DITF
DEUTSCHE INSTITUTE FÜR
TEXTIL+FASERFORSCHUNG

BW-Elektrolyse, Workshop 1

19.10.2020

Neue Membranmaterialien für die Wasserelektrolyse

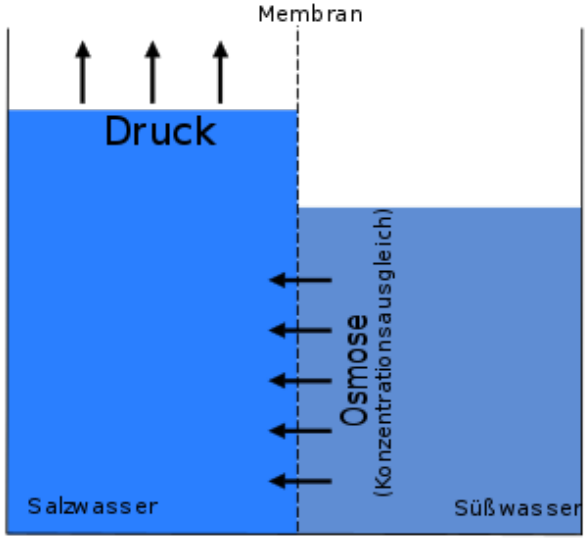
Über Komposite und neue Polymere

Hagen Altmann

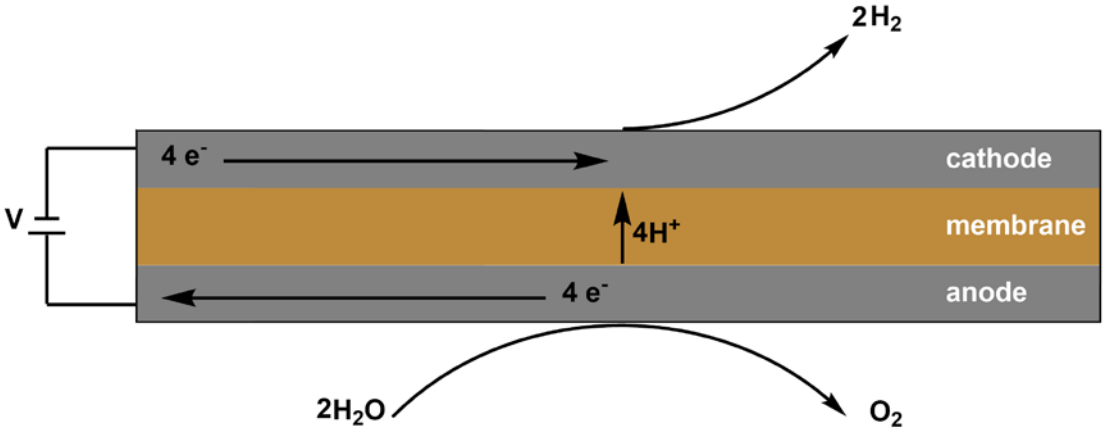
Was sind Membranen?

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Osmosekraftwerk



Wasserelektrolyse mit Proton Exchange Membrane



https://de.wikipedia.org/wiki/Osmosekraftwerk

Wofür Membranen?

