kann der mittels Modell berechnete einphasige Druckverlust bedenkenlos zur Berechnung des zweiphasigen Druckverlusts verwendet werden. Anschließend kann die Abtrennmenge und der Abtrenngrad vom verwendeten Mikrokontaktors mit dem angepassten Transmembrandruck simuliert werden.

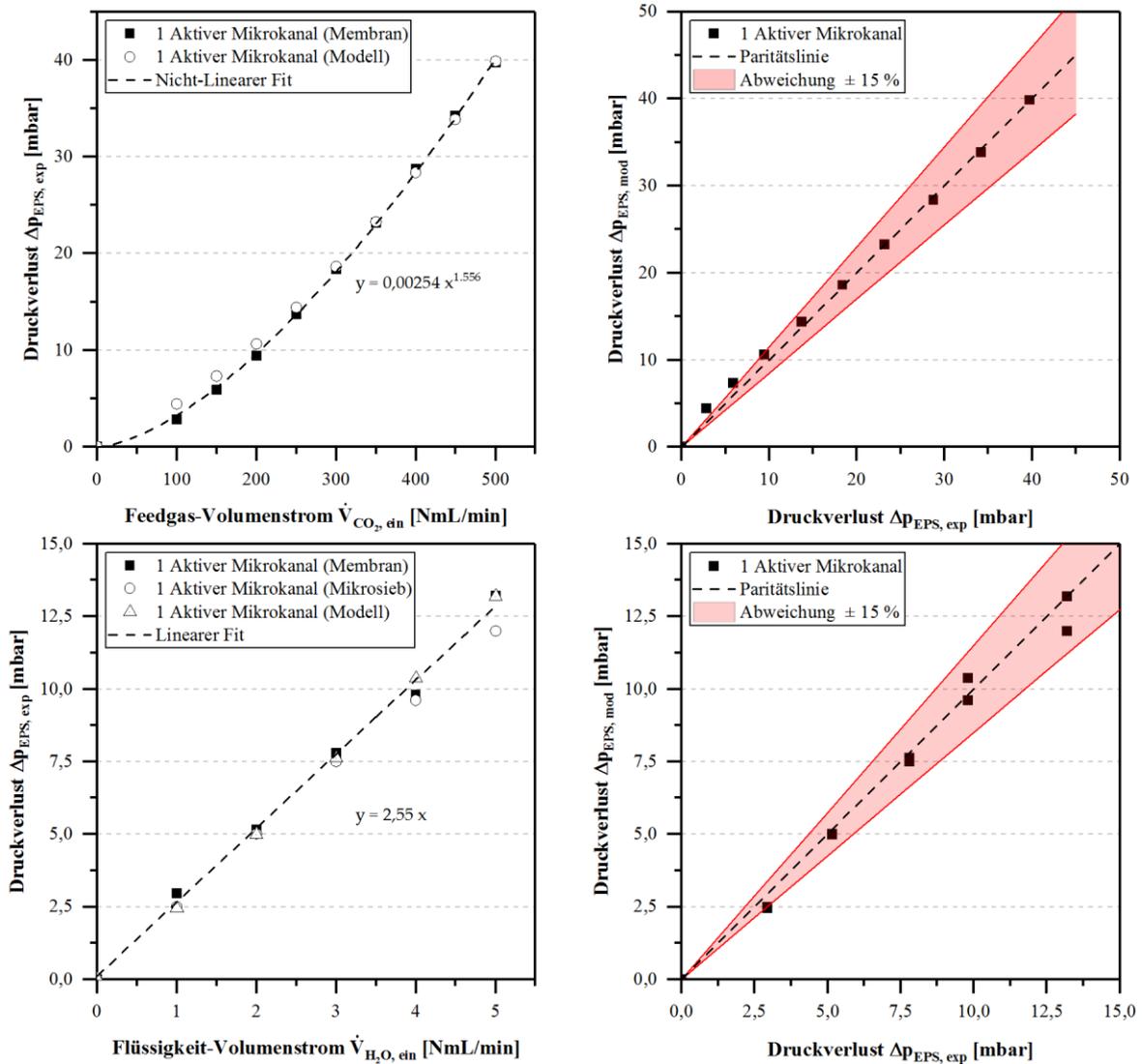


Abbildung 76: Experimenteller im Vergleich zu modelliertem Druckverlust.

### 6.2.2 Zweiphasiger Druckverlust

Die Modellierung des zweiphasigen Druckverlustes in Verbindung mit dem zuvor vorgestellten Modell von Choi et al. [42] führt, wie in Abbildung 77 b) gezeigt, unter Verwendung von  $\theta_{\text{MIII}}$  zur Modellierung des Bedeckungsgrads zu einer guten Vorhersage der experimentellen Ergebnisse, bezogen auf die korrigierten Rohdaten. Dabei beträgt die Abweichung zwischen den experimentellen Daten und den Modellierungsergebnissen Paritätsplot (engl. Parity-Plot) weniger als  $\pm 15\%$ . Für die Flüssigkeitsvolumenströme 2,5 ml/min und 5 ml/min beträgt die Abweichung im Druckverlust-Diagramm sogar weniger als 5%. Die größten Abweichungen wurden bei Flüssigkeitsvolumenströmen von einem 1 ml/min festgestellt. Zurückführen

lässt sich diese Abweichung auf Messungenauigkeiten bei der Druckeingangsmessung. Durch Kapillarverdampfung entstehen Gasblasen in den Messkapillarleitungen der Druckmessung zwischen Mikrokontaktor und Differenzdruckmesser, die im ungünstigsten Fall zu einem Druckanstieg führen und somit die Messwerte verfälschen. Um dieses Problem auszuschließen bzw. zu unterdrücken, wurden die Messkapillaren vor jedem neuen Versuch mit Flüssigkeit rückgespült, um Gasblasen auszuschließen.

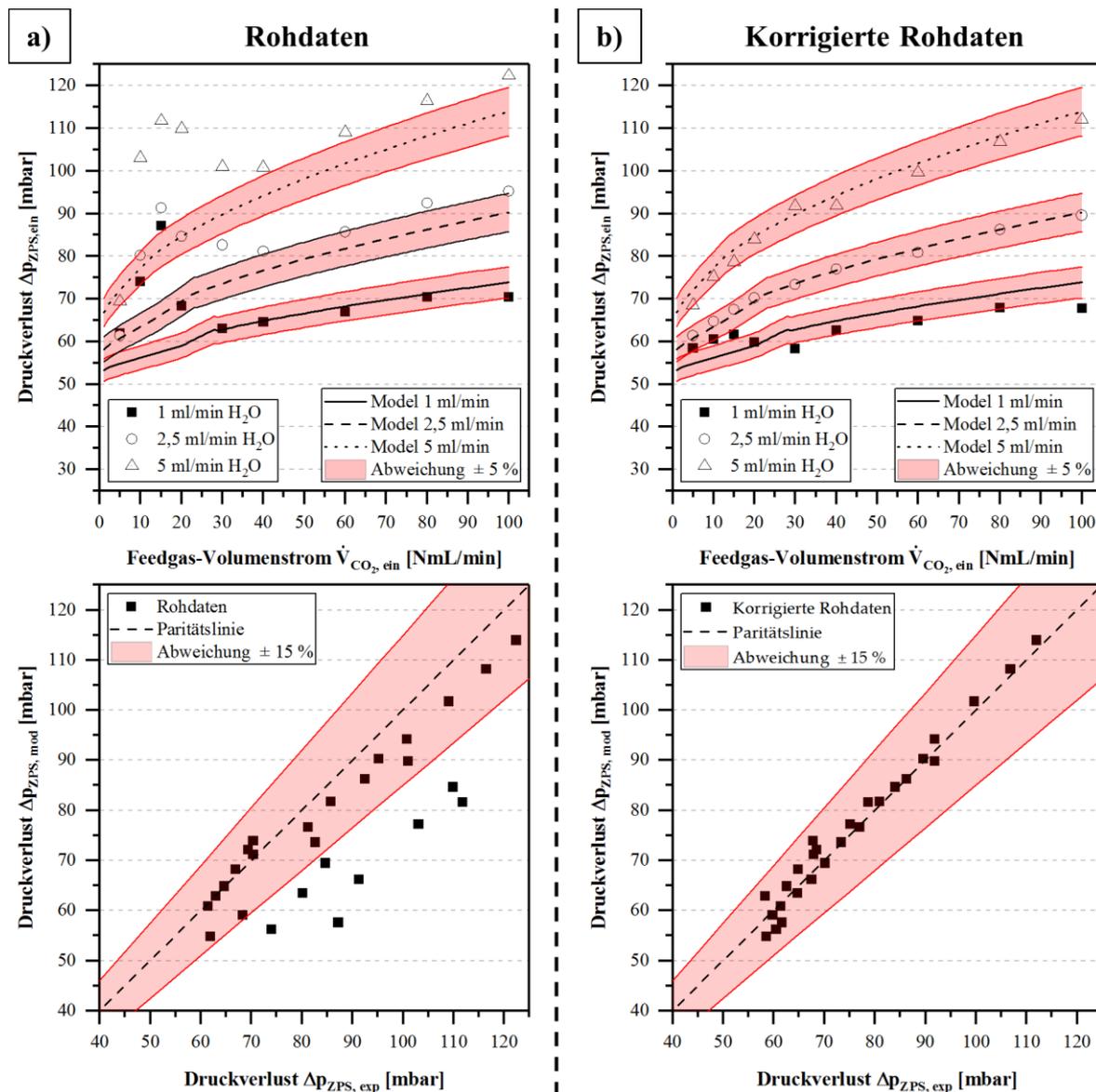


Abbildung 77: Vergleich zwischen experimentellem und modelliertem Druckverlust mit  $\theta_{\text{MIII}}$  in einem mikrosiebasierten Mikrokontaktor während der gas/flüssig-Phasentrennung in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom. Darstellung erfolgt als a) Rohdaten und b) korrigierte Rohdaten.

Die Rohdaten in Abbildung 77 a) weisen hingegen eine starke Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Modellierungsergebnissen auf. Dies gilt insbesondere für die gemessenen Druckdifferenzen bis zu einem Feedgas-Volumenstrom von 30 Nml/min. In diesem Bereich kommt es zu einer Veränderung im Strömungszustand der Zweiphasenströmung, die sich auf den Druckverlust auswirkt, wie die experimentellen Daten in Kapitel 5.4.2 belegen. Ebenfalls hier findet die Veränderung im Strömungszustand im PTFE-Schlauch zwischen Mikrokontaktor und druckreguliertem Pufferspeicher statt. Folglich kommt es im Umschlagspunkt bei einem Feedgas-Volumenstrom zwischen 20 Nml/min und 30 NmL/min zu einer lokalen Druckspitze. Dieser Effekt wird durch das hier entwickelte Modell nicht berücksichtigt. Folglich wurden die Rohdaten für den Vergleich mit den Modellierungsergebnissen korrigiert. Für die Korrektur wird zunächst vom gemessenen Druckverlust am Ausgang der gemessene Druck vom Pufferspeicher subtrahiert, um die Druckverlustspitze der Zweiphasenströmung im PTFE-Schlauch zwischen Mikrokontaktor und Pufferspeicher zu erhalten. Im Anschluss wird vom gemessenen Druckverlust am Eingang diese Druckspitze subtrahiert. Das Ergebnis dieser Operation sind die korrigierten Rohdaten.

### 6.2.3 Bedeckungsgrad

Der Korrekturfaktor  $f_K(\text{Strömungszustand})$  für den Bedeckungsgrad wurde auf Basis des Druckverlustes und der Trenngradmodellierung ermittelt. Hierfür wurden zunächst die Werte der Korrekturfaktoren  $f_K(\text{Strömungszustand})$  durch einen iterativen Prozess ermittelt. Unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus der experimentellen Untersuchung zur aktiven Trennfläche (siehe Kapitel 5.4.5), bei der ein linearer und polynominaler Verlauf in Abhängigkeit des Strömungszustandes festgestellt wurde, können für die Strömungszustände die Differenzialgleichungen aufgestellt, mit dem ermittelten Wert des Korrekturfaktors  $f_K(\text{Strömungszustand})$  verknüpft und die Stammfunktion gebildet werden. Die Stammfunktionen in Gleichung (121) und (122) für beide Strömungszustände sind bis zu dem experimentell untersuchten Flüssigkeitsvolumenstrom von 5 ml/min gültig.

