

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

05/04/2018

Projekttitle: NHtry

Projektnummer: 858838

Energieforschungsprogramm – 3. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	3. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/01/2017
Projektende	31/12/2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	12 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Fachhochschule Vorarlberg
AnsprechpartnerIn	Dr. Johannes Edlinger
Postadresse	Hochschulstrasse 1
Telefon	+43 5572 792 7200
Fax	+43 5572 792 9501
E-mail	johannes.edlinger@fhv.at
Website	www.fhv.at

NHtry

Mikroreaktoren zur elektrochemischen Synthese von Ammoniak als Energieträger und
Wasserstoffspeicher

AutorInnen:

Theresa Bischof, BSc
Dr. Johannes Edlinger
Johannes Haag, MSc
Dr. Stephan Kasemann
Dr. Volha Matylitskaya
Dr. Jörg Petrasch
Dr. Giovanni Piredda
Dr. Markus Preissinger
Dr. Nima Masooleh Rahmatian

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	6
3.1	Aufbau eines Prüfstandes zur Charakterisierung von Mikroreaktoren.....	6
3.2	Bau und Demonstration eines Reaktorprototypen	9
3.3	Demonstration mikro- und nanostrukturierter Membranen mit Katalysator	10
3.3.1	mikro- und nanostrukturierte Membranen – Laserbearbeitung	10
3.3.2	mikro- und nanostrukturierte Membranen – PVD Beschichtung.....	16
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	19
5	Ausblick und Empfehlungen.....	22
6	Literaturverzeichnis.....	22
7	Anhang	23
8	Kontaktdaten.....	23

2 Einleitung

Ammoniak (NH_3) ist nicht nur eine essentielle Basischemikalie sondern auch ein interessanter Energieträger und kohlenstofffreier, kovalenter Wasserstoffspeicher. Die Herstellung von Ammoniak, geschieht heute kommerziell ausschließlich basierend auf fossilen Rohstoffen und ist für 1% der weltweiten Treibhausgasemissionen verantwortlich. Die Entwicklung von alternativen Verfahren zur nachhaltigen Produktion von Ammoniak in geschlossenen Stoffkreisläufen ist eine zentrale technologische Herausforderung des 21. Jahrhunderts. Ammoniak ist aufgrund seiner hohen Energiedichte, seines hohen Wasserstoffgehalts und der bestehenden sicheren großtechnischen Infrastruktur ein idealer chemischer Energieträger. Im Gegensatz zu anderen Wasserstoffträgern enthält Ammoniak keinen Kohlenstoff. Stattdessen erfüllt Stickstoff die Rolle des zentralen Trägerelements. Aufgrund seiner hohen Konzentration in Luft kann Stickstoff aus der Atmosphäre mit viel geringerem Aufwand gewonnen werden als Kohlenstoff (via Kohlendioxid). Ammoniak eignet sich daher besonders gut als Basis eines nachhaltigen Treibstoffsystems mit geschlossenen Stoffkreisläufen. Im vorliegenden Sondierungsprojekt bündeln die Forschungszentren Mikrotechnik (FZMT) und Energie (FBE) der Fachhochschule Vorarlberg ihre Ressourcen um die Machbarkeit der Produktion von Ammoniak mittels elektrochemischer Mikroreaktoren als nachhaltige und skalierbare Alternative zu konventionellen fossil-basierten Verfahren zu untersuchen.

Die Ziele des Sondierungsprojekts sind:

- 1) Der Aufbau eines Prüfstands für die Entwicklung und Untersuchung elektrochemischer Mikroreaktoren zur Herstellung von Ammoniak und Wasserstoff,
- 2) der Bau und die Demonstration eines Reaktorprototypen,
- 3) die Demonstration der Herstellung mikro- und nanostrukturierter Zellmembranen,
- 4) die Durchführung einer wirtschaftlichen Analyse der vorgeschlagenen Technologien und
- 5) die Vorbereitung eines größeren Forschungs- und Innovationsprojekts und die Gründung eines entsprechenden Konsortiums.