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

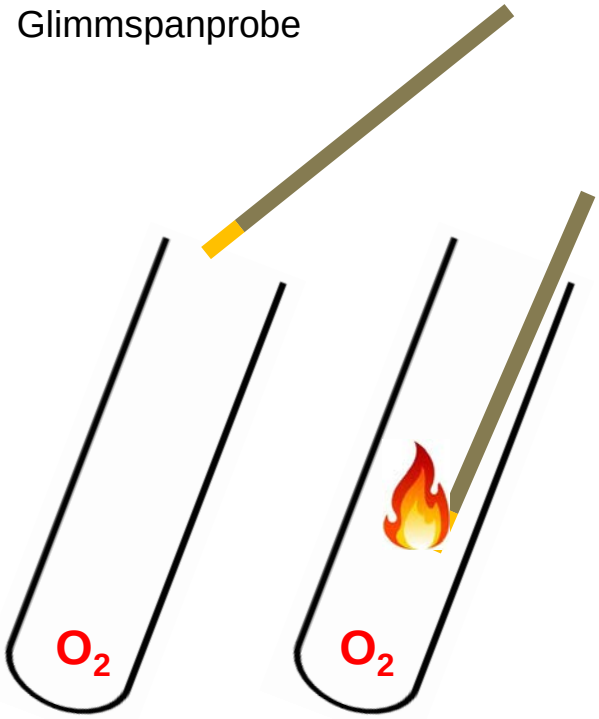
Hofmannscher Wasserspaltungsapparat

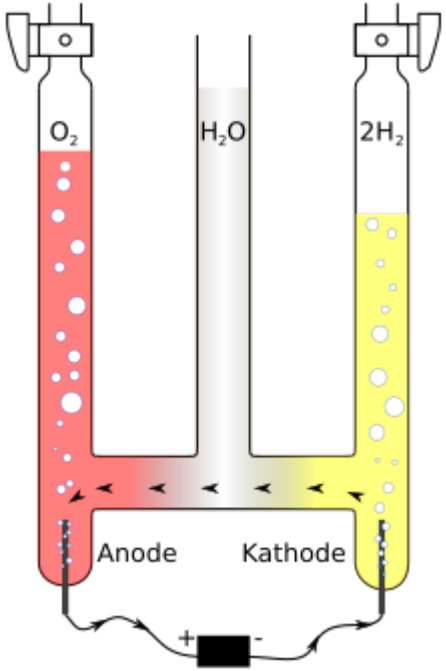
Gesamtreaktion:
$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 2\ H_2$

Anodenreaktion:
$6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3O^+ + O_2 + 4\ e^-$

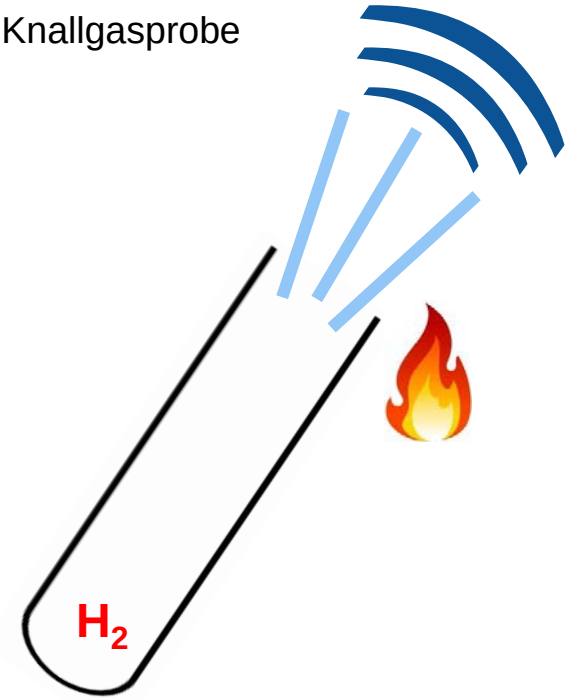
Kathodenreaktion:
$4\ H_3O^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2 + 4\ H_2O$

Glimmspanprobe





Knallgasprobe



August Wilhelm Hofmann: Introduction to Modern Chemistry, Experimental and Theoretic (1866);
https://www.pinterest.de/pin/613052568011804135/; https://de.wikipedia.org/wiki/Hofmannscher_Wasserzersetzungsapparat

Anforderungen an Membranen

- chemisch stabil gegen hohe pH-Werte
- hohe Leitfähigkeit (geringe ohmsche Widerstände)
- geringes Quellverhalten, geringer Wassertransport
- mechanische Stabilität
- Zyklenfestigkeit (Lastverhalten, Quellverhalten)
- kostengünstig

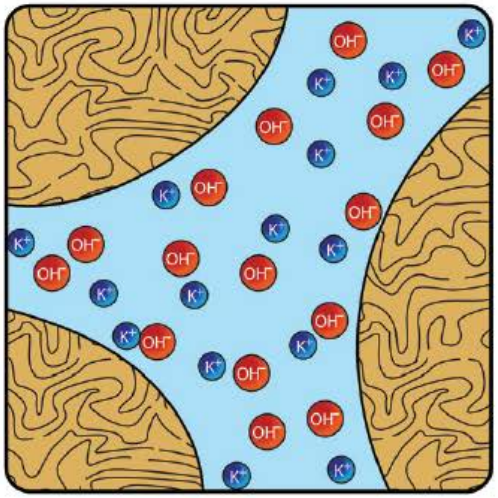
Ansatz der DITF

- Mechanische Verstärkung durch Vliese in der Membran
- dadurch entstehen weitere Möglichkeiten:
  - verschiedene Vliesmaterialien
  - Modifizierung der Vliese
    - durch Imprägnierung
    - nasschemisch
    - Elektronenstrahl
    - Oxidation