**Strömungszustand I ( $\eta_S > \eta_{S,\text{krit}}$ ):**

$$f_K(\text{Strömungszustand}) = 0,3 \cdot \frac{\dot{V}_{\text{liquid}}}{5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} \quad (121)$$

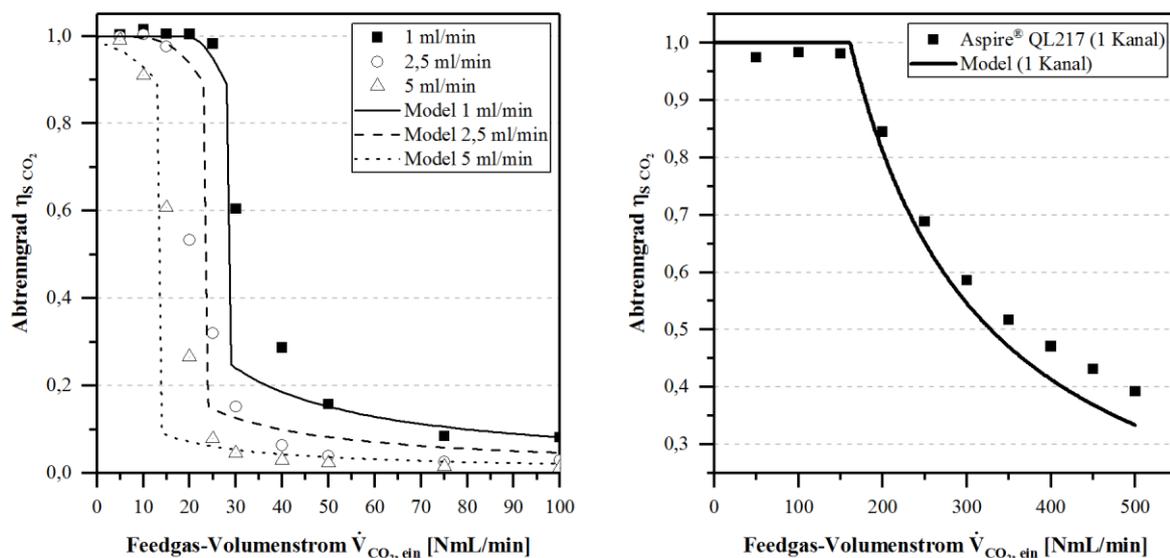
**Strömungszustand II ( $\eta_S < \eta_{S,krit}$ ):**

$$f_K(\text{Strömungszustand}) = -0,65 \cdot \frac{\dot{V}_{\text{liquid}}^2}{50 \frac{\text{ml}^2}{\text{min}^2}} + 0,65 \cdot \frac{\dot{V}_{\text{liquid}}}{5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} + 0,633 \quad (122)$$

Beide Korrekturfunktionen beschreiben prinzipiell eine signifikante Zunahme des Bedeckungsgrades mit zunehmendem Flüssigkeitsvolumenstrom. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Bildung eines Flüssigkeitsfilms einen signifikanten Einfluss auf den Bedeckungsgrad hat.

## 6.2.4 Abtrenngrad

Die Simulationsergebnisse bezgl. des Abtrenngrades sind in Abbildung 78 für einen mikrosieb- und membranbasierten Mikrokontaktor dargestellt. Die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms ist deutlich anhand des rapiden Abfalls der Abtrenngrad in den Simulationsergebnissen in Abbildung 78 a) für das Mikrosieb zu erkennen. Hervorgehoben wird dieses Phänomen durch den größeren Flüssigkeitsanteil in Verbindung mit der glatten Oberflächenstruktur des Mikrosiebs, der die Bildung eines Flüssigkeitsfilms begünstigt und die Porenzugänglichkeit blockiert. Dieses Phänomen wurde beim membranbasierten Mikrokontaktor nicht beobachtet.



**Abbildung 78: Modellierter Abtrenngradverläufe für einen mikrosieb- und einen membranbasierten Mikrokontaktor in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom.**

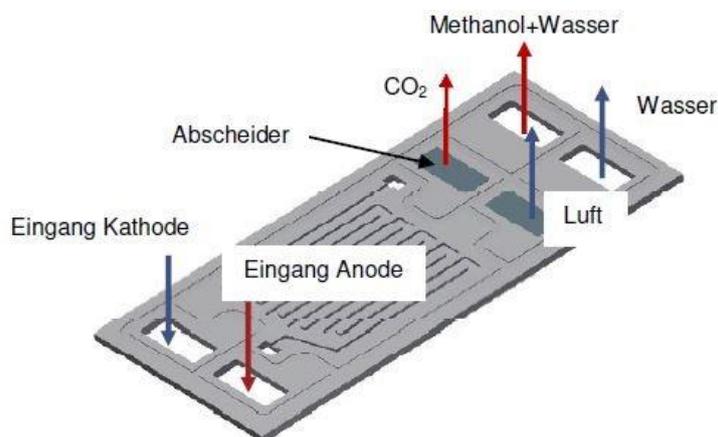
Zusätzlich lässt sich mit dem entwickelten Modell die gas/flüssig-Phasentrennung in einem membranbasierten Mikrokontaktor problemlos simulieren, wie die Simulationsergebnisse in Abbildung 78 b) zeigen. In Anbetracht der gezeigten Ergebnisse kann das hier entwickelte 1D-Zellenmodell für die Vorhersage der Abtrennmenge, des Abtrenngrads und für die zukünftige Auslegung von Mikrokontakoren genutzt werden.

### **6.3 Zusammenfassung**

Die Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor wurde erfolgreich mithilfe eines 1D-Zellenmodells, das in Matlab numerisch gelöst wird, realisiert. Hierfür wurden verschiedene Modelle zusammengeführt, die die grundlegendsten Einflüsse aus den experimentellen Ergebnissen berücksichtigen. Zu diesen zählten der Druckverlust im Mikrokanal für eine Zweiphasenströmung, der Bedeckungsgrad und der Stofftransport durch Konvektion und Diffusion. Ein direkter Vergleich der experimentellen und simulativen Ergebnisse bestätigte die Eignung des 1D-Zellenmodells für die Simulation der gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor. Zukünftig lassen sich mit diesem Modell mit einem geringen Rechenaufwand neue Mikrokontakoren für die gas/flüssig-Phasentrennung auslegen.

## 7 Designvorschlag für $\mu$ DMFC-Integration

Die Entwicklung eines Designvorschlags für ein kompaktes  $\mu$ DMFC-Modul mit integrierter Stofftrennung ist Gegenstand dieses Kapitels. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Entwicklungsarbeiten für die Bipolarplatte (Hauptkomponente der Brennstoffzelle) durch das ZBT durchgeführt wurden. Dabei konzentrierte sich das ZBT auf die Korrosionsbeständigkeit der Bipolarplatte, die Stromdichte je Zelle bzw. Gesamtleistung je Stack und auf die Strömungsführung im Anoden- bzw. Kathodenkanal der Brennstoffzelle. Die Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung, die Entwicklung eines Designvorschlags zur Integration in eine Bipolarplatte und die hierfür durchgeführten Berechnungen und getroffenen Annahmen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit. Für die Ermittlung des Designvorschlags wurden die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Modellierung genutzt sowie die Dimensionsvorgaben für die Bipolarplatten durch das ZBT berücksichtigt. Zur Integration der Stofftrennung wird eine downstreamseitige Positionierung der Mikrokontakte auf der Bipolarplatte im Anoden- bzw. Kathodenkreislauf, wie in Abbildung 79 gezeigt, empfohlen.



**Abbildung 79: Designvorschlag in Zusammenarbeit mit dem ZBTs zur Zusammenführung der Bipolarplatten und der Trenneinheit.**

Hierdurch lässt sich eine sehr kompakte  $\mu$ DMFC mit integrierter Stofftrennung realisieren. Zusätzlich bietet die gewählte Positionierung der Mikrokontakte in Verbindung mit einer ausreichenden Isolierung einen nahezu isothermen Betrieb während der Leistungsanforderung durch einen Verbraucher. Demzufolge könnte auf den

Einsatz eines Sweepgases verzichtet und der Flüssigkeitsverlust im Anodenkreislauf minimiert werden. Durch die downstreamseitige Integration wird die aus der Brennstoffzelle austretende Zweiphasenströmung direkt dem Mikrokontakt und der gas/flüssig-Phasentrennung zugeführt.

Die CO<sub>2</sub> Menge, die während des Betriebs einer Brennstoffzelle an der Anode entsteht, lässt sich mit einer guten Genauigkeit unter Verwendung des Faraday'schen Gesetzes berechnen, wie in Kapitel 1.1 bereits gezeigt. Für den Designvorschlag wird eine Reaktionsfläche von 5 cm<sup>2</sup> wie beim  $\mu$ DMFC-Prototyp angenommen. Der Betriebsbereich der Brennstoffzelle soll laut ZBT bei einer Temperatur von 60 °C zwischen 80 mA/cm<sup>2</sup> und 180 mA/cm<sup>2</sup> liegen. In Verbindung mit einem Betriebsdruck von 1,01325 bar (absolut) entstehen bei den zuvor genannten Betriebsparametern Gasmengen zwischen 1,13 mL/min bis 2,55 mL/min. Die erforderliche Trennfläche lässt sich vereinfacht mit Gleichung (123) abschätzen, die die integrierte Form von Gleichung (116) für einen konstanten Transmembrandruck darstellt.

$$A_{\text{erforderlich}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{gesättigt}} \cdot \eta_{\text{CO}_2} \cdot l}{\kappa \cdot \Delta p_{TM}} \cdot SF \quad (123)$$

Für eine höhere Genauigkeit kann die erforderliche Fläche numerisch mit dem zuvor vorgestellten Matlab-Modell ermittelt werden. Für eine erste Abschätzung wurde sich dennoch für die einfachere Variante mit einem gemittelten Transmembrandruck entschieden. Um die dynamischen Effekte der  $\mu$ DMFC (schwankende Mengen und stoßartige Auskopplung) abzufangen, wurde in Gleichung (123) zusätzlich ein Sicherheitsfaktor  $SF$  eingeführt. Durch verdampftes Lösungsmittel und durch die Sättigung des CO<sub>2</sub> Gases mit diesem Lösungsmittel nimmt die Gesamtmenge an abzutrennendem Gas zu. Die maximale Gasmenge für den Designvorschlag lässt sich unter Verwendung von Gleichung (124) rechnerisch bestimmen

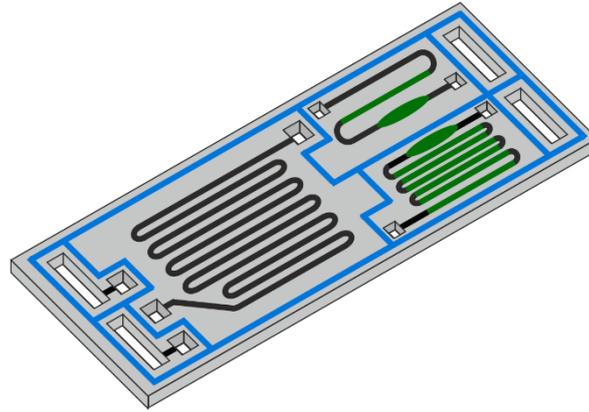
$$\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{gesättigt}} = \dot{V}_{\text{CO}_2, \text{prod}} \cdot \left( 1 + \frac{\tilde{y}_{\text{CH}_3\text{OH}}^* + \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^*}{1 - \tilde{y}_{\text{CH}_3\text{OH}}^* - \tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) \quad (124)$$

