- Abschlussbericht zum Projekt HyInnoChem -

- Teil II: Eingehende Darstellung -

Erforschung der dynamischen elektrochemischen Synthese von Wasserstoffperoxid und der thermokatalytischen Synthese von Methanol unter Nutzung von grünem Wasserstoff

Zuwendungsempfänger: **FUMATECH BWT GmbH**

Förderkennzeichen: **03ZU1115IE**

Laufzeit des Vorhabens: **15.10.2021 – 14.10.2024**

Berichtszeitraum: **15.10.2021 – 14.10.2024**

GEFÖRDERT VOM

CLUSTERS 4 FUTURE
Innovationsnetzwerke für unsere Zukunft

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis iii

1. Eingehende Darstellung der Ergebnisse 5
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 20
3. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände 20
4. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse 20
5. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit 21
6. Veröffentlichung der Ergebnisse 21

Abkürzungsverzeichnis (Erweiterung)

PES	Polyethersulfon
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäure (perfluorosulfonic acid)
SPEEK	Sulfonierte Polyetheretherketone
IEC	Ionenaustauschkapazität (Ion exchange capacity)
APTMOS	Aminopropyltrimethoxysilan
PET	Polyester

1. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

AP 3.1 Entwicklung von Ionentauschermembranen

Im Projekt HyInnoChem widmete sich die FUMATECH der Entwicklung von Anionen- sowie Kationentauschermembranen für den Einsatz in einem elektrochemischen Membranreaktor zur Erzeugung von Wasserstoffperoxid mit Hilfe von grünem Wasserstoff.
Die Membranentwicklung umfasste folgende Konzepte:

1.) Anionentauschermembranen:

1.1: Membranen basierend auf dem Polymertyp FAP kombiniert mit siliziumorganischen Komponenten
1.2: Membranen basierend auf dem Polymertyp FAA kombiniert mit Wolframkomplexen

2.) Kationentauschermembranen:

2.1: Membranen basierend auf sulfonierten Polyethersulfonen (PES) kombiniert mit PFSA-Polymer
2.2: Membranen basierend auf sulfonierten Polyethersulfonen kombiniert mit sulfonierten Polyetheretherketonen (SPEEK). Mischungsverhältnisse SPES:SPEEK: 1:1 / 2:1 / 3:1(Gew.-% Polymere). Ziel: Herstellung einer reinen kohlenwasserstoff-basierten Membran

1.) Ansätze zu den Anionentauschermembranen

In Bezug auf die Anionentauschermembranen startete die FUMATECH mit der Herstellung von Polymerlösungen basierend auf dem Polymer FAP. Nach der Herstellung dieser Lösungen wurden diese FAP-Lösungen mit der siliziumorganischen Verbindung Aminopropyltrimethoxysilan (APTMOS) vermischt. In den Versuchsreihen zeigten sich mit einem Anteil von 2 bis 5% des APTMOS in Ethanol (EtOH) sehr gute Ergebnisse in Bezug auf die Homogenität der Polymer-Ziehlösungen und den daraus resultierenden, auf der Labcoater-Anlage hergestellten Membranen. Mit diesen Prozentanteilen konnten auch die besten Leitfähigkeiten erzielt werden, ohne dass die Membranen an mechanischer Stabilität durch Versprödung oder ähnlichen Effekten verloren hätten. Die Herstellung der Membranen auf der Labcoater-Anlage erfolgte durch Applizieren der Polymerlösung mittels 400 µm-Rakel auf einer PET-Trägerfolie. Hierdurch sollte sich ein interpenetrierendes Netzwerk auf Basis der Polysiloxane mit den Aminogruppen als zusätzlich leitfähige Endgruppe ausbilden. Die Membranfolien wurden zunächst bei Raumtemperatur für rund 12 Stunden schonend getrocknet und anschließend in einen Trockenofen verbracht. Dort wurden diese zunächst für

1 Stunde bei 80°C nachgetrocknet und schließlich nochmals für 2 Stunden bei 120°C getempert. Zwischendurch erfolgte jeweils eine visuelle Kontrolle zum Verhalten der Membranen unter diesen Trocknungsbedingungen. Im Verlaufe dieser Versuchsreihen konnte beobachtet werden, dass die Membranen mit diesem Temperaturprofil keine Defekte erleiden. Nach der Entnahme wurden die Membranen zunächst von der Trägerfolie delaminiert. Hier kam es von Fall zu Fall in den Anfangsphasen dieser Versuchsreihen zu einem Einreißen der Membranfolien beim Ablösen von der Trägerfolie. Mit zunehmender Optimierung der Ziehlösungen ließen sich die Membranen schließlich gut von der Trägerfolie abziehen, ohne dass es dabei zu Defekten wie Rissbildungen etc. kam.

Nach der Delaminierung wurden die Membranen zunächst für 4 bis 8 Stunden in demineralisiertem Wasser ausgelagert. Bei der Entnahme aus diesen Wasserbädern, wurden die meist im Bereich einer A4-Größe befindlichen Probestücke zunächst einer rein haptischen Kontrolle zur Rissfestigkeit und Flexibilität unterzogen. Anschließend wurden diese Proben dann in 10%iger Natronlauge (NaOH) bei 80°C mit 1 Stunde Einwirkzeit aktiviert und anschließend nochmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Nach dieser Prozedur wurden Proben der Membranfolien mit der Bezeichnung VM-62-APM-MJ-001 bzw.-002 in die nasschemische und gerätetechnische Analyse verbracht.

Die Versuchsreihen mit dem Anionentauscherpolymer FAA umfasste die Integration von Wolframkomplexen in die Polymermatrix, um zu prüfen, ob das Einbringen der Wolframanteile die chemische, thermische und mechanische Stabilität der Membranen positiv beeinflusst. Dazu wurden zunächst die entsprechenden FAA-Polymerlösungen hergestellt. Bezüglich der Wolframkomplexe sah das Konzept der FUMATECH vor, die metallischen Wolframpartikel mittels APTMOS über die Aminogruppen zu binden und über die Vernetzung der -Si-O-Si-Bindungen schließlich eine dreidimensionale Netzwerkstruktur innerhalb der FAA-Polymermatrix aufzubauen. Dazu wurden die Wolframpartikel zunächst in die FAA-Polymerlösung unter ausreichendem Rühren zugegeben und anschließend mittels Zugabe von Oxalsäure dispergiert. Hierdurch wurde eine gute Homogenisierung der Lösungen erzielt. Anschließend wurde eine 5%ige APTMOS-Lösung in Ethanol zugegeben unter weiter stark bei Raumtemperatur gerührt. Die insgesamt homogene Ziehlösung wurde in dieser Form wieder auf einer PET-Trägerfolie auf der Labcoateranlage appliziert und zunächst bei Raumtemperatur schonend getrocknet. Die sich anschließenden Versuchsreihen zur Trocknung und Aktivierung dieser neuartigen Membranen dienten dazu, dass möglichst genaue Temperaturprofil zur Konditionierung der Membranen zu finden. So wurde die Temperatur bei der Trocknung sukzessive bis auf 150°C gesteigert, was die Membranproben problemlos überstanden. Es kristallisierte sich folgende Prozedur zur Trocknung und Aktivierung dieser Membranen vom Typ VM-62-FAA3-W-MJ-001 heraus: Zunächst schonende Trocknung der Membranen bei Raumtemperatur und anschließende Trocknung im