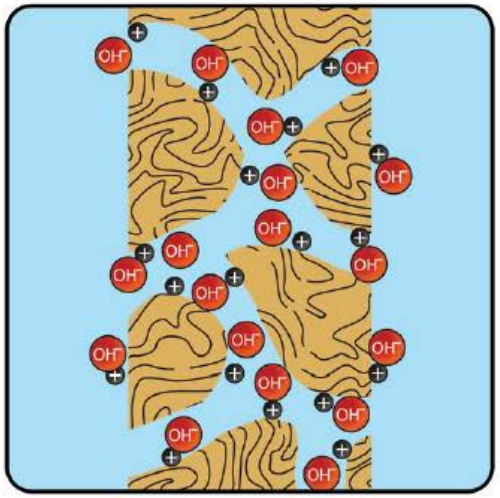
Arten von Membranen

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

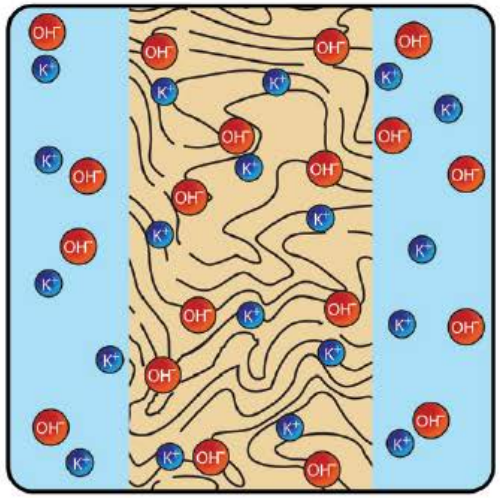
a Diaphragma



b Anion Exchange Membrane (AEM)



c Ionen-solvating



feste Phase | wässrige Phase | OH^- Hydroxidionen | K^+ Kaliumionen | ⊕ Kationen

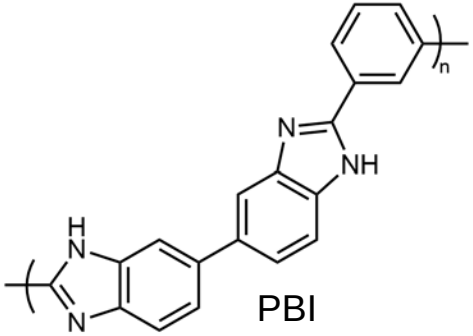
Poröse, häufig Polysulfon-basierte Materialien, oft mit anorganischen Füllstoffen (z.B. ZrO_2 bekannt als Zirfon)

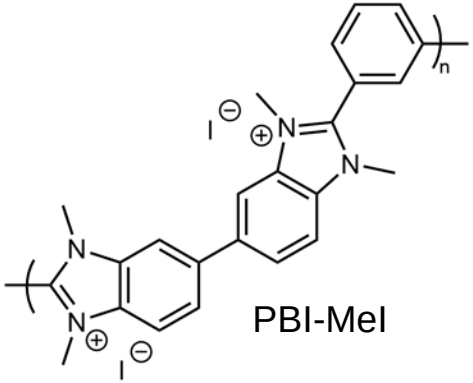
Polymere Materialien mit chemisch gebundenen Kationen; vergleichbar mit Proton Exchange Membranes (PEM) basierend auf PFSA (u. a. Nafion)

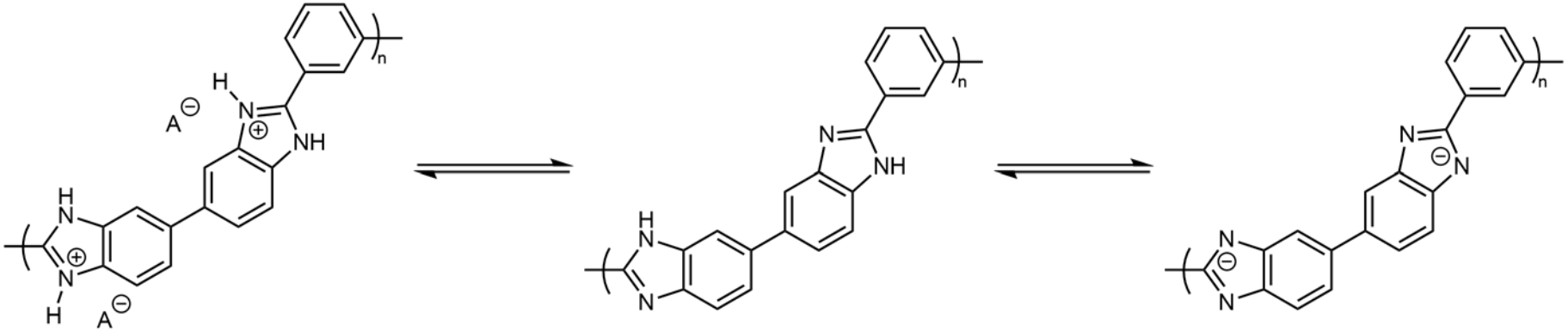
Gequollenes, nicht poröses, polymeres Material welches ionenleitfähig ist.