Der vorgeschlagene Ansatz ist innovativ da er im Gegensatz zu den heute eingesetzten industriellen Prozessen

- 1) völlig CO_2 neutral ist,
- 2) die Möglichkeit bietet, fluktuierende elektrische Leistung aus erneuerbaren Quellen chemisch bei hohen Energiedichten zu speichern,
- 3) Verfahren basierend auf elektrochemischen Mikroreaktoren durch Parallelisierung beliebig skalierbar sind und dadurch für Nischen- oder Inselanwendungen den Einsatz von Ammoniak als chemischen Energiespeicher auf kleiner Skala überhaupt erst möglich machen,
- 4) Mikroreaktoren aufgrund der geringen Stoffmengen sicher und gut kontrollierbar sind,
- 5) etablierte mikrotechnologischen Verfahren zur Massenproduktion genutzt werden können und somit eine schnelle Kommerzialisierung ermöglichen.

Folgende Ergebnisse und Erkenntnisse werden angestrebt:

- 1) Eine Basisinfrastruktur für die Entwicklung elektrochemischer Mikroreaktoren wird geschaffen

- 2) Die technische Machbarkeit von elektrochemischen Mikroreaktoren zur Produktion von Ammoniak soll gezeigt werden,
- 3) die Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Membranen soll demonstriert werden und deren technisches Potential abgeschätzt werden,
- 4) das wirtschaftliche Potential der vorgeschlagenen Konzepte soll detailliert dargestellt werden
- 5) ein Konsortium soll gegründet und ein größeres Forschungsprojekt vorbereitet werden.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Aufbau eines Prüfstandes zur Charakterisierung von Mikroreaktoren

Komponenten des Prüfstandes

Der Aufbau des Teststandes geschah nach genauer Planung der Gasflüsse und benötigter Spannungen bzw. Ströme, wobei das Design ständig an neue Erkenntnisse angepasst wurde. In Abb.1 ist der aktuelle Aufbau schematisch zu sehen.