Umlufttrockner bei 80°C für 1 Stunde und dann im nächsten Schritt bei 140°C für 2 Stunden. Anschließendes Waschen der Membranen mit demineralisiertem Wasser und schließlich Einlegen der Membranen in 10%ige NaOH (Natronlauge) für 1 Stunde bei 80°C zwecks Aktivierung. Anschließend wurden auch von diesem Membrantyp die entsprechenden Proben in die nassanalytische und gerätetechnische Untersuchung eingespeist.
Im nachfolgenden werden wichtige Ergebnisse der umfangreichen Analysemaßnahmen der neuentwickelten Membranen aufgeführt.

In der Abb. 1 ist das FT-IR-Spektrum der Membran VM-62-APM-MJ-001 zu sehen.

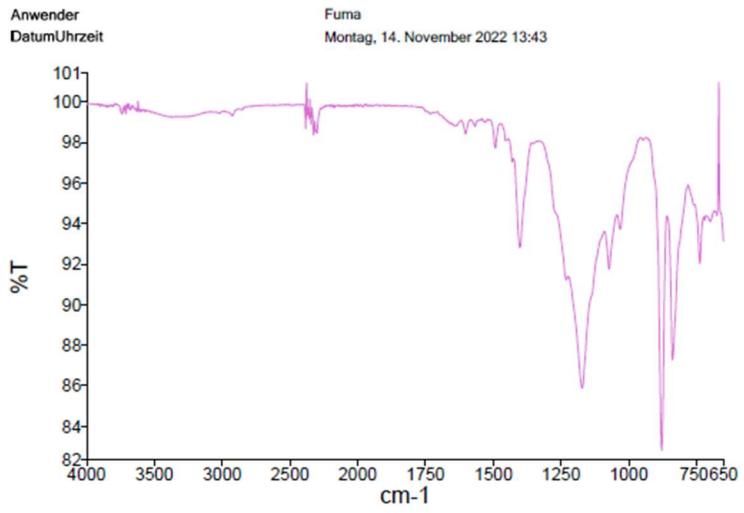

Abb. 1: FT-IR-Spektrum der Membran VM-62-APM-MJ-001 nach der Aktivierung mit NaOH

Folgende Bandenzuordnung konnte durchgeführt werden (in cm^{-1}):
2.900 => CH_2-Valenzen der Aminogruppen aus dem APTMOS
1.580 => N-H-Deformationsschwingung dieses primären Amins
1.470 => Deformationsschwingung der CH_2- und CH_3-Gruppen
1.180 => Schwingung der CH_2-Bindungen
1.130 => Si-O-Si-Bindung des Siloxangerüstes
800 => CH-Deformationsschwingungen

Die FT-IR-Spektren ergaben in allen Fällen, dass der Einbau der zusätzlichen funktionellen Aminogruppen erfolgt ist und auch durch die Konditionierung und Aktivierung der Membranen nicht degradierten. Es sind alle wesentlichen Banden zu erkennen und die Qualität des Spektrums zeigt auch nochmals die Homogenität der hergestellten Membranen.

Die nassanalytischen Daten der Anionentauschermembranen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Vergleich der Messwerte der Anionentauschermembranen

Membran	Dicke (µm)	LF (mS/cm)	RA (Ohm/cm^2)	PS (%)
VM-62-APM-MJ-001 (n. A) [1)]	15	67,7	0,022	90
VM-62-APM-MJ-001 (Aktiv.) [2)]	19	52,8	0,036	92
VM-62-APM-MJ-002	30	60,3	0,049	87
VM-62-FAA3-R (Referenz)	52	11,9	0,43	94
VM-62-FAA3-W-MJ-002	68	6,8	0,99	94
VM-62-FAA3-74A-MJ-001	62	7,9	0,78	93

Die Proben vom Typ VM-62-APM-MJ-001 wurden sowohl in der aktivierten als auch in der nicht-aktivierten Form untersucht. Die Membran VM-62-APM-MJ-002 nur in der aktivierten Form. Dies sind die Proben basierend auf dem Ansatz 1.1, also die mit APTMOS modifizierten FAP-Membranen. Die Dicke der Proben lag zwischen 15 bis 19 µm. Die Leitfähigkeit zeigte hohe Werte im Bereich zwischen 52 bis rund 67 mS/cm, wobei die Aktivierung keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Membranen induzierte. Auch die nicht-aktivierte Membran zeigte eine sehr gute Leitfähigkeit von 52,8 mS/cm. Die Permselektivitäten liegen auf einem ähnlichen Niveau zwischen 87 bis 92%. Dies sind zunächst Werte, welche eine gewisse Dichtheit der Polymermatrix anzeigen, aber noch Optimierungsbedarf aufweisen. Weiterführende Arbeiten zu diesen Membrantypen sollten zum Ziel haben diese Werte auf ein Niveau > 95% zu bekommen.

In der Abb. 2 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse der Membran VM-62-APM-MJ-002 (aktivierte Form) zu sehen. Die Heizrate lag bei 5°C/min., die Temperatur wurde bis 350°C gefahren. Im Bereich von Raumtemperatur bis rund 110°C ist nur ein geringer Gewichtsverlust < 2% zu erkennen. Dabei handelt es sich um Restwasser, welches aus der Polymermatrix entweicht. Es folgt ein sehr stabiler Bereich bis 200°C, in welchem nur rund 1% zusätzlicher Gewichtsverlust zu vermerken ist. Erst ab 200°C bis 220°C beginnt ein leichter Abbau der Polymermatrix. Selbst bei 250°C ist die Polymermatrix noch auf einem sehr stabilen Niveau. Erst danach beginnt ein rapider Gewichtsverlust bis zur Endtemperatur von rund 350°C. Dieser Membrantyp zeichnet sich also durch eine sehr akzeptable thermische Stabilität aus.