Während  $\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{prod}}$  für die produzierte CO<sub>2</sub>-Menge in der Brennstoffzelle steht, charakterisieren  $\tilde{y}_{\text{CH}_3\text{OH}}^*$  und  $\tilde{y}_{\text{H}_2\text{O}}^*$  die Stoffmengenanteile an Methanol bzw. Wasser im gesättigten Zustand. Bei einer Methanolkonzentration von 1 mol/L im Anodenkreislauf errechnet sich der gesättigte Volumenstrom an CO<sub>2</sub> wie folgt:

$$\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{gesättigt}} = \dot{V}_{\text{CO}_2, \text{prod}} \cdot 1,276 \quad (125)$$

Für einen mittleren Transmembrandruck von 10 mbar ergibt sich bei einem Permeabilitätskoeffizienten von  $\kappa = 14 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ , einem Sicherheitsfaktor von  $SF = 2$  und den zuvor genannten Bedingungen eine erforderliche Trennfläche von  $20,16 \text{ mm}^2$  für den anodenseitig zu integrierenden Mikrokontakt. Für die kathodenseitige Luftzufuhr mit einem Volumenstrom von  $100 \text{ NmL/min}$  je Einzelzelle ergibt sich betriebsbedingt beim Verlassen der Brennstoffzelle ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,01335 \text{ bar}$ ) ein gesättigter Volumenstrom von  $\dot{V}_{\text{Luft, gesättigt}} = 146,03 \text{ mL/min}$ . Für diese Gasmenge wird zur Minimierung der erforderlichen Abtrennfläche ein Transmembrandruck von 100 mbar angesetzt. Kalkulatorisch ergibt sich für den kathodenseitigen Mikrokontakt mit der höheren Druckdifferenz eine erforderliche Abtrennfläche von  $139,77 \text{ mm}^2$ . Diese ist trotz des erhöhten Differenzdrucks nahezu um eine Zehnerpotenz größer als beim anodenseitigen Mikrokontakt.

Die Integration der berechneten Abtrennfläche (anoden- und kathodenseitige) in die Brennstoffzelle ist aufgrund der kompakten Bauform der  $\mu$ DMFC begrenzt auf maximale Mikrokanallängen von 30 mm. Bei einer Kanalbreite von 1 mm kann der anodenseitige Mikrokontakt zur Abtrennung des  $\text{CO}_2$  problemlos mit einem einzelnen Abtrennkanal realisiert werden. Im Fall des kathodenseitigen Mikrokontakts wird eine mäandrierende Kanalführung mit insgesamt fünf Abtrennkanälen als Designkonzept vorgeschlagen. Zum Abtrennen kleiner Gasblasen, die nach der stoßartigen Gasauskopplung aus der Brennstoffzelle den Mikrokontakt ohne Abtrennung verlassen, sollte ein zusätzliches Auffangbecken integriert werden. In diesem sollte eine Querschnittsveränderung implementiert werden, die die Strömungsgeschwindigkeit reduziert und die verbleibenden Gasblasen an die Membran heranführt. Durch diese einfache Erweiterung des Mikrokontakts können die dynamischen Effekte der  $\mu$ DMFC kompensiert werden. Ein konzeptioneller Designvorschlag für eine gesamte Brennstoffzelleneinheit mit integrierter Stofftrennung ist in Abbildung 80 dargestellt.



**Abbildung 80: Schematische Darstellung des Designvorschlags der auf der Bipolarplatte integrierten Separationseinheit (Abtrennkanäle und Auffangbecken sind grün markiert).**

Die kathodenseitige gas/flüssig-Phasentrennung mittels einer hydrophilen Membran wurde ebenfalls als alternative Separationsvariante begutachtet. Jedoch zeigt sich bereits bei einer einfachen Systembetrachtung, dass eine hydrophile Membran als Trennschicht aufgrund der geringen Verweilzeiten der Flüssigkeit ungeeignet erscheint. Die produzierte Wassermenge je Brennstoffzelle bewegt sich im betrachteten Betriebsbereich zwischen  $7,49 \mu\text{L}/\text{min}$  und  $16,9 \mu\text{L}/\text{min}$ . Unter der Annahme eines Bubble/Slug-Flow-Regimes ohne Schlupf zwischen der Gas- und Flüssigphase lässt sich mit der Fluidgeschwindigkeit und der Kanallänge die Verweilzeit der Flüssigkeit im Mikrokontaktor mittels Gleichung (126) bestimmen.

$$\tau_V = \frac{l_{\text{Kanal}}}{u_{\text{ZPS}}} = \frac{l_{\text{Kanal}} \cdot A_{\text{Kanal}}}{\dot{V}_{\text{ZPS,gesamt}}} \quad (126)$$

Hierbei charakterisiert  $u_{\text{ZPS}}$  die Strömungsgeschwindigkeit der Zweiphasenströmung,  $\dot{V}_{\text{ZPS,gesamt}}$  den Gesamtvolumenstrom aus Gas und Flüssigkeit,  $A_{\text{Kanal}}$  die Querschnittsfläche des Kanals und  $l_{\text{Kanal}}$  die Kanallänge. Die Verweilzeit  $\tau$  kann prinzipiell auch als Kontaktzeit zwischen der Flüssigkeit und einer hydrophilen bzw. hydrophoben Membran herangezogen werden. Für eine Kanalhöhe von  $h = 0,5 \text{ mm}$ , eine Kanalbreite von  $b = 1 \text{ mm}$  und eine Strömungsgeschwindigkeit von  $u_{\text{ZPS}} = 3,33 \text{ m/s}$  ergibt sich rechnerisch eine Kontaktzeit von  $0,036 \text{ s}$ . Bei dieser sehr geringen Kontaktzeit ist die Wahrscheinlichkeit eines Flüssigkeitsaustrags bei Nutzung einer hydrophilen Membran ohne Abtrennung sehr groß. Die hohen Gasgeschwindigkeiten in Verbindung mit den geringen Wassermengen beeinflussen zudem die Haftung der Flüssigkeit an der Membran negativ. Hierdurch wird die Flüssigkeit aus

dem Mikrokontaktgerät gerissen, ohne über die Membran abgetrennt zu werden. Weiterhin hemmt die hohe Viskosität der Flüssigkeit (siehe Gleichung (49)) die abtrennbare Menge bei sonst gleichbleibenden Parametern. Folglich erscheint die gas/flüssig-Phasentrennung von  $\text{CO}_2$  (Anodenkreislauf) und der Kathodenluft (Kathodenkreislauf) mit einer hydrophoben Membran am sinnvollsten.

## 8 Zusammenfassung und Fazit

Die experimentelle und theoretische Untersuchung der gas/flüssig-Phasentrennung in Verbindung mit innovativen Mikrokontakoren für den zukünftigen Einsatz in portablen  $\mu$ DMFC-Systemen war Hauptgegenstand dieser ingenieurwissenschaftlichen Arbeit. Dabei standen die Verbesserung des Verständnisses über die Funktionsweise der gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontaktor, die Erweiterung der thermischen und chemischen Einsatzgrenzen von Mikrokontakoren für die gas/flüssig-Phasentrennung respektive -kontaktierung und die Entwicklung von Auslegungsmethoden mittels geeigneter Simulationsmodelle als Hauptziele im Vordergrund.

Die Funktionsweise der gas/flüssig-Phasentrennung in einem membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontaktor ist hauptsächlich vom Aufbau der porösen Trennschicht, von der Triebkraft (Druck-/ Konzentrationsdifferenz) und von der genutzten Mikrokontaktor-Systemvariante abhängig. Bereits bei der theoretischen Betrachtung der Trennaufgabe wurde deutlich, dass eine hydrophobe poröse Trennschicht, aufgrund der geringeren Dichte und Viskosität des Gases, zu einer energieeffizienten gas/flüssig-Phasentrennung führt. Der primäre Stofftransport in den untersuchten Mikrokontakoren ist die erzwungene Konvektion durch Aufprägung eines gezielten Differenzdrucks. Der Kapillardruck im Mikrokanal als Triebkraft für den Stofftransport in einem aktiv betriebenen Mikrokontaktor ist vernachlässigbar klein, da bereits bei einem geringen Differenzdruck eine Konvektion auftritt. Für poröse Trennschichten beschreibt das Darcy-Gesetz mithilfe eines experimentell einfach zugänglichen effektiven Permeabilitätskoeffizienten, mit guter Genauigkeit, den Stoffstrom. Bei den verwendeten Trennschichten lag der effektive Permeabilitätskoeffizient im identischen Wertebereich. Die polymerbasierten Membranen erzielten ein leicht besseres Ergebnis aufgrund der signifikant höhere Porosität im Vergleich zu den metallischen Mikrosieben. Zur mathematischen Beschreibung der Durchlässigkeit, respektive Permeabilität, von geometrisch einfachen Poren, wie im Falle der metallischen Mikrosiebe, kann alternativ zum Darcy-Gesetz das in dieser Arbeit neu entwickelte und mit experimentellen Daten verifizierte Modell verwendet werden. Dieses Modell basiert auf den Modellen von Jensen et al. [74] und Akbari et al. [78] und kann zukünftig für verschiedene Porendesigns genutzt werden.

Die auftretenden Stofftransportmechanismen im Mikrokontaktor sind von der verwendeten Systemvariante abhängig. Bei der offenen Systemvariante A (mit Sweepgas) und bei der offenen Systemvariante C (Atmosphärenkontakt) ist der Einfluss der Diffusion auf den Stofftransport erheblich und muss gesondert betrachtet werden. Dabei tritt die Diffusion additiv zur Konvektion auf (siehe EFM und DGM) und führt zu einem Konzentrationsausgleich zwischen Feed-/Retentatkanal und Sweep-/Permeatkanal, der die gas/flüssig-Phasentrennung durch eine Gegendiffusion von Sweepgas und durch einen erhöhten Flüssigkeitsverlust negativ beeinflusst. In der offenen Systemvariante B (ohne Sweepgas) erfolgt der Stofftransport hauptsächlich durch Konvektion, und der Einfluss der Diffusion bewegt sich zwischen 4 und 8 %. Die offene Systemvariante B wird daher für den Einsatz in portablen  $\mu$ DMFC-Systemen empfohlen und im Zuge der Modellierung verwendet.

Die Untersuchung des einphasigen Druckverlustes im Mikrokontaktor entlang des Feed-/Retentatkanals, respektive Sweep-/Permeatkanals, zeigten in Abhängigkeit der Volumenströme eine lokale Erhöhung des Differenzdrucks (Triebkraft), die zu einer Verbesserung der gas/flüssig-Phasentrennung führte. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Zweiphasenströmung und den jeweiligen Strömungszustand im Feed-/Retentatkanal. Letzteres ist wiederum von den Eingangsvolumenströmen, den Kanalgeometrien und den Benetzungseigenschaften abhängig. Die Untersuchungsergebnisse zum Druckverlust von Zweiphasenströmungen stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Choi et al. [42] überein, die eine ideale Grundlage zur Kategorisierung der auftretenden Strömungsregime in den verwendeten Mikrokontaktoren liefern. Der theoretisch zu erwartende Kapillardruck im Mikrokanal wird, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, durch den sich einstellenden Druckverlust im Mikrokanal signifikant überlagert.