M. R. Kraglund, M. Carmo, G. Schiller, S. A. Ansar, D. Aili, E. Christensen, J. O. Jensen, *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*, *11*, 3313-3318;

Stand der Technik

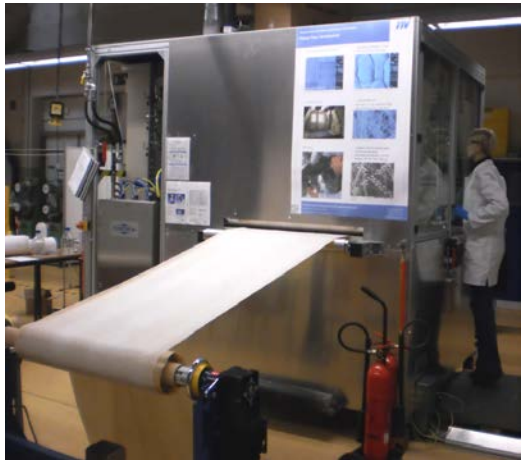






B. Xing, O. Savadogo, *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, 697-702; D. Henkensmeier, H.-R. Cho, H.-J. Kim, C. Nunes Kirchner, J. Leppin, A. Dyck, J. H. Jang, E. Cho, S.-W. Nam, T.-H. Lim, *Polym. Deg. Stab.*, **2012**, *97*, 264-272; D. Aili, K. Jankova, J. Han, N. J. Bjerrum, J. O. Jensen, Q. Li, *Polymer*, **2016**, *84*, 304-310; M. R. Karglund, D. Aili, K. Jankova, E. Christensen, Q. Li, J. O. Jensen, *J. Electrochem Soc.*, **2016**, *163*, *11*, F3125-F3131.

Entwicklung von Verstärkungsvliesen



Zentrifugenspinnen
Faserbildung durch Rotation
mit 50000 rpm, luftgestützt bei 60 kV
Demonstrator mit 3 Köpfen
bis zu 1 $kg_{Polymer}/(m \cdot hr)$
15 m/min

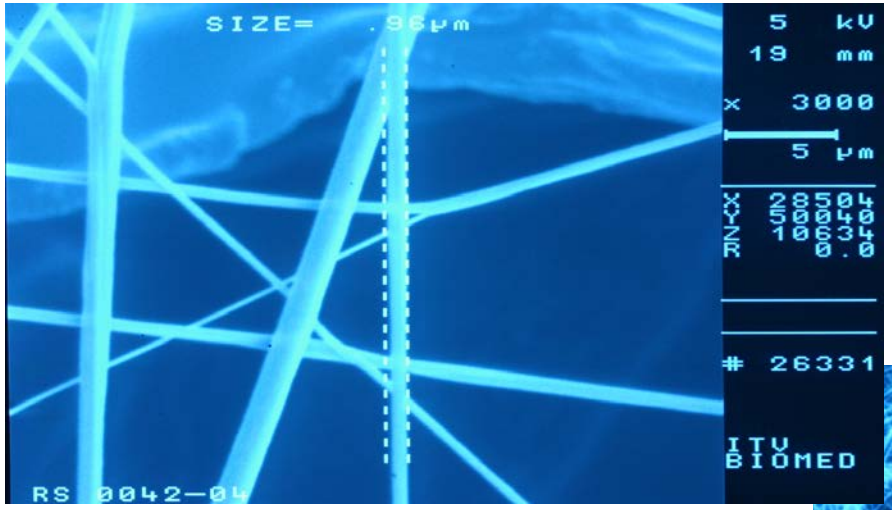
DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

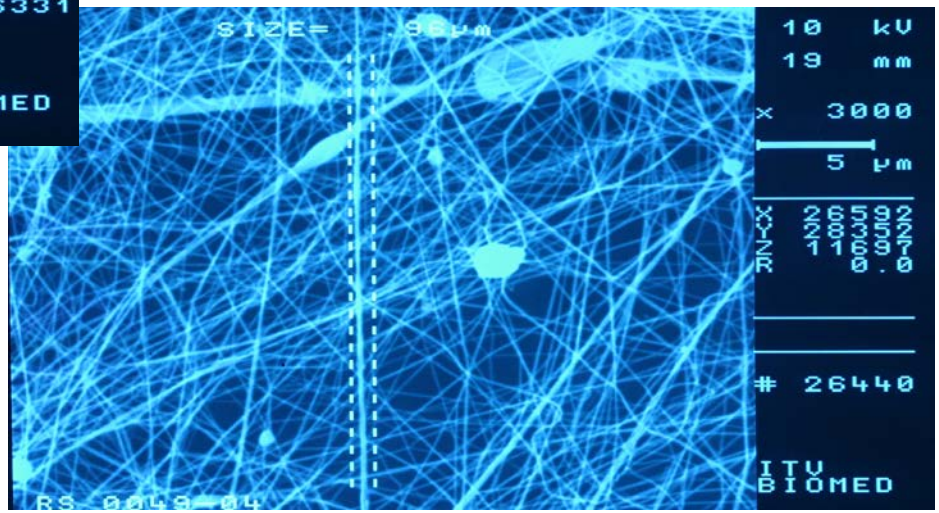
REITER

DIENES

Entwicklung von Verstärkungsvliesen

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG





Polymer 8 wt.-% in DMAc (oben)
und DMAc-Mischung (rechts)
Durchsatz 2.0 cm^3/min

Entwicklung von Verstärkungsvliesen

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Fragestellung
- Polymere
- Lösemittel(-mischungen)
- Lösemittelkonzentrationen
- Spinnparameter
- Verfestigung
- Transfer zur Membranherstellung