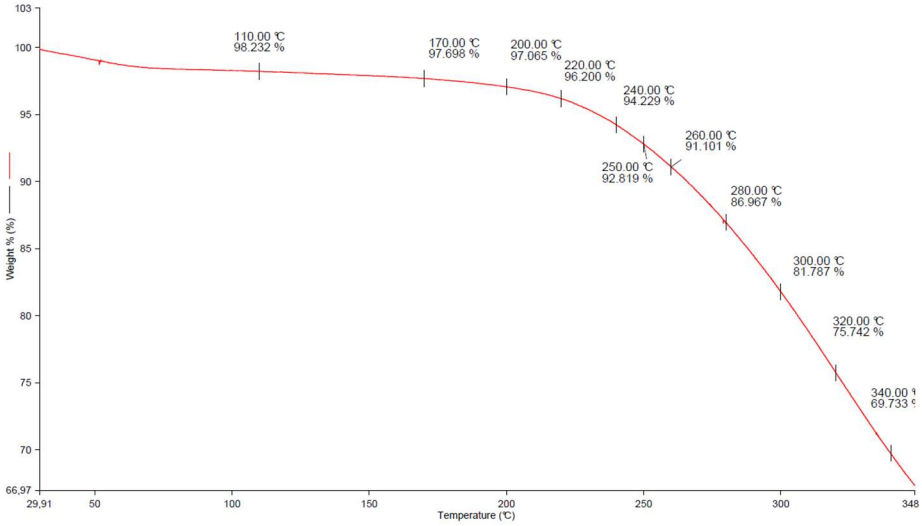

Abb. 2: Thermogravimetrische Analyse der Anionentauschermembran VM-62-APM-MJ-002

Diese guten Ergebnisse zur Stabilität der Membranen konnten in den Zug-Dehnungsversuchen zum Teil ebenfalls bestätigt werden.
In der Abb.3 sind typische Ergebnisse dieser mechanischen Untersuchungen zu sehen. Im Bild links das Ergebnis mit der Membran vom Typ VM-62-APM-MJ-001 in der nicht-aktivierten Form und im Bild rechts die in NaOH aktivierte Membran.

Abb. 3: Zug-Dehnungsversuche an der Membran VM-62-APM-MJ-001 (Links: Nicht aktiviert / Rechts: Aktiviert mit NaOH)

Für das e-Modul wurde im Falle der nicht-aktivierten Membran ein Wert von im Mittel 1.462 MPa ermittelt. Der Wert für die aktivierte Membran liegt mit durchschnittlich 619 MPa deutlich unter diesem sehr guten Wert. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für den Wert der Dehnung bis zur Rissbildung (Bruch). Dieser liegt für die nicht-aktivierte Membran bei 38 MPa und für die aktivierte Variante bei rund 27 MPa. Damit ist durch die Aktivierungsprozedur eine gewisse Abnahme der mechanischen Stabilität zu beobachten. Dennoch zeichnen sich die Membranen durch eine recht gute Dehnbarkeit und Flexibilität aus und sollten deshalb durchaus unproblematisch in der geplanten Applikation einsetzbar sein.

Für die Membranen vom Typ VM-62-FAA3-W sind in der Tabelle 1 ebenfalls wichtige Leistungsparameter angegeben. Zum Vergleich wurde eine ohne Wolfram modifizierte Referenzmembran mit der Bezeichnung VM-62-FAA3-R unter gleichen Bedingungen hergestellt und mit den Wolfram-modifizierten Varianten VM-62-FAA3-W-MJ-002 und VM-62-FAA3-74A-001 verglichen. Diese Membranen unterscheiden sich im Anteil an Wolfram. Die Membrandicke lag bei diesen Membrantypen zwischen 52 bis 68 µm. Die Leitfähigkeiten befanden sich durchgehend auf einem niedrigeren Niveau als die Membranen vom Typ VM-62-APM-MJ. Diese lagen im Bereich von 7 bis rund 12 mS/cm. Dabei zeigten die Referenzmembranen ohne den Wolframkomplex die höheren Leitfähigkeiten im Bereich von beispielsweise 11,9 mS/cm. Entsprechend dazu befanden sich die Flächenwiderstände der Membranproben in einem Bereich von 0,4 bis 0,8 ohm/cm^2 und dadurch auch deutlich höher als die Membranen vom Typ VM-62-APM-MJ. In den Versuchsreihen zur Anpassung des Konditionierungs- und Aktivierungsprotokolls zeigte sich eine höhere Belastbarkeit der mit Wolfram modifizierten Membranen im Vergleich zur Referenzmembran. Auch bei einer Behandlung bis 150°C in NaOH blieben die Wolframhaltigen Membranen intakt, während die Referenzmembranen eher zu einer Rissbildung neigten.
Um die homogene Verteilung der Wolframkomplexe in der Polymermatrix nachzuvollziehen, wurden REM/EDX-Untersuchungen durchgeführt. In der Abb. 4 ist eine typische Aufnahme der Membranoberfläche der VM-62-FAA3-W-MJ-002 sowie das in diesem Bereich aufgenommene EDX-Spektrum zu sehen.

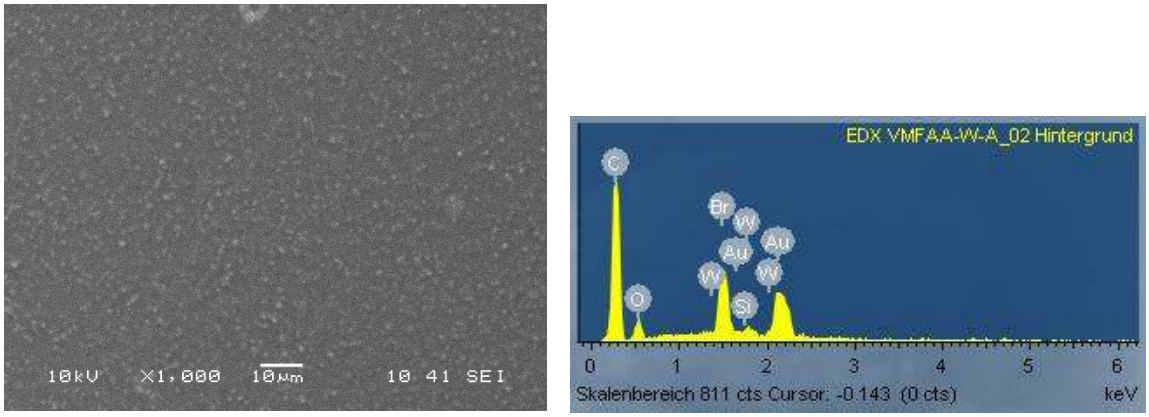

Abb.4: REM/EDX-Aufnahmen zur Membran VM-62-FAA3-W-MJ-002 zwecks Untersuchung zur Verteilung der Wolframkomplexe in der Membran

Die Messungen zeigten, dass das Wolfram sehr fein verteilt vorliegt. Die Membran weist zwar bei 1.000facher Vergrößerung (linkes Bild) eine raue Oberfläche auf, dennoch ist eine einheitliche und defektfreie Oberfläche zu erkennen. Neben den fein verteilten Wolframanteilen, welche sich im Spektrum (rechtes Bild) als kleinere Neben-Peaks äußerten, wurden im REM auch Partikel lokalisiert, welche eine Größe bis 5 µm aufwiesen. Hier zeigte

es sich sehr deutlich, dass es sich um Wolframhaltige Agglomerate mit entsprechender Peak-Ausbildung handelt (siehe Abb. 5).