Die experimentellen Untersuchungen zur Trenneffizienz, untergliedert in Abtrenngrad, Flüssigkeitsverlust und Orientierungsunabhängigkeit, weisen in Abhängigkeit der verwendeten Trennschicht (Membran bzw. Mikrosieb) unterschiedliche Ergebnisse auf. Im Falle einer vollständigen Abtrennung steigt bei beiden Trennschichten der Permeatfluss linear zum Feedgasvolumenstrom. Nach Erreichen der maximalen Abtrennmenge stellt sich sowohl im membran- als auch im mikrosiebbasierten Mikrokontaktor kein Plateau beim Permeatfluss ein. Im Falle des membranbasierten Mikrokontaktors wird eine Zunahme des Permeatflusses mit steigendem Feedgas-

---

Volumenstrom beobachtet. Beim mikrosieb-basierten Mikrokontaktor wurde hingegen ein rapider Abfall festgestellt. Zurückführen lässt sich dieser Sachverhalt einerseits auf die erhöhten Differenzdrücke und andererseits auf die Oberflächenstrukturen der Trennschichten, die einen erheblichen Einfluss auf die Bildung eines Flüssigkeitsfilms haben und den Zugang zu den Poren beeinflussen.

Der Flüssigkeitsverlust während der gas/flüssig-Phasentrennung in einer  $\mu$ DMFC mit einem downstreamseitig installierten Mikrokontaktor erfolgt primär durch die Sättigung des abzutrennenden Gases in Verbindung mit dem konvektiven Stoffstrom. Verstärkt wird der Flüssigkeitsverlust durch den Einfluss der Temperatur, die abzutrennende Gasmenge und die vom Sweepgas induzierte Diffusion. In kompakten und portablen  $\mu$ DMFC-Systemen stellte sich für die gas/flüssig-Phasentrennung final die offene Systemvariante B ohne Verwendung eines Sweepgases als beste Lösung bei isothermem Betrieb heraus. Bei nicht isothermen Bedingungen führen bereits geringe Temperaturdifferenzen zu einer Kondensation der Flüssigkeit aus dem abzutrennenden Gas und final zu einer Blockade der Poren der porösen Trennschicht.

Die Erweiterung der thermischen und chemischen Einsatzgrenzen von Mikrokontak-toren für die gas/flüssig-Phasentrennung konnte erfolgreich durch die Nutzung von metallischen Mikrosieben erzielt werden. Speziell für die gas/flüssig-Phasentrennung wurden die metallischen Mikrosiebe mit hydrophoben Beschichtungen funktionali-siert. Für die Funktionalisierung wurden zwei geeignete Beschichtungsverfahren (PECVD und/oder der Passivierung) identifiziert und optimiert. Im Rahmen der Be-schichtungscharakterisierung zeigten die Untersuchung der spezifischen Oberflä-chenenergien nach dem OWRK-Modell, dass die verwendeten Beschichtungen in Verbindung mit den metallischen Mikrosieben sich primär nur für wässrige Systeme eignen. Der Einsatz metallischer Mikrosiebe in organischen Systemen ist ohne wei-tere Oberflächenmodifikationen nahezu ausgeschlossen. Für die erfolgreiche Funkti-onalisierung wurde eine minimale Schichtdicke von 100 nm auf Basis von AES-Messungen identifiziert, um eine vollständige Oberflächenbedeckung zu gewährleis-ten. Für eine fehlerfreie Beschichtung der metallischen Mikrosiebe sind zukünftig Reinraumbedingungen vorzusehen. Die besten Beschichtungsergebnisse wurden durch die Kombination aus PECVD mit einer anschließenden nasschemischen Passi- vierung und einer Beschichtungsstrategie erreicht. Die besten Passivierungsergeb-nisse wurden mittels Tauchbeschichtung in einer Flüssigphase mit nahezu wasser-freien (trockenen) Lösungsmitteln wie Toluol bzw. Chloroform erreicht. Zusätzlich

konnte experimentell die Eignung des entwickelten Modells zur mathematischen Beschreibung der Durchlässigkeit eines Mikrosiebs mit einem hyperbolischen Porenprofil verifiziert und ein homogenes Schichtwachstum in den Mikrosiebporen belegt werden.

Für die simulationsgestützte Auslegung von membran-/mikrosiebbasierten Mikrokontakoren für die gas/flüssig-Phasentrennung konnte erfolgreich ein 1D-Zellenmodell entwickelt und in Matlab implementiert werden. Durch die mathematische Kopplung spezifischer Gesetzmäßigkeiten und Modellen für den Druckverlust, den Bedeckungsgrad und den Stofftransport ist es gelungen, die gas/flüssig-Phasentrennung für die offene Mikrokontaktor-Systemvariante B mit guter Genauigkeit zu simulieren. Zukünftig lassen sich mit diesem Modell mit einem geringen Rechenaufwand neue Mikrokontakoren für die gas/flüssig-Phasentrennung in einer  $\mu$ DMFC auslegen.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse in dieser Arbeit konnte abschließend ein Designvorschlag für die Integration eines Mikrokontakors in eine portable  $\mu$ DMFC erarbeitet werden. Um die Anforderungen einer kompakten und portablen  $\mu$ DMFC zu erfüllen, wird die Integration eines Mikrokontakors je Zelle bzw. je Bipolarplatte mit einem mäandrierenden Kanaldesign empfohlen. Hierdurch lässt sich einerseits die Kompaktheit der  $\mu$ DMFC bewerkstelligen und andererseits die gas/flüssig-Phasentrennung bei sehr geringen Transmembrandrücken realisieren.

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Fläche	$m^2$
$a$	Aspektverhältnis	-
$b$	Breite	m
$C$	Chisholm Parameter	-
$Co$	Confinement Zahl	-
$c$	Konzentration	$mol/m^3$
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$d$	Durchmesser	m
$Eö$	Eötvös Zahl	-
$F$	Kraft	N
$F$	Faraday-Konstante	As/mol
$f$	Flächenanteil	-
$f_B$	Bedeckungsgradfaktor	-
$f_K$	Korrekturfaktor	-
$G$	Gibbs Energie	Nm
$g$	Erdbeschleunigung	$m/s^2$
$H$	Mittlere Krümmung	$1/m$
$h$	Höhe	m
$J$	Teilchenstromdichte	$1/m^2 s$
$j$	Stromdichte	$A/m^2$
$K$	Korrelationsparameter	-
$K_F$	Konformität	-
$K_T$	Korrekturterm	-
$Kn$	Knudsenzahl	-
$k_{Hc}$	Henry-Konstante	$\frac{mol}{L \cdot bar}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$\frac{m^2 \cdot kg}{s^2 \cdot K}$
$L$	Abstand (z. B. Poren)	m
$l$	Länge bzw. Dicke	m
$M$	Molare Masse	g/mol
$\bar{M}$	Molare Masse	g/mol
$m$	Masse	kg
$m_{mol}$	Molekülmasse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$N_A$	Avogadro Konstante	1/mol
$n$	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/s
$p$	Druck	Pa
$P$	Dimensionsloser Druck	-

$R$	Kanalradius	m
$r$	Radius	m
$r_F$	Rauheitsfaktor	-
$r_W$	Wachstumsgeschwindigkeit Beschichtung	m/s
$S$	Spreitparameter	N/m
$SF$	Sicherheitsfaktor	-
$Sh$	Sherwood Zahl	-
$T$	Temperatur	K
$U$	Umfang	m
$u$	Geschwindigkeit	m/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
$v_m$	molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$W$	Arbeit	Nm
$We$	Weberzahl	-
$w$	Massenanteil	-
$X$	Martinelli-Parameter	-
$x$	Stoffmengenanteil (Flüssig)	-
$x$	Laufvariable (z. B. dx)	-
$x$	Feuchtegehalt	$\frac{\text{kg Flüssigkeit}}{\text{kg trock. Gas}}$
$y$	Stoffmengenanteil (Gas)	-
$z$	Ladungszahl	-

### Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\beta$	Stofftransportkoeffizient	m/s
$\gamma$	Oberflächenspannung	N/m
$\delta$	Filmdicke	m
$\varepsilon$	Porosität bezogen auf Fläche	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa · s
$\eta_S$	Abtrenngrad	-
$\theta_i$	Bedeckungsgrad	-
$\vartheta$	Temperatur	°C
$\kappa$	Permeabilität	$\text{m}^2$
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge	m
$\rho$	Dichte	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\sigma$	Oberflächenenergie/-spannung	N/m
$\sigma_{\text{coll}}$	Kollisionsdurchmesser	m
$\Phi$	Lockart-Martinelli Korrekturparameter	-
$\tau$	Verweilzeit	s
$\varphi$	Kontaktwinkel	°
$\varphi_F$	Relative Feuchtigkeit	-

---

## Subskript

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
C	Capillary (Kapillare)	-
CB	Cassie-Baxter-Modell	-
EPS	Einphasenströmung	-
eff	Effektiv	-
g	Gasförmig	-
h	Hydraulisch	-
i	Indizes	-
K	Kanal	-
L	Linie (Linienkraft)	-
l	Links	-
l	liquid (flüssig)	-
lg	liquid-gas / flüssig-gasförmig	-
ne	nicht expansiv	-
M	Membran / Mischung	-
MI	Model I	-
MII	Model II	-
MIII	Modell III	-
ms	Mikrosieb	-
nwp	non wetting phase	-
O	Kreis (Kreisumfang)	-
o	Oben	-
P	Pore bzw. Permeanz	-
R	Reaktion	-
r	Rechts	-
s	solid (fest)	-
sg	solid-gas / fest-gasförmig	-
sl	Solid-liquid / fest-flüssig	-
sat	Saturated (Gesättigt)	-
sol	Solved (Gelöst)	-
TF	Trennfläche (Gesamt)	-
TM	Transmembran	-
u	Unten	-
W	Wenz-Modell	-
w	Wand bzw. wetted	-
wp	wetting phase	-
Y	Young-Modell	-
ZPS	Zweiphasenströmung	-

## Superskript

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
d	dispers	-
p	polar	-
total	Summe	-

**Abkürzungen**

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
AES	Auger Electron Spectroscopy	-
CVD	Chemical Vapor Deposition	-
DIN	Deutsche Institut für Normung	-
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	-
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	-
EN	Europäischen Normen	-
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektalanalyse	-
GDL	Gasdiffusionsschicht	-
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung	-
HF	High Frequency	-
HMDS	Hexamethyldisilazan	-
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	-
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung	-
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik	-
ISO	Internationale Organisation für Normung	-
KIT	Karlsruher Institut für Technologie	-
LIGA	Lithographie, Galvanik und Abformung	-
LOC	Lab-on-a-Chip	-
Matlab	Matrix Laboratory	-
MEA	Membranelektrodeneinheit	-
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems	-
MF	Middle Frequency	-
MFC	Mass Flow Controller	-
MWÜ	Mikrowärmeübertrager	-
PMMA	Polymethylmethacrylat	-
PE	Plasma Enhanced	-
PFDTs	Perflurdecyltrichlorsilan	-
PFOTS	Perfluorooctyltrichlorsilan	-
PFR	Plug Flow Reaktor	-
PP	Polypropylen	-
PTFE	Polytetrafluorethylen	-
PVD	Physical Vapor Deposition	-
REM	Rasterelektronenmikroskop	-
RF	Radio Frequency	-
SAM	Self-Assembled Monolayer	-
TEOS	Tetraorthosilicat	-
UCLA	University of California Los Angeles	-
USA	United States of America	-
VDI	Verein Deutscher Ingenieure	-
WDX	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy	-
WEP	Water Entry Pressure (Wassereintrittsdruck)	-
WLI	Weißlichtinterferometrie	-
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik	-
ZPS	Zweiphasenströmung	-