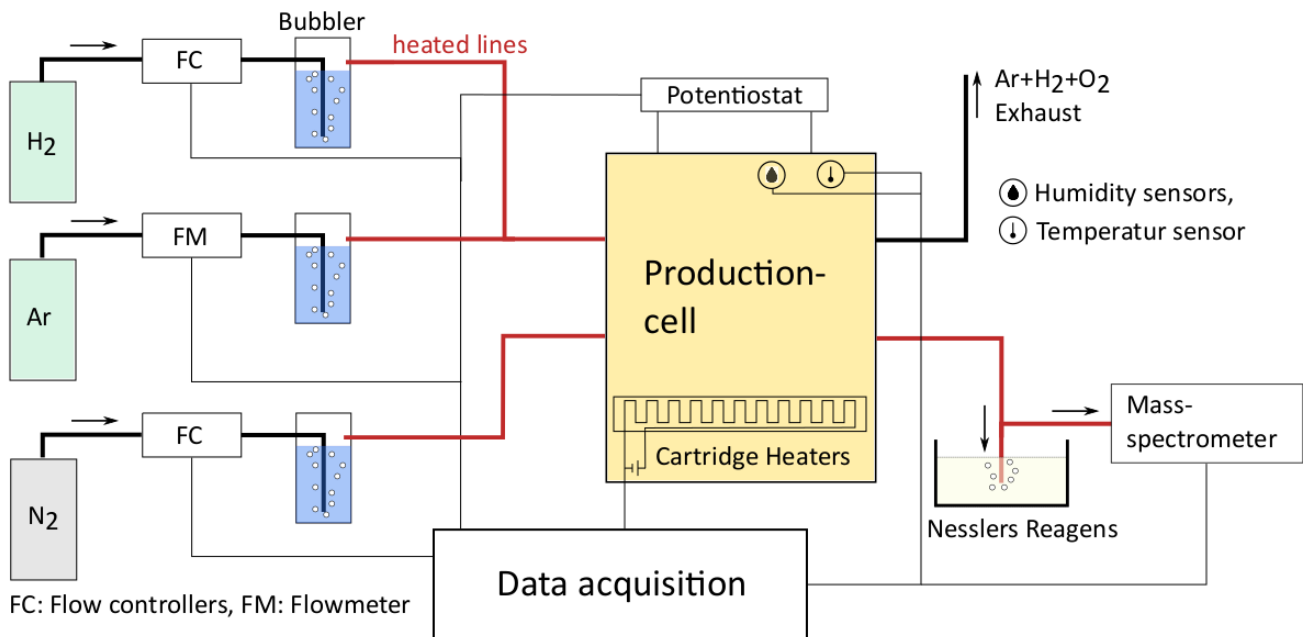


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Teststandes. Zentrum ist die Elektrochemische Zelle; die Gasleitungen führen über Massenflussmesser bzw. –regler durch Bubbler zur Befeuchtung der Gase weiter über beheizte Leitungen zur Zelle; Nach der Zelle wird das Gas von der Kathodenseite kommend mit einem Massenspektrometer analysiert und Ammoniak durch Nesslerlösung nachgewiesen; die Gase von der Anodenseite werden abgeleitet

Herz des Teststandes ist die elektrochemische Zelle, die im Mittelpunkt platziert wird. Auf deren Konstruktion wird im Abschnitt weiter unten eingegangen. An die Zelle können Temperatursensoren, Feuchtesensoren und Heizpatronen angeschlossen werden. Die Steuerung bzw. das Auslesen der

Daten der Sensoren erfolgt über eine Datenerfassungsplattform (DAQ) von National Instruments. Die dazugehörige Software *LabVIEW* ermöglicht einfache Kommunikation zwischen Computer und Laborgeräten. Die Elektroden der Zelle werden mit einem Potentiostaten der Firma Gamry verbunden, der konstante Spannungen ausgibt und Spannung und Strom aufzeichnet. Die Genauigkeit der Strommessung liegt dabei bei $<1\mu\text{A}$. Zur Zelle hin führen die Leitungen von den Gasflaschen (im Moment H_2 , Ar und N_2 ; prinzipiell ist aber jedes Gas möglich). Mittels Massenflussregler und -messer der Firma Bronkhorst und einem Ventil können die Gasflüsse auf $0,5\text{ml}/\text{min}$ genau kontrolliert werden. Die höchstmöglichen kontrollierbaren Flüsse sind jeweils $60\text{ml}/\text{min}$. Nach den Flussreglern kann das Gas direkt zur Zelle oder zur Befeuchtung zuerst durch eine Gaswaschflasche (Bubbler) geleitet werden. Die Flasche steht in einem Wasserbad, dessen Temperatur von Zimmertemperatur bis 100°C kontrollierbar ist. Nach der Befeuchtung werden die Leitungen beheizt weitergeführt, um Kondensation zu vermeiden. Die Leitungen werden per Swagelok-Rohrverschraubung an die Zelle angeschlossen. Ar und H_2 fließen an der Anode vorbei, wo die Wasserstoffmoleküle (bzw. Wassermoleküle) oxidiert werden. Die N_2 Moleküle auf der Kathodenseite der Zelle werden mit den Protonen, die durch die Membran durchdiffundieren, zu NH_3 reduziert. Ar, H_2O und nicht verbrauchtes H_2 werden als ungebrauchte Abgase abgeleitet. Ein Teil der Gase von der Kathodenseite (N_2 , NH_3 und H_2) wird abgezweigt und in einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert (Prisma, Pfeiffer Vakuum). Der Rest durchquert zum Nachweis von Ammoniak ein Bad deionisiertes Wasser mit Nessler-Reagenz. Dieses färbt sich durch Reaktion bei Anwesenheit von Ammoniak gelb. Alternativ kann man die Menge von erzeugtem Ammoniak bestimmen, indem man nur deionisiertes Wasser verwendet und den pH-Wert zu Beginn und am Ende des Experiments misst. Der Nachweis von Ammoniak mit dem Massenspektrometer gestaltet sich schwierig, da dessen Masse (Massenzahl 17) zu nahe an Wasser ist (Massenzahl 18), und hauptsächlich Signale von Wasserbruchstücken auf den Massenzahlen 16 und 17 zu sehen sind.