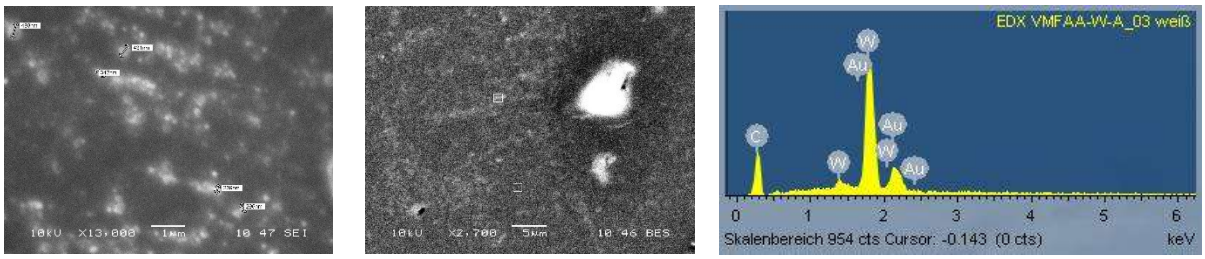

Abb.5: REM/EDX-Aufnahmen zur Membran VM-62-FAA3-W-MJ-002: Links: Ausschnitt mit Wolframpartikeln / Mitte: Zoom auf einen Wolframpartikel / Rechts: EDX-Spektrum mit starkem Wolfram-Peak

Hier ist die Ausprägung des EDX-Signals sehr gut zu sehen und es konnte damit gezeigt werden, das neben einer sehr feinen Verteilung der Wolframkomplexe auch einzelne, vermutlich reine Wolframpartikel sowie auch Agglomerate der Komplexe vorliegen. Hier wäre also in einer Folgeprojektierung eine weitere Optimierungsarbeit zu einer noch feineren Verteilung der anorganischen Anteile zu leisten.
Die Ergebnisse zur thermogravimetrischen Untersuchung dieser Membranen sind in Abb. 6 zu sehen.

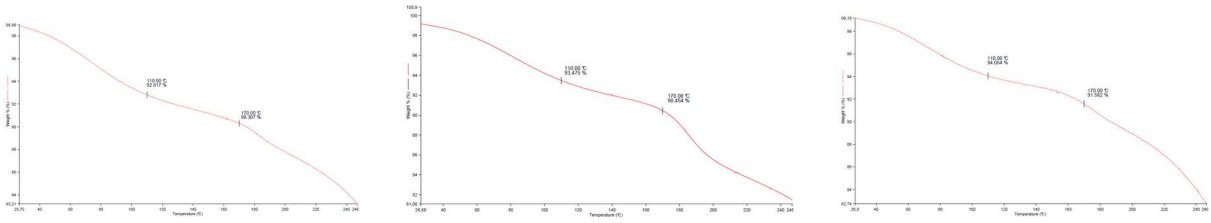

Abb.6: Thermogravimetrische Analyse der mit Wolfram modifizierten Anionentauschermembranen. Links: Referenzmembran / Mitte: VM-62-FAA3-W / Rechts: VM-62-FAA3-74A

Die TGA-Messung wurde mit einer Heizrate von 20°C/min. im Temperaturbereich von 30°C bis 250°C durchgeführt. Die thermische Stabilität ist für alle drei Membrantypen, also inklusive der Referenzmembran als sehr gut zu bewerten. Der Gewichtsverlust liegt im Bereich von Raumtemperatur bis 170°C bei rund 8-9%, worin der Verlust von Restwasser aus der Polymermatrix bis 110°C den Hauptanteil von etwa 7% ausmacht. Nur ein geringer Anteil betrifft die Degradation von funktionellen Gruppen. Allerdings machte der Anteil der Wolframkomplexe auch nur einen geringen Effekt auf die thermische Stabilität aus. Der deutliche Effekt der höheren chemischen und thermischen Stabilität, welcher in den

Versuchsreihen zur Konditionierung und Aktivierung der Proben zwischen der Referenzmembran und den mit Wolfram modifizierten Membranen zu erkennen war, konnte hier nicht in diesem Maße nachvollzogen werden.
Auch bei den mechanischen Eigenschaften konnte nur teilweise eine leichte Verbesserung der Leistung der mit Wolfram modifizierten Membranen gemessen werden. In der Abb. 7 sind wieder die drei Membrantypen im Vergleich dargestellt.

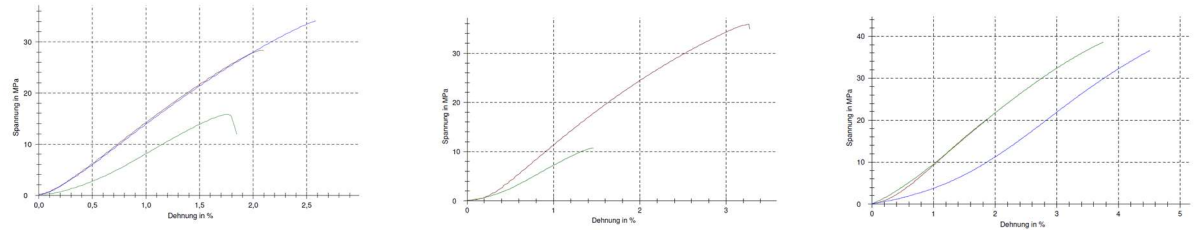

Abb.7: Ergebnis der Zug-Dehnungsversuche an => Links: Referenzmembran VM-62-FAA3-R / Mitte: VM-62-FAA3-W-MJ-002 / Rechts: VM-62-FAA§-74A-MJ-001

Für das e-Modul zeigten sich folgende Werte: 1.479 MPa für die Referenzmembran / 1.166 MPa für die VM-62-FAA3-W-MJ-002 / 1.189 MPa für die VM-62-FAA3-74A-MJ-001
Hier zeigt die Referenzmembran also den höchsten Wert und damit die beste Tendenz der Verformung entgegenzuwirken.
Im Falle der Dehnung bis zur Rissbildung konnten folgende Werte gemessen werden: 24,6 MPa für die Referenzmembran / 22,7 MPa für die VM-62-FAA3-W-MJ-002 / 31,4 MPa für die Membran VM-62-FAA3-74A-MJ-001
In diesem Fall wies die mit Wolfram modifizierte Membran VM-62-FAA3-74A-MJ-001 den höchsten Wert des Widerstandes gegen den Bruch bzw. die Rissbildung auf. Insgesamt ist aber bei der mechanischen Stabilität kein signifikanter Einfluss der Modifizierung mit den Wolframkomplexen zu vermerken. Es müssten sich im Falle einer Projektfortführung weitere Versuchsreihen zur Erhöhung der Leitfähigkeit anschließen. Hier wäre z.B. an eine Erhöhung der Konzentration des APTMOS zu denken, um die Anzahl funktioneller Gruppen zu erhöhen.