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Entwicklung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte für verschiedene Batteriezelltypen nach König et al. [5].....	1
<b>Abbildung 2:</b> Aufbau und Funktion der Anoden-/Kathodenseite einer $\mu$ DMFC [10].....	4
<b>Abbildung 3:</b> Strukturierter Mikrokontakt auf einem Siliziumwafer ausgestattet mit einer hydrophoben Membran für die gas/flüssig-Phasentrennung (Meng et al. [14,15]).....	6
<b>Abbildung 4:</b> Parallelisierte Mikrokanäle und Einlaufstrukturen für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontakt (Schüler [17]).....	7
<b>Abbildung 5:</b> Modifizierte Mikrokanäle (hydrophil/hydrophob) für die aktive und passive gas/flüssig-Phasentrennung nach Kraus [20] mit hydrophobem Hauptkanal und a) einem b) drei und c) fünf hydrophilen Separationskanälen.....	8
<b>Abbildung 6:</b> Abhängigkeiten und Einflussgrößen auf die gas/flüssig-Phasentrennung.....	9
<b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung der Porengrößenverteilung von einer porösen Membran, einer durch Ionenspur-Ätzen hergestellten Polymermembran und einem Mikrosieb im direkten Vergleich inklusive beispielhafter REM-Aufnahmen nach Van Rijn et al. [23].....	10
<b>Abbildung 8:</b> Prozessschritte zur Herstellung siliziumbasierter Mikrosiebe nach dem Aquamarinverfahren von Van Rijn und Kuiper et al. [24,25] mit Fotoresist (—), Siliziumnitrid-Schicht (—) und Silizium-Wafer (—).....	11
<b>Abbildung 9:</b> Vorder- und Rückseite einer mittels Galvanisierung und Laserablation hergestellten Mikrosiebpore für die gas/flüssig-Phasentrennung.....	13
<b>Abbildung 10:</b> Strömungsformen in Mikrokanälen nach Kawaji et al. [40] für Mikrokanäle mit $d \approx 100 \mu m$ und $d \approx 1000 \mu m$ .....	19
<b>Abbildung 11:</b> Verursachter Druckverlust einer Zweiphasenströmung in einem rechteckigen Mikrokanal mit hydraulischen Durchmesser von $d_h = 322 \mu m$ in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstrom $\dot{V}_{N_2}$ (adaptiert von Choi et al. [42]). .....	20
<b>Abbildung 12:</b> Schematische Darstellung der Wechselwirkungskräfte (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) einer Flüssigphase im Kern der Flüssigphase und an der Flüssigkeitsoberfläche (Flüssigphase steht in Kontakt mit der Gasphase). .....	22

<b>Abbildung 13:</b> Gleichgewicht der Kohäsions- und Adhäsionskräfte am Dreiphasenpunkt (gas, flüssig und fest) unter Bildung eines Kontaktwinkel. ....	25
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der Wechselwirkungskräfte und Kontaktwinkel für verschiedene Modelle nach I. Young, II. Wenzel sowie III. Cassie und Baxter. ....	29
<b>Abbildung 15:</b> Skizze einer Gasblase in einem hydrophilen Kanal (nach Kraus et al. [18]). ....	32
<b>Abbildung 16:</b> Kapillardruck $p_{\text{kap}}$ für Wasser bei 20 °C, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,07275 \text{ N/m}$ mit und ohne PTFE Membran (Kontaktwinkel PTFE [59]) in Abhängigkeit der Kanalgeometrie, Grenzflächeneigenschaften und Materialkombinationen. ....	34
<b>Abbildung 17:</b> Wirkungsweise der Kapillarkräfte in einer Kapillare bzw. Pore. ....	35
<b>Abbildung 18:</b> Kräftegleichgewicht am Beispiel einer hydrophoben Kapillare. ....	35
<b>Abbildung 19:</b> Längs- und Querschnitt eines Feed-/Permeatkanals mit hydrophober Trennschicht und Wirkrichtungen der Stofftransportvorgänge. ....	38
<b>Abbildung 20:</b> Diffusionsarten in Abhängigkeit des Porendurchmessers nach Cussler [63]. ....	41
<b>Abbildung 21:</b> Knudsen-Zahl und Strömungsregime in Abhängigkeit des Porendurchmessers. ....	42
<b>Abbildung 22:</b> Modellübersicht zur Beschreibung des Druckverlustes bzw. des Volumenstroms einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) Teil 1/2. ....	49
<b>Abbildung 23:</b> Modellübersicht zur Beschreibung des Druckverlustes bzw. des Volumenstroms einer strukturierten Trennschicht (Mikrosieb) Teil 2/2. ....	50
<b>Abbildung 24:</b> Einteilung der Transmembranendruckdifferenz bzw. des Druckverlustes entlang einer sich hyperbolisch weitenden Mikrosiebpore. ....	51
<b>Abbildung 25:</b> Verlustmenge an Flüssigkeit durch Verdampfung und Sättigung in Abhängigkeit der Temperatur, beispielhaft gezeigt für drei verschiedene CO <sub>2</sub> -Volumenströme. ....	63
<b>Abbildung 26:</b> Theoretischer Verlauf des Abtrenngrads $\eta_{\text{S,i}}$ (linke Abbildung) und theoretischer Vergleich zwischen Permeat- und Feedgas-Volumenstrom (rechte Abbildung). ....	68
<b>Abbildung 27:</b> Modellhafte Darstellung der Massenbilanz in einem Mikrokontakt. ....	69

---

<b>Abbildung 28:</b> Aufbau einer asymmetrischen hydrophoben Polymermembran für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor. ....	75
<b>Abbildung 29:</b> Designspezifikationen eines Mikrosiebs für die gas/flüssig-Phasentrennung.....	77
<b>Abbildung 30:</b> REM-Aufnahmen der mittels LIGA-Verfahren gefertigten Mikrosiebe der Temicon GmbH für die gas/flüssig-Phasentrennung in einem Mikrokontaktor. ....	78
<b>Abbildung 31:</b> Beschichtungskonformität für CVD- und PVD-Beschichtungsverfahren [98]. ....	84
<b>Abbildung 32:</b> Schematische Illustration der Beschichtungsrouten für a-C:H:Si:O, SiO <sub>2</sub> und SiO <sub>2</sub> + Passivierung (PFOTS/PFDTS). ....	87
<b>Abbildung 33:</b> Verfahrensfließbild der Staron 60-60 Magnetron-Sputtering und PECVD Beschichtungsanlage des IMVT.....	88
<b>Abbildung 34:</b> Schematische Darstellung des Passivierungsvorgangs aus der Gas- bzw. Flüssigphase in einer Petrischale bzw. einem Becherglas.....	91
<b>Abbildung 35:</b> Manuell bedienbares (A) und kamerabasiertes (B) Kontaktwinkelmesssystem. ....	95
<b>Abbildung 36:</b> Verfahrensfließbild zur Messung des Wassereintrittsdrucks.....	96
<b>Abbildung 37:</b> Konturdarstellung der Benetzungskurve für a-C:H:Si:O Schichten und SiO <sub>2</sub> + PFDTS Schichten mit Isolinien als Kontaktwinkel und Messpunkte als Prüfflüssigkeiten.....	99
<b>Abbildung 38:</b> Vergleich des experimentellen ermittelten und modellierten Druckverlustes eines Mikrosiebs in Abhängigkeit des Porendurchmessers $d_p$ bei einer Temperatur von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ . ....	100
<b>Abbildung 39:</b> AES-Spektrum und Kennzeichnung der elementaren Peaks (Si, C, O und Ni) für drei Messfelder am Poreneinlass für ein mit a-C:H:Si:O beschichtetes Mikrosieb mit einer Schichtdicke 50 nm. ....	102
<b>Abbildung 40:</b> AES-Spektrum und Kennzeichnung der elementaren Peaks (Si, C und O) für drei Messfelder am Poreneinlass für ein mit a-C:H:Si:O beschichtetes Mikrosieb mit einer Schichtdicke 100 nm. ....	102

<b>Abbildung 41:</b> AES basierte Beschichtungszusammensetzung für fünf Messfelder entlang einer mit a-C:H:Si:O beschichteten Mikrosieb-pore mit einer Mindestschichtdicke von 100 nm.....	103
<b>Abbildung 42:</b> Passivierungsprozess aus der Gasphase (CVD) mit blockierten Mikrosiebporen durch das polymerisierte Passivierungsmittel als beobachtetes Endergebnis.....	104
<b>Abbildung 43:</b> Vergleich verschiedener Lösungsmittel für die Passivierung mit a) PFDTs in Toluol/Chloroform “trocken”, b) PFDTs in Toluol “trocken” und c) PFDTs in Toluol “feucht”. .....	104
<b>Abbildung 44:</b> Exemplarischer WEP-Prüfverlauf für ein Mikrosieb mit einem Porendurchmesser von $d_p = 585$ nm und einer Beschichtungsdicke von 100 nm a-C:H:Si:O.....	105
<b>Abbildung 45:</b> Beschichtungsversagen aufgrund von a) Staubkörnern und b) Nickelfilm bzw. Fotolackrückständen, die zu einem negativen Resultat beim WEP-Test führen (keine gas/flüssig-Phasentrennung möglich). .....	106
<b>Abbildung 46:</b> Experimentell ermittelter Wassereintrittsdruck $p_{WEP}$ in Abhängigkeit vom Porendurchmesser $d_p$ für mehrfachbeschichtete Mikrosiebe . .....	107
<b>Abbildung 47:</b> Explosionszeichnung des Mikrokontakts zur Membrancharakterisierung mit T-Mischer für die Erzeugung einer Zweiphasenströmung. ....	111
<b>Abbildung 48:</b> Schnitt-, Drauf- und Seitenansicht des Mikrokontakts für die Strömungscharakterisierung mit integriertem T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung. ....	112
<b>Abbildung 49:</b> Explosionszeichnung der modularen Messzelle zur Systemcharakterisierung mit integrierbarem membran- bzw. mikrosiebbasiertem Mikrokontakt, Mikrowärmeübertrager (MWÜ) und $\mu$ DMFC-Prototyp.....	114
<b>Abbildung 50:</b> Explosionszeichnung des membran- und mikrosiebbasierten Mikrokontakts für die Systemcharakterisierung mit integriertem T-Mischer zur Erzeugung einer Zweiphasenströmung. ....	115
<b>Abbildung 51:</b> Draufsicht vom Mikrokontakt zur Systemcharakterisierung mit 1, 5 und 10 Kanalschlingen (KS) zur Erhöhung der Trennfläche und zur Einstellung des Druckverlusts für die gas/flüssig-Phasentrennung .....	115

---

<b>Abbildung 52:</b> Verfahrensfließbild der Versuchsanlage zur Charakterisierung von Membranen, Mikrosieben und Mikrokontakoren für die gas/flüssig-Phasentrennung....	117
<b>Abbildung 53:</b> Verfahrensfließbild für die experimentelle Untersuchung der Permeabilität, Gasdiffusion, Zweiphasenströmung und gas/flüssig-Phasentrennung.....	119
<b>Abbildung 54:</b> Transmembrandruck $p_{TM}$ in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom $\dot{V}_{CO_2}$ für alle untersuchten Membranen und Mikrosiebe bei 20 °C. ....	131
<b>Abbildung 55:</b> Transmembrandruck $p_T$ und Kraft $F_{TM}$ in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom Feed $\dot{V}_{CO_2}$ für einen Mikrokontaktor mit 1-, 5- und 10-Kanalschlingen (mäandrierend), bestückt mit einer Aspire® QL217-Membran bei 20 °C. ....	135
<b>Abbildung 56:</b> Experimentell ermittelter Sweepgasverlust $\dot{V}_{Air,verlust}$ in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom $\dot{V}_{Air,ein}$ bei drei verschiedenen Drücken für eine Aspire® QL217-Membran bei einer Versuchstemperatur von $\vartheta = 20^\circ C$ . ....	139
<b>Abbildung 57:</b> Flüssigkeitsverlust durch Diffusion in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom $\dot{V}_{Air,ein}$ für Wasser und Methanol unter einphasigen Strömungsbedingungen (Flüssigkeit) für eine poröse Aspire® QL217-Membran bei einer Versuchstemperatur von $\vartheta = 20^\circ C$ . ....	140
<b>Abbildung 58:</b> Verlauf a) Stoffmengenanteil $y_{H_2O}$ und b) Stofftransportkoeffizient $\beta_{H_2O}$ in Abhängigkeit vom Sweepgas-Volumenstrom $\dot{V}_{Air,ein}$ für ein Mikrosieb (Mikrosieb T614-2) bei einer Versuchstemperatur von $\vartheta = 20^\circ C$ . ....	141
<b>Abbildung 59:</b> Druckverlust in Abhängigkeit a) vom Feedgas-Volumenstrom $\dot{V}_{CO_2,ein}$ (einphasig) und b) vom Flüssigkeit Volumenstrom $\dot{V}_{H_2O,ein}$ (einphasig). ....	144
<b>Abbildung 60:</b> Druckverlust im Mikrokanal während der gas/flüssig-Phasentrennung in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom $\dot{V}_{CO_2,ein}$ für a) einen mikrosiebbasierten Mikrokontaktor und b) einen membranbasierten Mikrokontaktor bei einer Temperatur von $\vartheta = 20^\circ C$ . ....	145
<b>Abbildung 61:</b> Strömungscharakteristischer Druckverlust einer Zweiphasenströmung in einem Mikrokontaktor ohne aktive gas/flüssig-Phasentrennung und ausgewählte Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für eine Mikrokanalabmessung von $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ ( $d_h = 667 \mu\text{m}$ ). ....	146