Analytik
- Lösungsviskosität
- Faserdurchmesser
- Flächengewicht
- Struktur (REM)
- Restlösemittel (NMR)
- Festigkeiten
- Kristallinität

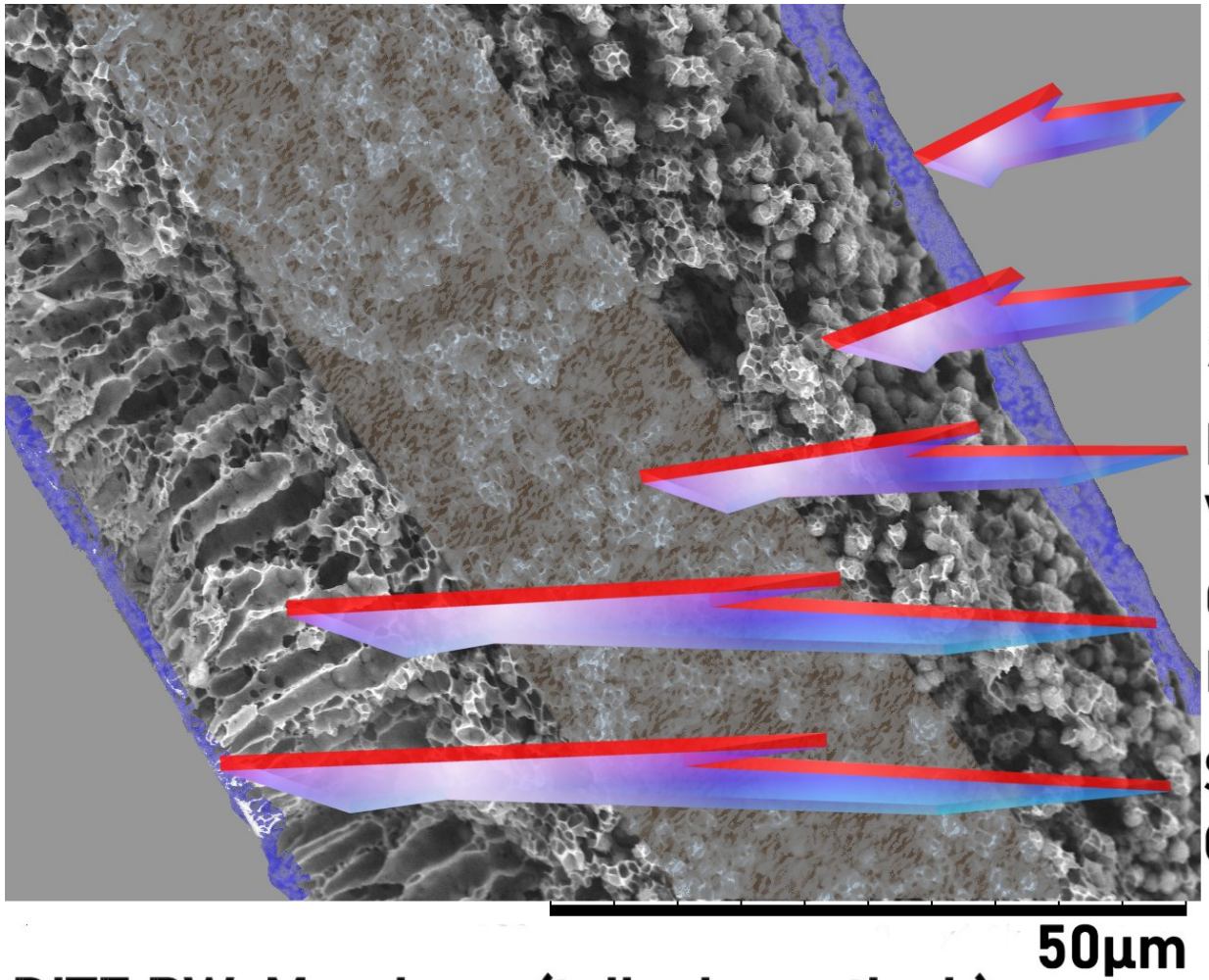
Lösungsansätze - Vliesausrüstung

Startgröße:
50cm x 30cm max. Fläche
30cm x 20cm Membrangröße

Herstellung Membran:
Fällung der Membran in Fällbad (Wasser)

Herstellung Folie:
Abdampfen des Lösungsmittels

Lösungsansätze – Vliesausrüstung



Legende Layer

Skin Schicht, Unterseite

Geschlossenporig, Schaumstruktur

Funktionalisiertes Vlies

Geschlossenporig, Fingerstruktur

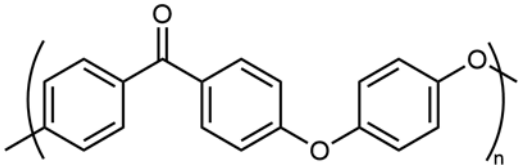
Skin Schicht, Oberseite

DITF BW-Membran (teilschematisch)