2.) Ansätze zu den Kationentauschermembranen

Die FUMATECH startete die Versuchsreihen zur Herstellung neuartiger Kationentauschermembranen mit der Herstellung von Polymerlösungen auf Basis von Polyethersulfonen (PES) sowie PFSA-Materialien (Perfluorosulfonsäure-Polymere). Diese Versuchsreihen umfassten zunächst Ansatzgrößen im Bereich von 100 bis 500 ml in entsprechenden Glasgeräten wie Dreihalskolben oder Sulfierkolben, um die generelle

Mischbarkeit der Verbindungen auch visuell überprüfen zu können. In den Versuchsreihen konnten schließlich nach Anpassung der Lösungsmittel und der Rührbedingen sehr homogene Ziehlösungen hergestellt werden. Die Konzentration dieser Lösungen lag bei 10%- und bei 20 Gew.-% PFSA-Polymer bezogen auf den SPES-Ansatz. Die Viskosität dieser Lösungen befand sich im Bereich von 180 bis 200 mPa/s, wodurch sich also sehr dünnflüssige Ziehlösungen ergaben. Mit diesen konnten aber sehr gute Membranfolien hergestellt werden. In diesen Versuchskampagnen wurden sowohl reine SPES- als auch die Kompositmembranen aus Mischungen mit dem SPES-Polymer und einem 10 bis 20%igen Anteil an PFSA-Polymer auf einer Labcoateranlage mit einer 400 µm-Rakel gezogen. Die besten Resultate bezüglich der Homogenität und Defektfreiheit der Membranen, konnten mit den 10%igen Anteilen des PFSA-Polymers erzielt werden. Auch die reinen SPES-Membranen zeigten in Bezug auf die Membranqualität gute Resultate. In der Abb. 8 ist exemplarisch eine reine SPES-Membran mit der Bezeichnung VM-62-SPES-MJ-001 nach dem Trocknen bei 120°C (2 Stunden im Umluftofen) zu sehen.

Abb.8: Reine SPES-Membran VM-62-SPES-MJ-001 nach der Trocknung bei 120°C

Die Dicke der Kationentauschermembranen lag im Schnitt im Bereich von 40 bis 50 µm. Alle Membranen wurden freitragend ausgeführt. In der Tabelle 2 sind wichtige Leistungsparameter der Membranen zusammengefasst. Aufgeführt sind die Dicken, die Protonenleitfähigkeiten, die damit verbunden Flächenwiderstände sowie die Permselektivitäten und Ionenaustauschkapazitäten der reinen SPES-Membran und der mit 10%-Anteil PFSA hergestellten Kompositmembran. Hier zeigte sich eine höhere Leitfähigkeit der mit dem PFSA-Material modifizierten SPES-Membran, wobei auch der Dickenunterschied zu beachten ist. Die mit dem PFSA ausgestattete Membran war 15 µm dicker und weist trotzdem eine höhere Leitfähigkeit auf. Dies war das für diesen Ansatz erhoffte Ergebnis.

Tabelle 2: Vergleich der Messwerte der SPES sowie der SPES/PFSA-Kompositmembran

Membran	Dicke (µm)	LF (mS/cm)	RA (Ohm/cm^2)	PS (%)	IEC (mmol/g)
VM-62-SPES-MJ-001	40	38,6	0,107	98,8	1,05
VM-62-SPES/PFSA-MJ-001	55	56,7	0,097	94,9	1,16

Die Permselektivität zeigte für beide Membrantypen ein hohes Niveau im Bereich von 94 bis knapp 95% für die SPES/PFSA-Membran und fast 99% für die reine SPES-Membran. Für beide Membranansätze kann also von einer sehr dichten und gut vernetzten Polymermatrix ausgegangen werden. Die IEC-Werte bewegten sich auf einem akzeptablen Niveau im Bereich von 1,05 mmol/g für die reinen SPES-Membranen und 1,16 mmol/g für die SPES/PFSA-Kompositmembran, was in beiden Fällen gut mit den ermittelten Werten für die Protonenleitfähigkeiten korreliert.

Bezüglich der thermischen Stabilität sei erwähnt, dass die reinen SPES-Membranen eine im Verhältnis zu den Kompositmembranen höhere Stabilität im Temperaturbereich bis 120°C aufwiesen. Ein Punkt, der bei der möglichen Weiterentwicklung in einem Nachfolgeprojekt beachtet werden muss. In diesem Bereich scheint die Kompositmembran deutlich mehr Restwasser abzuscheiden, was auch auf einen höheren, gebundenen Wasseranteil durch die PFSA-Anteile zurückzuführen sein dürfte. Im höheren Temperaturbereich dagegen zeigte die SPES/PFSA-Membranen eine hohe Stabilität im Temperaturbereich von 140 bis 230°C. In diesem Fall lag der beginnende Degradationspunkt der Polymermatrix und der funktionellen Gruppen mit 230°C höher als der der reinen SPES-Membran, welcher bei rund 175°C einsetzte. Ein sehr gutes Resultat, was für die Qualität der SPES/PFSA-Mischsysteme spricht und durchaus Vorteile in der Applikation mit sich bringen könnte.

Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen an den reinen SPES- und den SPES/PFSA-Membranen sind in der Abb. 9 zu sehen.

Hier ergaben sich folgende Werte für die reine SPES-Membran VM-62-SPES-MJ-001: e-Modul => 1.982 MPa / Dehnung bis zur Rissbildung => 45 MPa

Und folgende Werte für die Kompositmembran VM-62-SPES/PFSA-MJ-001: e-Modul => 1.887 MPa / Dehnung bis zur Rissbildung => 47 MPa

Damit liegen die beiden Membrantypen auf einem sehr vergleichbaren und auch guten Niveau für die mechanische Stabilität und das Einbringen der PFSA-Anteile hat keinen negativen Einfluss auf die Festigkeit. Von Seiten der Flexibilität der Membranfolien ist zu vermerken,

dass die Kompositmembranen durch das Einbringen des PFSA-Materials hier eher einen positiven Effekt zu höherer Flexibilität im Vergleich zur reinen SPES-Membran aufweisen. Dies ist sicherlich ein weiterer Vorteil der neu entwickelten Kompositmembranen und dürfte Vorteile beim Einbau in die Applikation und auch im Betrieb mit sich bringen.