- Abbildung 62:** Experimentell ermittelte Strömungskarte für die entwickelten Mikrokontakoren mit einem Kanalquerschnitt von  $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Die Strömungsform im Realbetrieb einer  $\mu$ DMFC liegt nur im Plug/Slug Flow-Bereich. ....147
- Abbildung 63:** Qualitativer Verlauf des Kondensationsgrades auf der Stützstruktur (Sweep-/Permeatseite) durch Verdampfung und Diffusion der flüssigen Spezies von der Feed-/Retentatseite auf die Sweep-/Permeatseite bei folgenden Bedingungen:  $\vartheta_{\text{ein}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_{\text{flüssig,feed,in}} = 5 \text{ mL/min}$ ,  $\dot{V}_{\text{gas,feed,in}} = 0 \text{ NmL/min}$  und  $\dot{V}_{\text{sweep,in}} = 0 \text{ NmL/min}$ . ....149
- Abbildung 64:** Abtrenngrad der untersuchten Membranen und Permeat-Volumenstrom für die Aspire® QL217 Membran in Abhängigkeit des Feedgas- Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{ein}}$  in Verbindung mit folgenden Versuchsbedingungen:  $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_{\text{flüssig,feed,in}} = 5 \text{ mL/min}$ ,  $\Delta p_{\text{TM}} = 100 \text{ mbar}$  und  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/L}$ . ....150
- Abbildung 65:** Experimentell ermittelter der Permeat-Volumenstrom im Mikrokontaktork MC2 in Verbindung mit einer Aspire® QL217-Membran in Abhängigkeit vom Transmembrandruck für verschiedene Flüssigkeitsströme. ....152
- Abbildung 66:** Abtrenngrad und Permeat-Volumenstrom eines modifizierten Mikrosiebs (T614-11 + SiO<sub>2</sub> + PFDTS) in Abhängigkeit des Feedgas-Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{ein}}$  in Verbindung mit folgenden Versuchsbedingungen:  $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 1, 2,5, 5 \text{ mL/min}$  und  $\Delta p_{\text{TM}} = 50 \text{ mbar}$ . ....153
- Abbildung 67:** Abtrenngrad und Retentat-Volumenstrom in Abhängigkeit vom Transmembrandruck für verschiedene  $\mu$ DMFC-Stromdichten bei einem anodenseitigen Massenstrom von  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}} = 120 \text{ g/h}$  mit einer Methanolkonzentration von  $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/L}$ . ....156
- Abbildung 68:** Flüssigkeitsverlust (Wasser und Methanol) eines membranbasierten Mikrokontakors in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom ( $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}} = 50 \text{ NmL/min}$ ,  $100 \text{ NmL/min}$  und  $150 \text{ NmL/min}$ ) und von der Zulauftemperatur ( $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für alle ermittelten Membranen bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH},\text{in}} = 5 \text{ mL/min}$ . ....157
- Abbildung 69:** Flüssigkeitsverlust (Wasser) eines mikrosieb-basierten Mikrokontakors in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom für drei Flüssigkeitsströme ( $1 \text{ mL/min}$ ,  $2,5 \text{ mL/min}$  und  $5 \text{ mL/min}$ ) bei einer Zulauftemperatur von  $\vartheta_{\text{ein}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....158

---

<b>Abbildung 70:</b> Vergleich der effektiven Permeabilität für verschiedene Prüfpositionen zur Bestätigung der orientierungsunabhängigen Arbeitsweise des Mikrokontakors für folgende Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 5 \text{ mL/min}$ , $\vartheta_{\text{in}} = 40 \text{ °C}$ , $\Delta p_{\text{TM}} = 100 \text{ mbar}$ und $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/L}$ .....	160
<b>Abbildung 71:</b> Aktive Membranfläche in Abhängigkeit vom a) Feedgas-Volumenstrom und b) Transmembrandruck für einen membranbasierten Mikrokontakor in Verbindung mit einer Aspire <sup>®</sup> QL217-Membran bei folgenden Versuchsbedingungen: Zulauftemperatur $\vartheta = 20 \text{ °C}$ für a) und b), $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 5 \text{ mL/min}$ für a) und b), Transmembrandruck $p_{\text{TM}} = 100 \text{ mbar}$ für a) und $\dot{V}_{\text{Luft,ein}} = 10 \text{ NmL/min}$ für a).. .....	162
<b>Abbildung 72:</b> Aufnahmen der Trennschichtoberfläche (Membranseite) mittels REM vor und nach der Verwendung der Trennschicht im Mikrokontakor zur Untersuchung der Temperatur- und Methanolbeständigkeit.....	164
<b>Abbildung 73:</b> Ausschnitt einer einzelnen Zelle des Zellenmodells für die Modellierung der gas/flüssig-Phasentrennung inklusive der Stofftransportwege/-mechanismen an der Trennschicht. ....	167
<b>Abbildung 74:</b> Einfluss der Modellparameter (Bedeckungsgrad $\theta$ , Strömungszustand $f_K$ (Strömungszustand), kritischer Trenngrad $\eta_{\text{S,krit}}$ , Druckverlust $\Delta p$ , effektiver Permeabilitätskoeffizient $\kappa_{\text{eff}}$ und Volumenstrom $\dot{V}$ ) auf den Verlauf der Abtrenngrads, beispielhaft gezeigt für einen Volumenstrom von 2,5 ml/min. ....	177
<b>Abbildung 75:</b> Mikrokontakormodell (idealisiert), aufgeteilt in drei Druckverlustteilstrecken, kombiniert mit einem Zellenmodell für die gas/flüssig-Phasentrennung im Separationsbereich. ....	179
<b>Abbildung 76:</b> Experimenteller im Vergleich zu modelliertem Druckverlust.....	181
<b>Abbildung 77:</b> Vergleich zwischen experimentellem und modelliertem Druckverlust $\theta_{\text{MIII}}$ in einem mikrosiebasierten Mikrokontakor während der gas/flüssig-Phasentrennung in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom. Darstellung erfolgt als a) Rohdaten und b) korrigiert Rohdaten.....	182
<b>Abbildung 78:</b> Modellierte Abtrenngradverläufe für einen mikrosiebasierten und einen membranbasierten Mikrokontakor in Abhängigkeit vom Feedgas-Volumenstrom.....	184
<b>Abbildung 79:</b> Designvorschlag in Zusammenarbeit mit dem ZBT's zur Zusammenführung der Bipolarplatten und der Trenneinheit. ....	186

**Abbildung 80:** Schematische Darstellung des Designvorschlags der auf der Bipolarplatte integrierten Separationseinheit.....189

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Reaktionsvorgänge in einer $\mu$ Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. ....	3
<b>Tabelle 2:</b> Typische Zweiphasenströmungsformen und Trends des Druckverlustes in einem rechteckigen Mikrokanal in Abhängigkeit des Feedgas Volmenstroms (Gasmenge) (adaptiert von Choi et al. [42]). ....	21
<b>Tabelle 3:</b> Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung [47] ....	25
<b>Tabelle 4:</b> Kategorien der Benetzbarkeit in Abhängigkeit der Wechselwirkungskräfte. ...	27
<b>Tabelle 5:</b> Empirische Formeln für die Berechnung der Tortuosität poröser Membranen.	46
<b>Tabelle 6:</b> Permeabilitätskoeffizienten für poröse Strukturen nach Krishna et al. [73]. ....	48
<b>Tabelle 7:</b> Antoine-Parameter für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks $p_{i,sat}(T)$ ..	62
<b>Tabelle 8:</b> Zusammenfassung der Kenndaten verschiedener hydrophober Membranen. ...	74
<b>Tabelle 9:</b> Zusammenfassung der Kenndaten verschiedener Mikrosiebhersteller. ....	76
<b>Tabelle 10:</b> Beschichtungsverfahren und –Beschichtungsmaterialien. ....	85
<b>Tabelle 11:</b> Parameter für hydrophile $\text{SiO}_2$ - und hydrophobe a-C:H:Si:O-Schichten.....	90
<b>Tabelle 12:</b> Ergebnis der Schichtdickenbestimmung mittels Interferometrie und Elliposmetrie.....	93
<b>Tabelle 13:</b> Prüfflüssigkeiten zur Bestimmung der dispersen und polaren spezifischen Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Modell).....	96
<b>Tabelle 14:</b> Zusammenstellung der experimentell ermittelten Beschichtungseigenschaften für a-C:H:Si:O- und $\text{SiO}_2$ -Schichten an Referenzproben aus Silizium und Nickel. ....	98
<b>Tabelle 15:</b> Experimenteller WEP-Wert für verschiedene Haftvermittler und Lösungsmittel. ....	108
<b>Tabelle 16:</b> Bauteile- und Stückliste für modulare Messzelle zur Modulcharakterisierung. ....	114
<b>Tabelle 17:</b> Tabellarische Übersicht der experimentell verwendeten Mikrokontakte. ....	116
<b>Tabelle 18:</b> Spezifikationen der verwendeten mini CORI-FLOW™'s and MFC's. ....	118

<b>Tabelle 19:</b> Mikrokontaktor-Systemvarianten für die aktive gas/flüssig-Phasentrennung. .....	120
<b>Tabelle 20:</b> Zusammenfassung der Versuchsparameter für die Druckverlustbestimmung. .....	124
<b>Tabelle 21:</b> Zusammenfassung der Versuchsparameter für jedes Bewertungskriterium..	125
<b>Tabelle 22:</b> Prüfungspositionen für die lageunabhängige gas/flüssig-Phasentrennung. ...	128
<b>Tabelle 23:</b> Zusammenfassung der Versuchsparameter für jedes Bewertungskriterium..	129
<b>Tabelle 24:</b> Effektiver Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten. .....	131
<b>Tabelle 25:</b> Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten. ....	132
<b>Tabelle 26:</b> Vergleich der Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Trennschichten. ....	132
<b>Tabelle 27:</b> Permeabilitätskoeffizient $\kappa$ für mäandrierende Mikrokontakoren mit 1, 5 und 10 Kanalschlingen unter Verwendung einer Aspire <sup>®</sup> QL217 Membran.....	135
<b>Tabelle 28:</b> Knudsen-Zahl für synthetische Luft, Kohlenstoffdioxid und Wasser.....	137
<b>Tabelle 29:</b> Identifizierung und Kategorisierung der Strömungsregime nach Choi et al. [42]. ....	146
<b>Tabelle 30:</b> Theoretische und experimentelle CO <sub>2</sub> -Mengen für verschiedene Stromdichten. .....	155
<b>Tabelle 31:</b> Vergleich der effektiven Permeabilitätskoeffizienten für verschiedene Strömungszustände in Verbindung mit der aktiven Membranfläche.....	161
<b>Tabelle 32:</b> Strömungsabhängige Chisholm-Parameter Korrelationen nach Choi et al. [42]. .....	170
<b>Tabelle 33:</b> Modellvariantenvergleich für die Ermittlung des Bedeckungsgrad $\theta_1$ . ....	172
<b>Tabelle 34:</b> Annahmen für die ein- und zweiphasige Druckverlustmodellierung.....	180