Mögliche Betriebsarten des Prüfstandes:

Das Betreiben der Zelle ist bis zu einem Druck von 10 bar möglich. Für höhere Drücke sind die Durchflussregler nicht ausgelegt. Ab 1bar muss auf die Befeuchtung in Gaswaschflaschen verzichtet werden, da die Glaskolben der Flaschen nicht für höhere Drücke ausgelegt sind. Die Messung des Drucks erfolgt über analoge Manometer. Die Temperatur der Zelle kann durch Heizpatronen bis 120°C geregelt werden (nur Heizen, kein aktives Kühlen), höheren Temperaturen hält Nafion nicht stand. Wenn anstatt H_2 und dem Trägergas Ar nur Wasserdampf verwendet werden soll, kann durch einfache Umbauten ein Dampfgenerator anstelle der anderen Gase installiert werden. Eine präzise Spritzenpumpe dosiert flüssiges Wasser auf $1\text{nl}/\text{min}$ genau, in einem mit Glaskugeln gefülltem, beheizten Röhrchen wird es gleichmäßig verdampft und man erhält einen konstanten Dampfstrom. Vorteil dieser Methode ist, dass keine Gaswaschflaschen zur Befeuchtung benötigt werden. Eine weitere Betriebsart ist die Verwendung von flüssigem Wasser anstatt feuchtem Trägergas oder Wasserdampf auf der Anodenseite. Dazu wird mit einer Pumpe ein konstanter Wasserstrom durch die Zelle gepumpt. Die Temperatur kann in diesem Modus jedoch nicht über die ganze Zelle konstant gehalten werden, da das Wasser die anodische Halbzelle zu stark abkühlt.

Datenerfassung:

Energieforschungsprogramm – 3. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Alle Daten, welche die verschiedenen Sensoren und Messgeräte sammeln, werden gespeichert und direkt am Computer graphisch dargestellt. Dadurch ist es möglich, während einer Messung Temperatur, Feuchtigkeit der Gase in der Zelle, Spannung und Strom und die Wasserstoffproduktion zu verfolgen. Dadurch lassen sich bei laufender Messung Rückschlüsse ziehen, wie sich die Feuchtigkeit der Membran auf den Ionentransport auswirkt, ob katalytische Reaktionen stattfinden etc. Die Ammoniakproduktion kann erst nach dem Experiment bestimmt werden.

Konstruktion Teststand:

Der Aufbau im Labor ist mit Aluminiumprofilen gestaltet. Dadurch ist eine Modulare Bauweise gegeben, die eine schnelle Anpassung an veränderte Anforderungen erlaubt. Es lassen sich somit verschiedene Arten von elektrochemischen Zellen schnell testen. Auch Stapel von mehreren Zellen können untersucht werden, der limitierende Faktor ist dabei der Potentiostat, welcher einen maximalen Strom von 1A bei 12V liefern kann. In Abbildung 1 ist der Teststand mit allen Komponenten zu sehen, wie er derzeit im Labor steht. In der PTFE-Halterung in der Mitte steht eine Zelle der neusten Generation. Die Spritzenpumpe und der Dampfgenerator sind derzeit nicht angeschlossen.