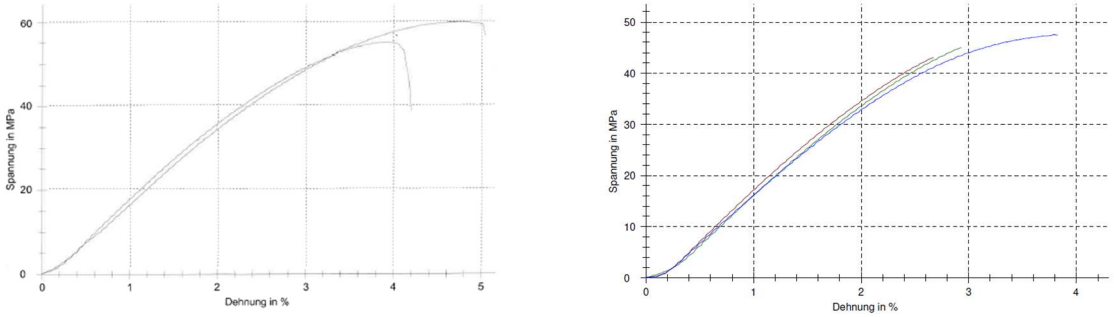

Abb.9: Zug-Dehnungsversuche mit den Membranen VM-62-SPES-MJ-001 (Links) und VM-62-SPES/PFSA-MJ-001 (Rechts)

Die Ansätze zu den SPES/SPEEK-Membranen umfassten, wie bereits oben definiert folgende Zusammensetzungen: 1:1 / 2:1 / 3:1. Das vornehmliche Ziel dieser Versuchsreihen war es, eine rein kohlenwasserstoffbasierte Membran zu entwickeln und herzustellen.
Die Funktionalisierung der Polyetheretherketone (PEEK) wurde mit 96%iger Schwefelsäure durchgeführt. Der IEC-Wert wurde auf einen Bereich von 1,70 bis 1,75 mmol/g eingestellt. Die Präparation der SPES/SPEEK-Lösungen fand in Sulfierkolben bis 500 ml Volumina statt (siehe Abb. 10).

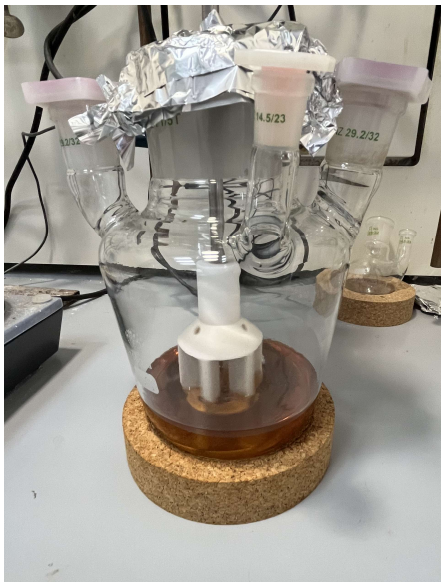

Abb. 10: Ansatz zur Herstellung der SPES/SPEEK-Polymerlösungen (1:1)

Wie in der Abb. 10 zu sehen ist, resultierten aus diesen Versuchsreihen nach den entsprechenden Anpassungen der Lösungsmittel und der Laufzeiten der Mischungsvorgänge schließlich sehr homogene Ziehlösungen. Diese wurden auf der Labcoateranlage mit einer 400 µm-Rakel zu Membranfolien verarbeitet. Das Trocknungsprofil der Membranen konnte in diesen Versuchen wie folgt definiert werden: Zunächst schonende Trocknung des gezogenen Films bei Raumtemperatur für 12 Stunden. Anschließend eine Trocknungsphase von 1 Stunde bei 80°C im Umluftofen und danach eine Temperung der Membranfolien bei 120°C für 2 Stunden, ebenfalls im Umluftofen. Die aus diesen Versuchsreihen resultierenden Membranen wurden wieder in die analytischen Untersuchungen eingespeist.
In der Tabelle 3 sind wichtige Leistungsparameter der nasschemischen Untersuchungen der SPES/SPEEK-Membranen zusammengefasst.

Tab.3: Nassanalytische Daten der SPES/SPEEK-Kationentauschermembranen

Membran	Dicke (µm)	LF (mS/cm)	RA (Ω x cm²)	PS (%)	IEC (mmol/g)
VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001	53	29,3	0,18	100	1,34
VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002	61	30,6	0,19	100	1,29
VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003	56	9,3	0,59	100	1,24

Die Dicke der Membranen lag zwischen 53 bis 61 µm. Die Protonenleitfähigkeit befand sich insgesamt auf einem nicht allzu hohen Niveau. Für die Membran VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001 (Mischungsverhältnis 1:1) lag diese bei 29,3 mS/cm und für die Membran VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 (Mischungsverhältnis 2:1) bei 30,6 mS/cm. Für die Membran VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003 (Mischungsverhältnis 3:1) konnten lediglich 9,3 mS/cm ermittelt werden. Entsprechend liegen die Flächenwiderstände im Bereich von 0,18 bis 0,59 ohm/cm² eher in einem größeren Widerstandsbereich. Die IEC-Werte zeigen ein durchaus zu erwartendes Niveau im Bereich von 1,24 bis 1,29 mmol/g. Für die Permselektivität konnten für alle 3 Membrantypen ausgezeichnete Werte von 100% gemessen werden. Die Versuchsreihen in der Messzelle müssten zeigen, ob ggf. eine weitere Nachaktivierung der Membranen unter Realbedingungen stattfindet und die Leitfähigkeiten dadurch noch ansteigen unter entsprechender Verringerung der Membranwiderstände. Es zeigt sich auf jeden Fall, das die Membranmatrix eine beachtliche Dichtheit aufweist, was für die

Betriebsbedingungen der Applikation ein gewisser Vorteil sein dürfte. Im Einsatz dürfte nämlich eine gewisse Quellung der Membranen einsetzen, welche dann eine bessere Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen induziert, welche eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit mit sich bringt. Dennoch dürfte dann die Selektivität der Membranen noch ausreichend hoch sein, da die Permselektivität ja ein sehr hohes Startniveau aufweist.

In Bezug auf die thermische Stabilität der Membranen sei erwähnt, dass die VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003 hier im Vergleich der drei Membrantypen mit 3% Gewichtsverlust bis 170°C die geringste Degradation aufzeigte. Die Membranen VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001 und VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 lagen hier in einem Bereich von 8 bis 11%. Der höhere Anteil der SPES-Komponente führt also zu einer thermischen Stabilisierung der neuen Membrantypen.

Typische Ergebnisse der Zug-Dehnungsversuche zur Überprüfung der mechanischen Stabilität sind in der Abb. 11 zu sehen.