## Literaturverzeichnis

- [1] U. Krewer, Portable Energiesysteme: Von elektrochemischer Wandlung bis Energy Harvesting, *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) 1974–1983. <https://doi.org/10.1002/cite.201100084>.
- [2] S.B. Schaevitz, Powering the wireless world with MEMS, *Proceedings of SPIE* 8248 (2012) 1-15. <https://doi.org/10.1117/12.924356>.
- [3] E. Rummich, Energiespeicher, *Elektrotech. Inftech.* 130 (2013) 143–144. <https://doi.org/10.1007/s00502-013-0152-2>.
- [4] E. Rahimzei, K. Sann, M. Vogel, *Kompendium: Li-Ionen-Batterien: Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen*, 2015. <https://shop.vde.com/de/kompendium-li-ionen-batterien> (accessed 20 February 2018).
- [5] A. König, L. Nicoletti, D. Schröder, S. Wolff, A. Waclaw, M. Lienkamp, An Overview of Parameter and Cost for Battery Electric Vehicles, *WEVJ* 12 (2021) 21. <https://doi.org/10.3390/wevj12010021>.
- [6] X. Li, A. Faghri, Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions, *Journal of Power Sources* 226 (2013) 223–240. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.061>.
- [7] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L.K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 2942–2964. <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>.
- [8] R. Rashidi, I. Dincer, G.F. Naterer, P. Berg, Performance evaluation of direct methanol fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.044>.
- [9] Novosolution, *Freezing Points of Methanol/Water Solutions*, 2013. <http://novosolution.ca/images/Freezing-Points-Methanol.pdf> (accessed 20 February 2018).

- [10] S. Burgmann, Aufbau einer  $\mu$ Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, Duisburg, 2015.
- [11] N. Paust, S. Krumbholz, S. Munt, C. Müller, P. Koltay, R. Zengerle, C. Ziegler, Self-regulating passive fuel supply for small direct methanol fuel cells operating in all orientations, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.030>.
- [12] F. Zenith, U. Krewer, Modelling, dynamics and control of a portable DMFC system, *Journal of Process Control* 20 (2010) 630–642. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2010.02.014>.
- [13] F. Zenith, C. Weinzierl, U. Krewer, Model-based analysis of the feasibility envelope for autonomous operation of a portable direct methanol fuel-cell system, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 4411–4419. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.03.055>.
- [14] D.D. Meng, J. Kim, C.-J. Kim, A degassing plate with hydrophobic bubble capture and distributed venting for microfluidic devices, *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 419–424. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/16/2/028>.
- [15] D.D. Meng, T. Cubaud, C.-M. Ho, C.-J. Kim, A Methanol-Tolerant Gas-Venting Microchannel for a Microdirect Methanol Fuel Cell, *J. Microelectromech. Syst.* 16 (2007) 1403–1410. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.910241>.
- [16] D.D. Meng, C.J. Kim, An active micro-direct methanol fuel cell with self-circulation of fuel and built-in removal of CO<sub>2</sub> bubbles, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 445–450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.037>.
- [17] N. Schüler, Entwurf und Charakterisierung eines Mikromembrankontaktors zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Methanol/Wasser-Gemischen. Dissertation, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2015.
- [18] M. Kraus, U. Krewer, Experimental analysis of the separation efficiency of an orientation independent gas/liquid membrane separator, *Separation and*

- 
- Purification Technology 81 (2011) 347–356.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.08.001>.
- [19] F. Zenith, M. Kraus, U. Krewer, Model-based analysis of micro-separators for portable direct methanol fuel-cell systems, *Computers & Chemical Engineering* 38 (2012) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.11.005>.
- [20] M. Kraus, Gas liquid micro separation and its application to direct methanol fuel cell systems. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2014, Shaker, Aachen, 2015.
- [21] J. Xu, R. Vaillant, D. Attinger, Use of a porous membrane for gas bubble removal in microfluidic channels: Physical mechanisms and design criteria, *Microfluid Nanofluid* 9 (2010) 765–772. <https://doi.org/10.1007/s10404-010-0592-5>.
- [22] M.P. David, J.E. Steinbrenner, J. Miler, K.E. Goodson, Adiabatic and diabatic two-phase venting flow in a microchannel, *International Journal of Multiphase Flow* 37 (2011) 1135–1146. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.06.013>.
- [23] A. Fazeli, S. Moghaddam, Microscale phase separator for selective extraction of CO<sub>2</sub> from methanol solution flow, *Journal of Power Sources* 271 (2014) 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.150>.
- [24] C.J.M. van Rijn, M.C. Elwenspoek, Micro filtration membrane sieve with silicon micro machining for industrial and biomedical applications, in: *IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS 1995*, IEEE Computer Society, 1995.
- [25] Kuiper, S., van Rijn, C.J.M. Nijdam, W. Krijnen, G.J.M. Elwenspoek, M.C., Determination of particle-release conditions in microfiltration: A simple single-particle model tested on a model membrane, *Journal of Membrane Science* 180 (2000) 15–28. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00430-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00430-0).

- [26] J.M. Yang, C.-M. Ho, X. Yang, Y.-C. Tai, Micromachined Particle Filter With Low Power Dissipation, *J. Fluids Eng.* 123 (2001) 899. <https://doi.org/10.1115/1.1399285>.
- [27] M. Gironès, Z. Borneman, R.G.H. Lammertink, M. Wessling, The role of wetting on the water flux performance of microsieve membranes, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.006>.
- [28] T. Verwijst, J. Baggerman, F. Liebermann, C.J.M. van Rijn, High-frequency flow reversal for continuous microfiltration of milk with microsieves, *Journal of Membrane Science* 494 (2015) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.048>.
- [29] D.D. Meng, J. Kim, C.-J. Kim, A distributed gas breather for micro direct methanol fuel cell ( $\mu$ -DMFC). *Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical System (MEMS)* (2003). <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2003.1189804>.
- [30] S.-W. Lee, S.-C. Wong, Design and fabrication of multidirectional microbubble separator, *Proceedings of SPIE* 5718 (2005) 194–199. <https://doi.org/10.1117/12.587644>.
- [31] C.H. Amon, S.-C. Yao, X. Tang, C.-C. Hsieh, Y. Alyousef, M. Vladimer, G.K. Fedder, Micro-electro-mechanical systems (MEMS)-based micro-scale direct methanol fuel cell development, *Energy* 31 (2006) 636–649. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.016>.
- [32] B.R. Alexander, E.N. Wang, Design of a Microbreather for Two-Phase Microchannel Heat Sinks, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 13 (2009) 151–164. <https://doi.org/10.1080/15567260903058074>.
- [33] I. Gehrke, Metallische Mikrosiebe: Mikrotechnische Herstellung und filtertechnische Charakterisierung. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2007.
- [34] E. Stahl, Charakterisierung metallischer Mikrosiebe zur Gasreinigung am Beispiel der Feinentstaubung von Holzfeuerungsabgasen. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2011.

- 
- [35] I. Saxena, A. Agrawal, S.S. Joshi, Fabrication of microfilters using excimer laser micromachining and testing of pressure drop, *J. Micromech. Microeng.* 19 (2009) 25025. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/2/025025>.
- [36] B. Dercks, R. Zecirovic, G. Ruffert, M.P. Grün, M. Grünwald, Ein flexibles, mikrostrukturiertes Modul für die Desorption: Der High Efficiency Contactor, *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) 1125–1128. <https://doi.org/10.1002/cite.201100051>.
- [37] A. Constantinou, F. Ghiotto, K.F. Lam, A. Gavriilidis, Stripping of acetone from water with microfabricated and membrane gas-liquid contactors, *Analyst* 139 (2014) 266–272. <https://doi.org/10.1039/c3an00963g>.
- [38] A. Nazir, K. Schroën, R. Boom, High-throughput premix membrane emulsification using nickel sieves having straight-through pores, *Journal of Membrane Science* 383 (2011) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.051>.
- [39] K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik, D.L. Sadowski, Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: Two-phase flow patterns, *International Journal of Multiphase Flow* 25 (1999) 377–394. [https://doi.org/10.1016/S0301-9322\(98\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(98)00054-8).
- [40] M. Kawaji, P.M.-Y. Chung, ADIABATIC GAS-LIQUID FLOW IN MICROCHANNELS, *Microscale Thermophysical Engineering* 8 (2004) 239–257. <https://doi.org/10.1080/10893950490477518>.
- [41] C.L. Ong, J.R. Thome, Macro-to-microchannel transition in two-phase flow: Part 1 – Two-phase flow patterns and film thickness measurements.
- [42] C. Choi, M. Kim, Flow pattern based correlations of two-phase pressure drop in rectangular microchannels, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 32 (2011) 1199–1207. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.08.002>.
- [43] S.C. Cho, Y. Wang, Two-phase flow dynamics in a micro channel with heterogeneous surfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 71 (2014) 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.023>.

- [44] D. Huh, C.-H. Kuo, J.B. Grotberg, S. Takayama, Gas-liquid two-phase flow patterns in rectangular polymeric microchannels: Effect of surface wetting properties, *New J. Phys.* 11 (2009) 75034. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/075034>.
- [45] R.W. Lockart, R.C. Martinelli, Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes, *Chemical Engineering Progress* 45 (1949) 39–48.
- [46] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805) 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- [47] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 611–614. <https://doi.org/10.1021/je00019a016>.
- [48] N.-T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics*, secondnd ed., Artech House, Boston, 2006.
- [49] R.G. Guide, A study of the sodium sluminate-abietate size precipitates. Ph.D. Thesis, Appleton, Wisconsin, 1959.
- [50] J. Drelich, The Effect of Drop (Bubble) Size on Contact Angle at Solid Surfaces, *The Journal of Adhesion* 63 (1997) 31–51. <https://doi.org/10.1080/00218469708015212>.
- [51] T. Engländer, D. Wiegel, L. Naji, K. Arnold, Dehydration of Glass Surfaces Studied by Contact Angle Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996) 635–636. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0260>.
- [52] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [53] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, *Farbe und Lack* 77 (1971) 997–1006.

- 
- [54] D.H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, *The Journal of Adhesion* 2 (1970) 66–81.  
<https://doi.org/10.1080/0021846708544582>.
- [55] R.N. Wenzel, Surface Roughness and Contact Angle.
- [56] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
- [57] M.A. Raza, E.S. Kooij, A. van Silfhout, B. Poelsema, Superhydrophobic surfaces by anomalous fluoroalkylsilane self-assembly on silica nanosphere arrays, *Langmuir* 26 (2010) 12962–12972.  
<https://doi.org/10.1021/la101867z>.
- [58] P.S.d. Laplace, *Traité de mécanique céleste. Tome Quatrième*, chez J. B. M. Duprat; chez F. T. de la Garde, 1805.
- [59] Diversified Enterprises, *Surface Energy Data for PTFE*, 2018.
- [60] A. Serizawa, Z. Feng, Z. Kawara, Two-phase flow in microchannels, *Experimental Thermal and Fluid Science* 26 (2002) 703–714.  
[https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(02\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(02)00175-9).
- [61] M. Suo, *Two-Phase Flow in Capillary Tubes*. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1960.
- [62] N. Brauner, D.M. Maron, Identification of the range of ‘small diameters’ conduits, regarding two-phase flow pattern transitions, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 19 (1992) 29–39.  
[https://doi.org/10.1016/0735-1933\(92\)90061-L](https://doi.org/10.1016/0735-1933(92)90061-L).
- [63] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, third. ed., fourth. printing, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2011.
- [64] E.N. Fuller, J.C. Giddings, A Comparison of Methods for Predicting Gaseous Diffusion Coefficients, *Journal of Chromatographic Science* 3 (1965) 222–227. <https://doi.org/10.1093/chromsci/3.7.222>.
- [65] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. de Wilde, *Chemical reactor analysis and design*, third. ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2011.