Lösungsansätze – Vliesausrüstung

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

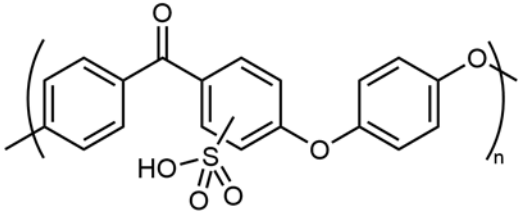
„Heterogene“ Modifizierung



PEEK

Ausrüstung durch
- Silikate
- Sulfate
- Phosphate

Chemische Modifizierung



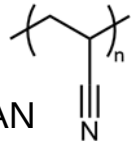
Ausrüstung durch
- Sulfate
- Phosphate

Lösungsansätze - Vliesausrüstung

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

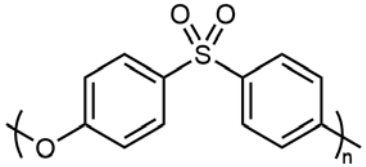
Ein Beispiel aus den Erfahrungen der DITF:
Chemische Modifizierung verschiedener Materialen durch Elektronenstrahlen

bereits eingesetzte Polymere:

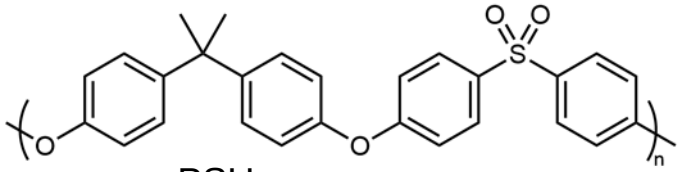


PAN

PVDF

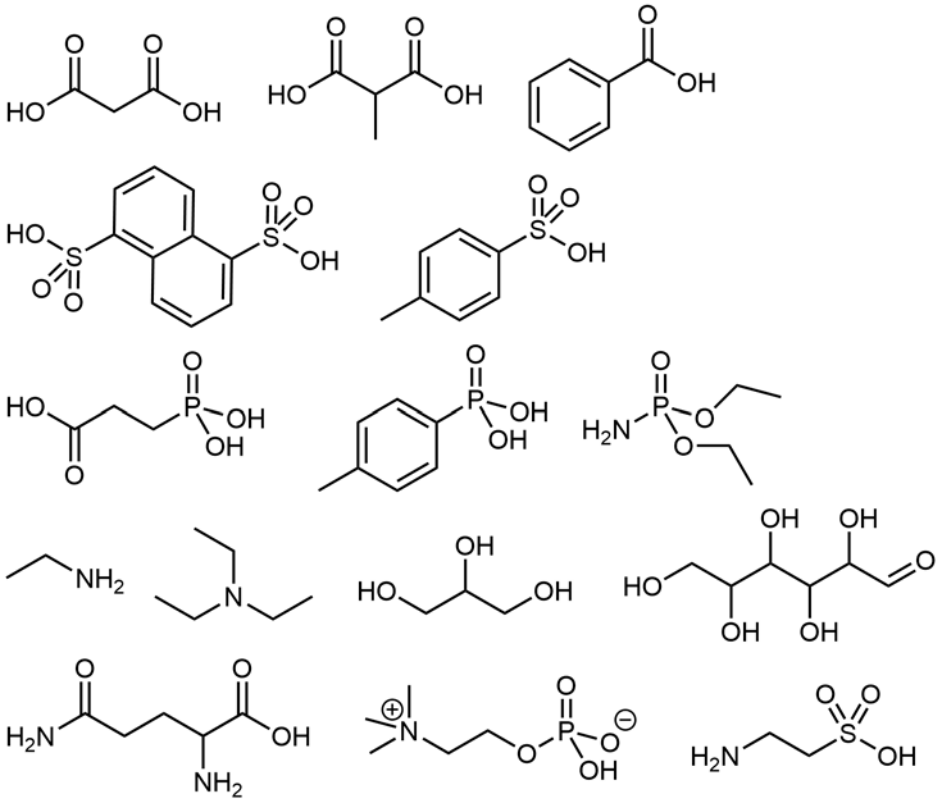


PES



PSU

bereits eingesetzte Monomere:

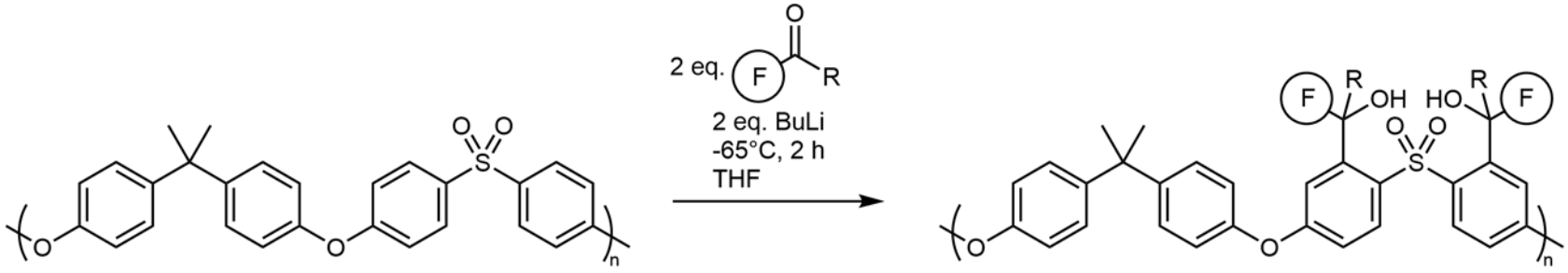


A. Schulze, B. Marquardt, S. Kaczmarek, R. Schubert, A. Prager, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 467-472; A. Schulze, B. Marquardt, M Went, A. Prager, M. R. Buchmeiser, *Water Sci. Technol.*, **2012**, *65*, *3*, 574-580.

Lösungsansätze – Chemische Polymermodifizierung

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Ein Beispiel aus den Erfahrungen der DITF:
Die chemische Modifizierung von PSU



Chemische Modifizierungen bekannter, erprobter und kommerziell erhältlicher Polymere erlaubt die Anpassung an viele Gegebenheiten

- Erhöhung der Leitfähigkeit
- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
- Variation der Zahl der chemischen Modifizierungen
- verschiedene Modifizierungen an einem Material

Membranverstärkung

DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Lokale Verstärkung der Membran

- Besserer Schutz der Membran gegen Beschädigung
- Verbesserte Montagefähgkeit bei großen Membranen
- Membran bleibt für Elektrolyse großflächig unbehindert zugänglich
- Zusammenspiel mit dem geplanten Verstärkungsrahmen (Aufspannen der Verstärkungsstruktur)

Membranverstärkung

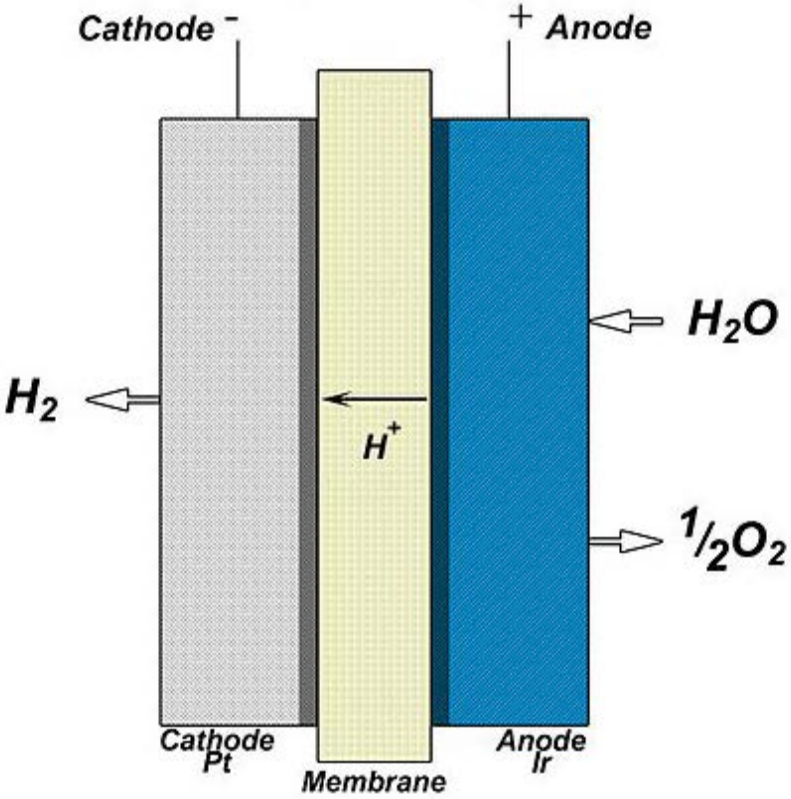
DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG

Umsetzung der Verstärkungsstruktur mittels additiver Fertigung

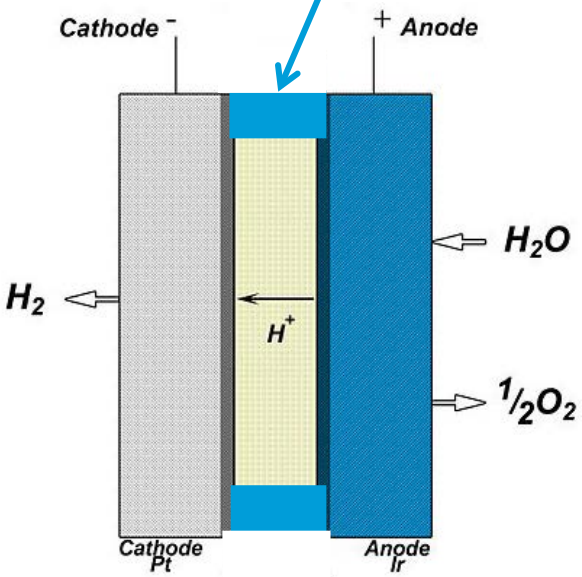
- Präzises Ablegen der Struktur auf einer auf einem Druckbett fixierten Membran
- Komplexe Strukturen möglich mit der Option für gezielte Gasführung
- Dünne Schichten mit guter Maschinentechnik möglich (< 50 µm)
- Materialien:
  - PAN(OX)
  - Polyolefine