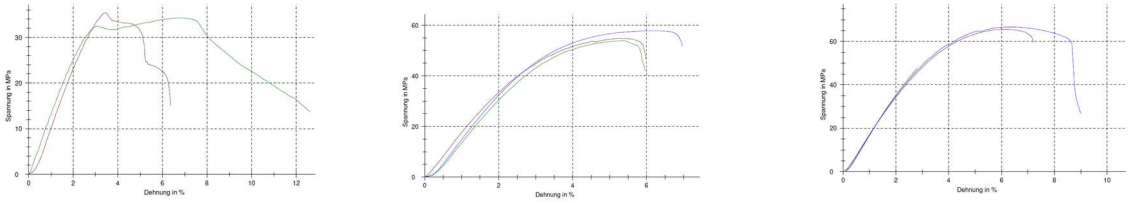

Abb.11: Zug-Dehnungsversuche an den SPES/SPEEK-Membranen. Links: VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001 / Mitte: VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 / Rechts: VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003

Die Werte für das E-Modul:

VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001 => 1.436 MPa

VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 => 1.867 MPa

VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003 => 1.189 MPa

Die Werte für die Dehnung bis zum Bruch (Riss):

VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001 => 14,3 MPa

VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 => 46,5 MPa

VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003 => 31,3 MPa

Hier zeichnet sich die Membran VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002 mit einer ausgezeichneten mechanischen Stabilität aus. Das E-Modul befindet sich mit 1.867 MPa auf einem sehr hohen Niveau und die Dehnung bis zum Bruch (Riss) erreicht einen ebenfalls sehr guten Wert von 46,5 MPa. Damit kristallisiert sich in diesem Vergleich das Mischungsverhältnis von 2:1 zwischen SPES und SPEEK als besonders gut heraus. Auch die beiden anderen Membrantypen zeigen gute Werte für das E-Modul und schneiden dadurch von der mechanischen Stabilität ebenfalls recht gut ab. Lediglich die Dehnung bis zur Rissbildung ist

bei der mit dem 1.1-Verhältnis hergestellten Membran VM-62-SPES/SPEEK-MJ-003 nicht so hoch ausgeprägt, was hier in den Versuchen zu einer schnelleren Rissbildung führte. Insgesamt betrachtet zeigen die mechanischen Eigenschaften, das die neuentwickelten Kompositmembranen auf Basis der SPES und SPEEK-Komponenten sehr gut für die Anwendung geeignet sein sollten.

In der Tabelle 4 ist eine Übersicht der im Projektverlauf durchgeführten Bemusterungen mit Membranmaterialien.

Tabelle 4: Im Projektzeitraum erfolgte Bemusterungen im Projekt HyInnoChem

Datum	Probe	Menge	Projektpartner	Anmerkung
20.06.2022	VM-62-SPES-MJ-001	2 Blatt	RWTH	Kationentauschermembran
20.06.2022	VM-62-APM-MJ-001	3 Blatt A4	RWTH	Anionentauschermembran
16.03.2023	VM-62-SPES/PFSA-MJ-001	2 Blatt A4	RWTH	Kationentauschermembran
16.03.2023	VM-62-APM-MJ-003/-005/-006	Je 1 Blatt A4	RWTH	Anionentauschermembran
22.03.2023	VM-FAP-450	2 Blatt A4	RWTH	Referenzmembran
22.03.2023	VM-FAA-3	2 Blatt A4	RWTH	Referenzmembran
22.03.2023	VM-FAA-75-PK	2 Blatt A4	RWTH	Referenzmembran
26.02.2024	VM-62-FAA-R-MJ-001	1 Blatt	RWTH	Anionentauschermembran
26.02.2024	VM-62-FAA-W-MJ-001	3 Blatt	RWTH	Anionentauschermembran
26.02.2024	VM-62-SPES/SPEEK-11-MJ-001	2 Blatt	RWTH	Kationentauschermembran
26.02.2024	VM-62-SPES/SPEEK-21-MJ-002	2 Blatt	RWTH	Kationentauschermembran
26.02.2024	VM-62-SPES/SPEEK-31-MJ-003	2 Blatt	RWTH	Kationentauschermembran

1.1.1. Kurze Zusammenfassung der Membranansätze und deren Ergebnisse

Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung der verschiedenen Membrankonzepte des Projektes HyInnoChem gegeben werden.

1.1: Anionentauscher-Membranen basierend auf dem Polymertyp FAP kombiniert mit siliziumorganischen Komponenten: Es konnten qualitativ sehr gute und homogene Membranen hergestellt werden. Durch die Integration der siliziumorganischen Komponente APTMOS konnte die Leitfähigkeit erhöht werden. Die thermische sowie die mechanische Stabilität kann als sehr gut eingeordnet werden. Die Permselektivitäten müssten in weiteren Optimierungsansätzen auf > 95% erhöht werden. Ebenso müsste die chemische Stabilität unter Realbedingungen intensiv untersucht werden, um Erfahrungswerte für die

Langzeitstabilität der Membranen zu gewinnen und in diesem Bezug gezielte Weiterentwicklungen durchführen zu können.

1.2: Anionentauscher-Membranen basierend auf dem Polymertyp FAA kombiniert mit Wolframkomplexen: Das Wolfram konnte erfolgreich in die Polymermatrix eingebunden werden. Genauere Untersuchungen zur Ausbildung des Wolframkomplexes könnten in einer weiterführenden Studie zu einer noch besseren Feinverteilung führen. Die Leitfähigkeiten müssten erhöht werden, was beispielsweise durch eine Erhöhung des Anteils des APTMOS zu erzielen wäre. Die thermische und mechanische Stabilität der neuartigen Anionentauschermembranen ist sehr gut und sollte einen unproblematischen Einsatz in der Applikation ermöglichen. Auch hier muss die chemische Stabilität unter Realbedingunegn getestet werden.

2.1: Membranen basierend auf sulfonierten Polyethersulfonen (PES) kombiniert mit PFSA-Polymer: Es konnten, insbesondere mit einem Anteil von 10 Gew.-% PFSA, sehr homogene Membranen hergestellt werden. Die Protonenleitfähigkeiten liegen mit 56 mS/cm bereits auf einem akzeptablen Niveau und können auf dieser Basis bei weiterer Optimierung sicherlich noch angehoben werden. Hier würde es u.a. die Möglichkeit geben, mit anderen PFSA-Verbindungen zu arbeiten und auch den Gewichtsanteil dieser Komponente noch etwas zu erhöhen. Die Permselektivitäten zeigen ebenfalls gute Werte >94% und sollten bereits ausreichend hoch für die Anwendung sein. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften können als sehr gut eingeordnet werden. Eingehende Testreihen unter Realbedingungen müssten auch hier die chemische Beständigkeit über längere Zeit beweisen.

2.2: Membranen basierend auf sulfonierten Polyethersulfonen kombiniert mit sulfonierten Polyetheretherketonen (SPEEK). Mischungsverhältnisse SPES:SPEEK: 1:1 / 2:1 / 3:1(Gew.-% Polymere): Das Ziel eine rein kohlenwasserstoff-basierte Membran für die Applikation herzustellen konnte erreicht werden. Die Leitfähigkeiten befinden sich zurzeit noch auf einem relativ niedrigen Niveau und müssten in weiterführenden Versuchsreihen angehoben werden. Die ermittelten Permselektivitäten befinden sich auf einem ausgezeichneten Niveau und die thermischen sowie mechanischen Eigenschaften sind ebenfalls mit sehr gut zu bewerten. Der Einsatz dieser neuartigen Kationentauschermembranen in der Applikation sollte gewährleistet sein und bietet eine gute Grundlage für weiterführende Projektierungen zur Verbesserung dieses Membrankonzeptes.