- [66] J.S. Mackie, P. Meares, The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane I. Theoretical, *Proc. R. Soc. Lond. A* 232 (1955) 498–509. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0234>.
- [67] T. Elias-Kohav, S. Moshe, D. Avnir, Steady-state diffusion and reactions in catalytic fractal porous media, *Chemical Engineering Science* 46 (1991) 2787–2798. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85148-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85148-Q).
- [68] S.B. Iversen, V.K. Bhatia, K. Dam-Johansen, G. Jonsson, Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 130 (1997) 205–217. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00026-4).
- [69] B.P. Boudreau, The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 3139–3142. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00158-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00158-5).
- [70] L. Pisani, Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media, *Transport in Porous Media* 88 (2011) 193–203. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9734-9>.
- [71] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 3748–3755. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.041>.
- [72] H. Darcy, *Les fontaines publiques de dijon* ed 1856, Hachette Livre-Bnf, [Place of publication not identified], 2012.
- [73] R. Krishna, J.A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 861–911. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00458-7).
- [74] K.H. Jensen, A.X.C.N. Valente, H.A. Stone, Flow rate through microfilters: Influence of the pore size distribution, hydrodynamic interactions, wall slip, and inertia, *Physics of Fluids* 26 (2014) 52004. <https://doi.org/10.1063/1.4876937>.

- 
- [75] R.A. Sampson, On Stokes's Current Function, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 182 (1891) 449–518. <https://doi.org/10.1098/rsta.1891.0012>.
- [76] Z. Dagan, S. Weinbaum, R. Pfeffer, An infinite-series solution for the creeping motion through an orifice of finite length, *J. Fluid Mech.* 115 (1982) 505. <https://doi.org/10.1017/S0022112082000883>.
- [77] K.-K. Tio, S.S. Sadhal, Boundary conditions for stokes flows near a porous membrane, *Appl. Sci. Res.* 52 (1994) 1–20. <https://doi.org/10.1007/BF00849164>.
- [78] M. Akbari, A. Tamayol, M. Bahrami, A General Model for Predicting Low Reynolds Number Flow Pressure Drop in Non-Uniform Microchannels of Non-Circular Cross Section in Continuum and Slip-Flow Regimes, *J. Fluids Eng.* 135 (2013) 71205. <https://doi.org/10.1115/1.4023785>.
- [79] M. Akbari, D. Sinton, M. Bahrami, Viscous flow in variable cross-section microchannels of arbitrary shapes, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 3970–3978. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.028>.
- [80] A.S. Ziarani, R. Aguilera, Knudsen's Permeability Correction for Tight Porous Media, *Transp Porous Med* 91 (2012) 239–260. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9842-6>.
- [81] VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen, 11th ed.
- [82] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, A.P. Malinauskas, Gas transport in porous media: The dusty-gas model, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [83] P. Čapek, A. Seidel-Morgenstern, Multicomponent mass transport in porous solids and estimation of transport parameters, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 227–237. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00867-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00867-X).
- [84] F. Keil, *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.

- [85] C. Rickmann, Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken: Theoretische und experimentelle Untersuchungen. Dissertation, Hamburg-Harburg, 1997.
- [86] A. Tuchlenski, O. Schramm, A. Seidel-Morgenstern, Experimentelle Untersuchung der Diffusion von Gasgemischen in porösen Feststoffen, *Chemie Ingenieur Technik* 69 (1997) 1117–1123. <https://doi.org/10.1002/cite.330690812>.
- [87] L. Shui, *Two-phase Flow in Micro and Nanofluidic Devices*, 2009.
- [88] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, fifth. ed., internat. ed., McGraw-Hill, New York, NY, 2001.
- [89] R.F. Weiss, Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, *Marine Chemistry* 2 (1974) 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2).
- [90] N. Schüler, K. Hecht, M. Kraut, R. Dittmeyer, On the Solubility of Carbon Dioxide in Binary Water–Methanol Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2304–2308. <https://doi.org/10.1021/je300332b>.
- [91] Y. Lv, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.067>.
- [92] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, A FTIR–ATR study of liquid diffusion processes in PET films: Comparison of water with simple alcohols, *Polymer* 41 (2000) 2521–2534. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00405-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00405-X).
- [93] Clarcor Industrial Air, Data Sheet aspire<sup>®</sup> ePTFE Membrane Laminate. Aspire<sup>®</sup> QP955, 2014.
- [94] Clarcor Industrial Air, Data Sheet aspire<sup>®</sup> ePTFE Membrane Laminate. Aspire<sup>®</sup> QL217, 2014.
- [95] Pall Corporaton, Data Sheet Supor<sup>®</sup> R Membrane. Supor 200PR, 2009.

- 
- [96] Pall Corporaton, Data Sheet Versapor<sup>®</sup> R Membrane. Versapor 200PR, 2010.
- [97] K. Hecht, *Microreactors for Gas/Liquid Reactions: The Role of Surface Properties*, Karlsruhe, 2013.
- [98] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, sixth., korr. und verb. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2014.
- [99] J.E. Crowell, Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003) S88-S95. <https://doi.org/10.1116/1.1600451>.
- [100] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37 (2002) 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- [101] A. Sonnenfeld, T.M. Tun, L. Zajíčková, K.V. Kozlov, H.-E. Wagner, J.F. Behnke, R. Hippler, Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure; A Comparison, *Plasmas and Polymers* 6 (2001) 237–266. <https://doi.org/10.1023/A:1014414016164>.
- [102] T. Grotjahn, *PECVD Prozessüberwachung - Wiederholbare Nutzung technischer Plasmen*. Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2015, Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 2015.
- [103] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers, *Surface Science* 573 (2004) 379–390. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.008>.
- [104] Y. Gao, I. Gereige, A. El Labban, D. Cha, T.T. Isimjan, P.M. Beaujuge, Highly transparent and UV-resistant superhydrophobic SiO<sub>2</sub>-coated ZnO nanorod arrays, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 2219–2223. <https://doi.org/10.1021/am405513k>.

- [105] A. Hibara, S. Iwayama, S. Matsuoka, M. Ueno, Y. Kikutani, M. Tokeshi, T. Kitamori, Surface modification method of microchannels for gas-liquid two-phase flow in microchips, *Anal. Chem.* 77 (2005) 943–947. <https://doi.org/10.1021/ac0490088>.
- [106] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, H. Dimigen, Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 739–745. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)08201-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)08201-4).
- [107] M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, H. Dimigen, Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 454–458. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00237-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00237-9).
- [108] K. Bewilogua, I. Bialuch, H. Ruske, K. Weigel, Preparation of a-C: H/a-C:H:Si:O and a-C:H/a-C:H:Si multilayer coatings by PACVD, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.020>.
- [109] J. Schwarz, M. Schmidt, A. Ohl, Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge, *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 859–864. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00319-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00319-8).
- [110] R.S. Butter, D.R. Waterman, A.H. Lettington, R.T. Ramos, E.J. Fordham, Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings, *Thin Solid Films* 311 (1997) 107–113. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00337-4).
- [111] Š. Meškinis, A. Tamulevičienė, Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiO<sub>x</sub> Containing DLC) Films: A Review, *ms* 17 (2011). <https://doi.org/10.5755/j01.ms.17.4.770>.
- [112] I. Bertóti, A. Tóth, M. Mohai, J. Szépvölgyi, Chemical structure and mechanical properties of Si-containing a-C:H and a-C thin films and their Cr- and W-containing derivatives, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.041>.

- 
- [113] H.G. Tompkins, W.A. MacGahan, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: A user's guide, Wiley, New York, NY, 1999.
- [114] U.P. Kumar, W. Haifeng, N.K. Mohan, M.P. Kothiyal, White light interferometry for surface profiling with a colour CCD, *Optics and Lasers in Engineering* 50 (2012) 1084–1088. <https://doi.org/10.1016/j.optlas-eng.2012.02.002>.
- [115] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels 87.040, 2011 (accessed 13 November 2017).
- [116] G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface, *Journal of Colloid and Interface Science* 119 (1987) 352–361. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90280-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90280-3).
- [117] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *J. polym. sci., C Polym. symp.* 34 (1971) 19–30. <https://doi.org/10.1002/polc.5070340105>.
- [118] M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, M. Thompson, Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane, *Langmuir* 10 (1994) 3607–3614. <https://doi.org/10.1021/la00022a038>.
- [119] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces, *Science* 318 (2007) 1618–1622. <https://doi.org/10.1126/science.1148326>.
- [120] S.J. Park, K.-R. Lee, S.-H. Ahn, J.-G. Kim, Instability of diamond-like carbon (DLC) films during sliding in aqueous environment, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.12.035>.
- [121] Diversified Enterprises, Surface Energy Data for PMMA, Claremont, New Hampshire, 2018.

- [122] S.G. Jennings, The mean free path in air, *Journal of Aerosol Science* 19 (1988) 159–166. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90219-4](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90219-4).
- [123] E.E. Petersen, Diffusion in a pore of varying cross section, *AIChE J.* 4 (1958) 343–345. <https://doi.org/10.1002/aic.690040322>.
- [124] A.S. Michaels, Diffusion in a pore of irregular cross section—a simplified treatment, *AIChE J.* 5 (1959) 270–271. <https://doi.org/10.1002/aic.690050229>.
- [125] D. Chisholm, A theoretical basis for the Lockhart-Martinelli correlation for two-phase flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 10 (1967) 1767–1778. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(67\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(67)90047-6).
- [126] Y.H. Cai, J. Hu, H.P. Ma, B.L. Yi, H.M. Zhang, Effects of hydrophilic/hydrophobic properties on the water behavior in the micro-channels of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 843–848. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.110>.
- [127] F.-M. Chang, Y.-J. Sheng, S.-L. Cheng, H.-K. Tsao, Tiny bubble removal by gas flow through porous superhydrophobic surfaces: Ostwald ripening, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 264102. <https://doi.org/10.1063/1.2953703>.
- [128] C. Fang, J.E. Steinbrenner, F.-M. Wang, K.E. Goodson, Impact of wall hydrophobicity on condensation flow and heat transfer in silicon microchannels, *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 45018. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/4/045018>.
- [129] V. Jokinen, S. Franssila, Capillarity in microfluidic channels with hydrophilic and hydrophobic walls, *Microfluid Nanofluid* 5 (2008) 443–448. <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0263-y>.
- [130] J.-C. Shyu, K.-S. Yang, W.-S. Chen, S.-Y. Chang, C.-C. Wang, A STUDY OF BUBBLE VENTING IN A MICROCHANNEL WITH HYDROPHOBIC NANOPOROUS MEMBRANES, *J Flow Vis Image Proc* 18 (2011) 1–10. <https://doi.org/10.1615/JFlowVisImageProc.v18.i1.10>.

- 
- [131] G.C. Unni, Effect of hydrophobicity and surface roughness on two-phase flow in rectangular microchannels. Doctoral Dissertation, Chemical and Biochemical Engineering, Missouri University of Science and Technology, Missouri, 2011.
- [132] M. Musterd, V. van Steijn, C.R. Kleijn, M.T. Kreutzer, Calculating the volume of elongated bubbles and droplets in microchannels from a top view image, *RSC Adv* 5 (2015) 16042–16049.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA15163A>.
- [133] S.M. Zivi, Estimation of Steady-State Steam Void-Fraction by Means of the Principle of Minimum Entropy Production, *J. Heat Transfer* 86 (1964) 247.  
<https://doi.org/10.1115/1.3687113>.
- [134] A.K. Gupta, A.S. Teja, X.S. Chai, J.Y. Zhu, Henry's constants of n-alkanols (methanol through n-hexanol) in water at temperatures between 40°C and 90°C, *Fluid Phase Equilibria* 170 (2000) 183–192.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00350-2).