Membrane als Festigkeitsträger

Membrane aus Vlies

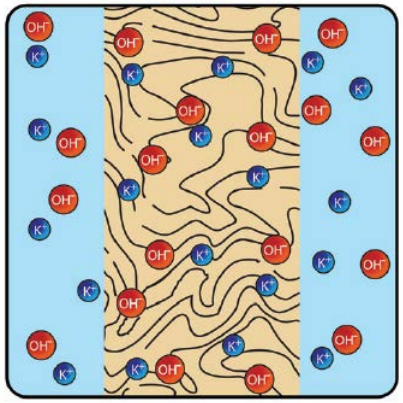
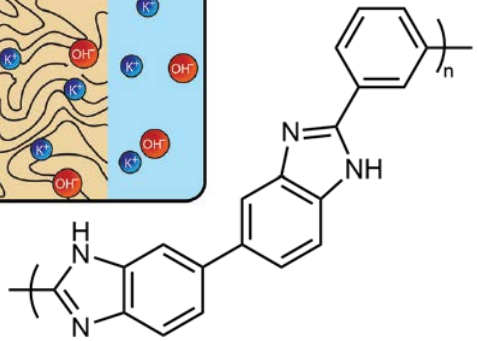
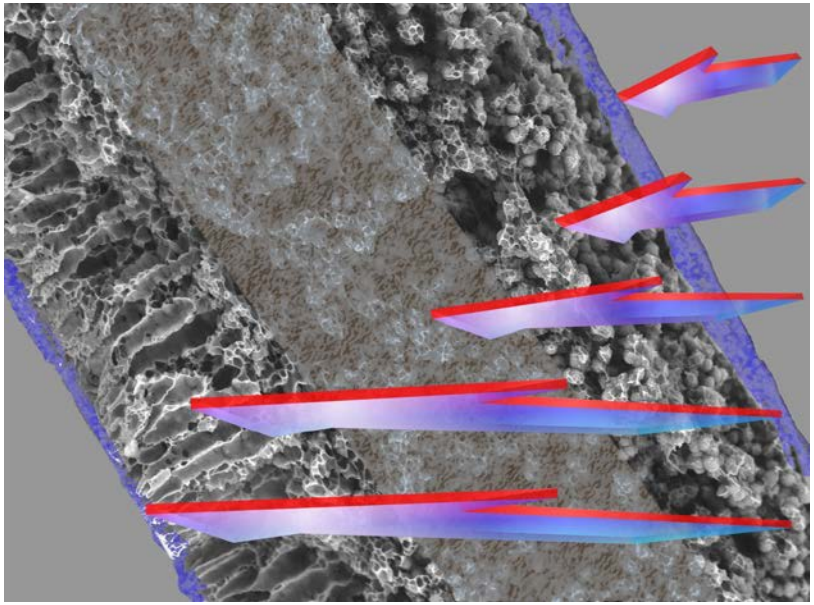
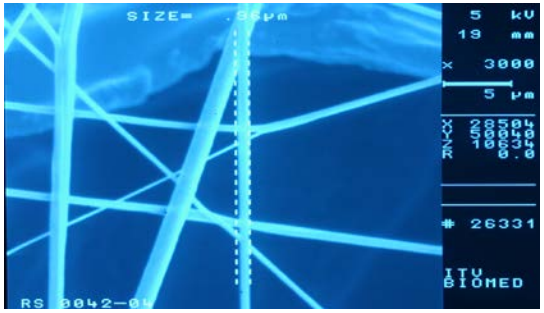


Rand des Membran-Vlieses mit Matrix (Epoxid, Elastomer) getränkt und ausgehärtet erzeugt einen Rahmen aus Faser-Verbundwerkstoff



→ Dieser „nichtrostende“ Rahmen ist zum einen Abdichtung und trägt gleichzeitig zur Festigkeit und Steifigkeit des gesamten Zellverbunds bei

Bildquelle: https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_electrolyte_membrane_electrolysis

Zusammenfassung

- Vliesausrüstung der Membranen
  - Erhöhung der mechanischen Stabilität
  - Verbesserung der Leitfähigkeit
    - Imprägnierung
    - chemische Modifizierung
    - Elektronenstrahl
    - Oxidation
- Modifizierte Membranmaterialien
- Gehärteter Rahmen