Weitere Anmerkung: es sei an dieser Stelle auch erwähnt, dass es Dank dieses Projektes gelungen ist, alle Membrankonzepte so weit voranzutreiben, dass ein unmittelbarer Übergang zur Fertigung auf den Produktionslinien denkbar ist. Es konnten viele Parameter zur Lösungsherstellung und zur Prozessierung der Membranherstellung eruiert werden, welche

eine große Hilfe für eine solche Übertragung in den Technikumsmaßstab sowie in erste Testreihen zu größeren Membranproduktionsabläufen darstellen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größte Gewichtung der finanziellen Positionen fiel auf die Personal- und Materialkosten. Diese teilten sich auf in den Einsatz eines Wissenschaftlers zur Erarbeitung und auch vielseitigen präparativen Umsetzung der vorgestellten Membrankonzepte und LaborantInnen im Einsatz für die umfangreichen Analysemethoden sowie auch bei der Unterstützung zu den Funktionalisierungsreaktionen und den Ansätzen zur Herstellung der Polymerlösungen. Durch die regelmäßige Teilnahme an den Projekttreffen durch Online-Zuschaltung, fielen keine Reisekosten an. Dies ist auch unter dem Aspekt einer innerhalb der BWT-Gruppe angestrebten, möglichst weitgehenden Reduzierung der CO_2-Emissionen als sehr positiv zu bewerten.

3. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände

Eine Forschungs- und Entwicklungsarbeit in diesem Umfang war für die FUMATECH BWT GmbH nur im Rahmen einer geförderten Maßnahme umsetzbar. Der personelle Einsatz und auch der Materialaufwand wäre für eine interne Projektierung zu groß gewesen. Außerdem konnte durch die Einbindung in das ideal aufgestellte Projektkonsortium auf zusätzliche Kompetenzen und Synergien zwischen den Forschungsinstituten und den Industriepartnern zurückgegriffen werden. Dies ermöglichte vielseitige Diskussionen zu den Ansätzen und deren Ergebnissen und ermöglichte FUMATECH dadurch eine schnelle Reaktion zur Umsetzung weiterer Entwicklungsansätze.

4. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die FUMATECH kann die bisher erarbeiteten Ergebnisse zu den verschiedenen Membrankonzepten des Projektes HyInnoChem als gute Basis für weitere, auch interne Materialentwicklungen nutzen. Durch die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse zur Einbindung der siliziumorganischen Verbindungen und der Wolframkomplexe konnten einige schon seit längerer Zeit geplante Ansätze zu Hybdridmembranen verwirklicht werden, die nun als Ausgangspunkt für weitere Optimierungsarbeiten auch bestehender Membransysteme des Produktportfolios der FUMATECH genutzt werden können. Zudem konnten wichtige Erkenntnisse zur Herstellung einer kohlenwasserstoff-basierten Membran in einer sehr anspruchsvollen Applikation aus dem Bereich der Wasserstofftechnik erarbeitet werden. Ein Themenbereich der für die FUMATECH von allergrößtem Interesse ist. Hier können sich sowohl in materialtechnischer als auch marktwirtschaftlicher Hinsicht gewisse

Wettbewerbsvorteile ergeben, die sich auch positiv für den deutschen Wirtschaftsstandort als treibende Kraft bei der Etablierung der Wasserstofftechnologie auswirken können.

5. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit

Es konnten während der Projektlaufzeit durch FUMATECH keine Ansätze von Dritten eruiert werden, welche den im Projekt HyInnoChem erarbeiteten Membrankonzepten für die Anwendung in einem elektrochemischen Membranreaktor für eine alternative H_2O_2-Herstellung mit grünem Wasserstoff entsprechen würde. Insgesamt betrachtet konnte die FUMATECH einige deutliche Fortschritte zum Stand der Technik erreichen, da die hauseigenen Polymere mit neuen Komponenten zu neuartigen Polymerlösungen und Membranen umgesetzt werden konnten. Die daraus resultierenden Erkenntnisse stellen für FUMATECH eine wichtige Grundlage für weitere Membranentwicklungen und Produktoptimierungen dar.

6. Veröffentlichung der Ergebnisse

Die im Projekt HyInnoChem gewonnenen Erkenntnisse können von FUMATECH auf Messen und Konferenzen genutzt werden. Darüber hinaus kann FUMATECH die Ergebnisse für die Akquise interessierter Kunden aus dem Bereich der Wasserstofftechnologie verwenden. Es muss zudem geprüft werden, ob sich ggf. eine interne Weiterentwicklung der hier erarbeiteten Membrankonzepte anschließt und ob damit eventuelle Patentanmeldungen erfolgen können.

Michael Jeske
-Head Of Membrane Operation-
FUMATECH BWT GmbH
Bietigheim-Bissingen, den 14.04.2025

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Geplant	
3. Titel Abschlussbericht zum Projekt HyInnoChem	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Jeske, Michael	5. Abschlussdatum des Vorhabens 14.10.2024
	6. Veröffentlichungsdatum In Planung
	7. Form der Publikation Elektronisch
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) FUMATECH BWT GmbH	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -
	10. Förderkennzeichen 03ZU1115IE
	11. Seitenzahl 22
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben -
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 14
16. Zusätzliche Angaben Keine	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) TIB Hannover, Datum noch offen	
18. Kurzfassung Im Projekt HyInnoChem wurden neuartige Membranen für den Einsatz in einem elektrochemischen Membranreaktor entwickelt und im Labormaßstab hergestellt. Im geplanten Einsatzgebiet ging es um die Synthese von Wasserstoffperoxid aus grünem Wasserstoff, als Alternative zum noch hauptsächlich in der industriellen Anwendung befindlichen Anthrachinon-Verfahren. Für diesen Anwendungsfall wurden von der FUMATECH sowohl modifizierte Anionentauscher- als auch Kationentauschermembranen entwickelt. Im Falle der Anionentauschermembranen wurde durch die Einbringung der siliziumorganischen Verbindung Aminopropyltrimethoxysilan (APTMOS) die Leitfähigkeit von VM-FAP-Membranen verbessert. Ebenfalls unter Verwendung des APTMOS konnten Wolframkomplexe in VM-FAA-Membranen integriert werden. Hier zeigte sich eine Verbesserung der chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften, wobei allerdings eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet wurde. Für die Kationentauschermembran wurde auf ein sulfoniertes Polyethersulfon (SPES) zurückgegriffen. Dieses Polymer wurde in einem Entwicklungsansatz mit PFSA-Polymer kombiniert und in einem weiteren Ansatz mit sulfoniertem Polyetheretherketon (SPEEK), um eine reine kohlenwasserstoffbasierte Membran zu erhalten. In beiden Ansätzen konnten aussichtsreiche Ergebnisse bezüglich der Protonenleitfähigkeit und der mechanischen Stabilität erzielt werden. Beide von FUMATECH entwickelten Membrankonzepte können nun unter Realbedingungen getestet werden.	
19. Schlagwörter Grüner Wasserstoff, H_2O_2-Synthese, Elektrochemischer Membranreaktor, Modifizierte Anionen- und Kationentauschermembranen	
20. Verlag	21. Preis