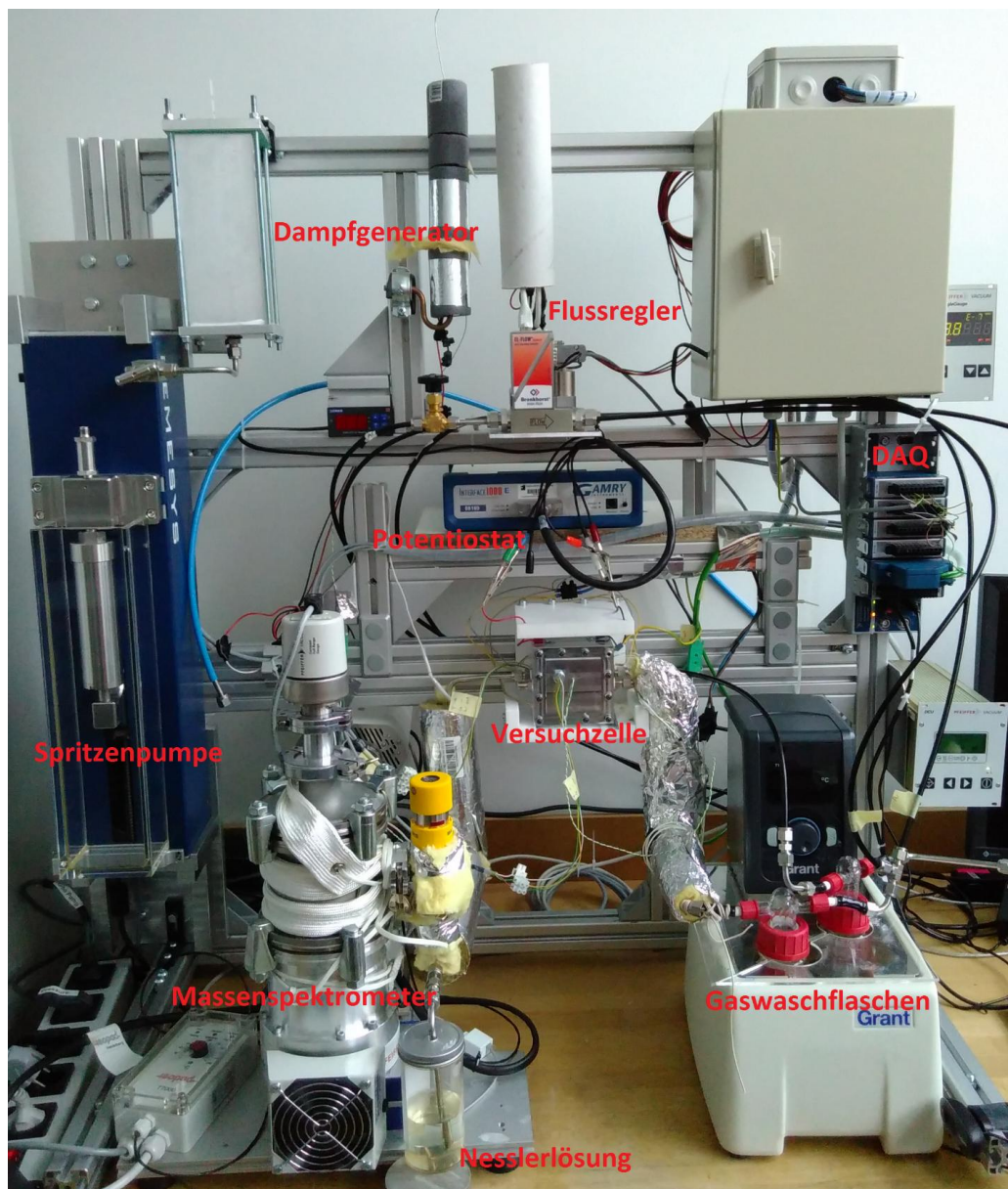


Abbildung 1: Aufbau des Teststandes

3.2 Bau und Demonstration eines Reaktorprototypen

Die realisierten elektrochemischen Zellen wurden in einigen Iterationsschritten optimiert und verschiedene Unzulänglichkeiten eliminiert. In Abbildung 2 ist die derzeitige Form der Zelle abgebildet. Die Grundform unserer elektrochemischen Zelle besteht aus zwei Halbzellen, die jeweils aus einer Rückplatte mit Gaseinlass und einer Elektrode mit eingefräster Gasverteilerstruktur besteht. Die zwei Teile sind mittels einer Flachdichtung elektrisch voneinander isoliert. Die Verbindungen des Gaseinlasses mit den Leitungen geschieht über Swagelok-Rohrverschraubungen. Die elektrischen Verbindungen erfolgen über Schrauben an den Oberseiten der Elektroden.

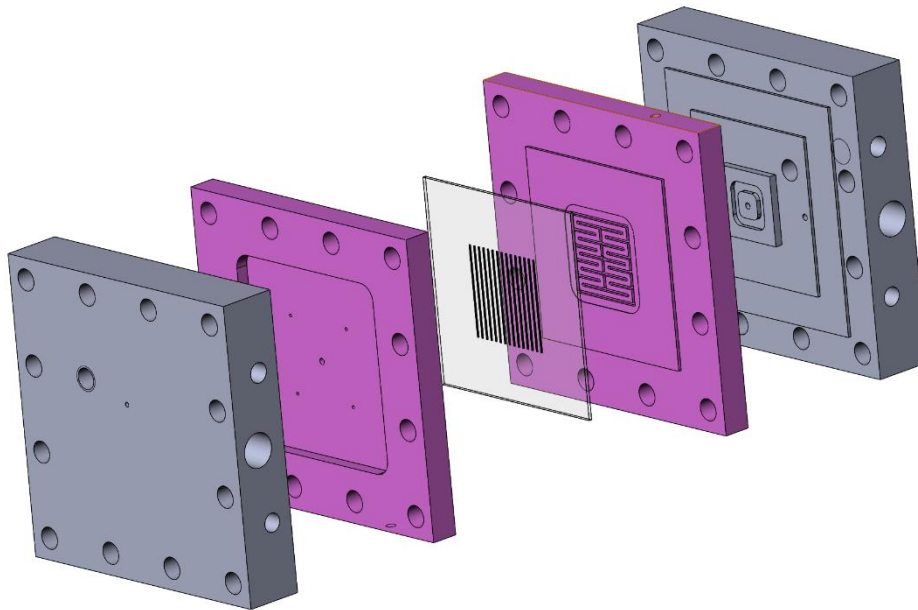


Abbildung 2: realisiertes Zelldesign

Die Elektroden der Halbzelle sind durch die Protonen-Austausch-Membran voneinander getrennt. Die aktive Fläche der Membran ist jene Fläche, die mit Gas in Kontakt kommt. Sie ist mit dem Laser flächig bearbeitet und mit Katalysatormaterial beschichtet. Die beschichtete Protonen-Austausch Membran bezeichnet man als MEA (Membrane-Electrode Assembly) Darauf liegt ein poröses Karbonfaserpapier. Dieses soll sicherstellen, dass sowohl genug Gas zur Membran gelangt und gleichzeitig der gesamte Strom von den oxidierten H_2 -Molekülen gesammelt wird. Die Fläche ist in unserer Zelle ein Quadrat mit 3 cm Seitenlänge.

Die zwei Halbzellen werden von 12 M5 Schrauben zusammengepresst. An den Seiten der Rückplatten können vier Heizpatronen eingeführt werden. An der Rückseite wird ein Thermoelement in einer Bohrung platziert, welche bis 3mm an die Oberfläche zur Elektrode reicht, um die Temperatur an der Membran möglichst genau zu kontrollieren.

Zwischen Rückplatte und Elektrode ist ein Feuchtigkeitssensor angebracht. Die Verbindungen werden gasdicht auf der Rückseite herausgeführt. Bei der Gasdurchführung zwischen Rückplatte und Elektrode ist eine Nut für einen Dichtungsring eingefräst, um Verluste zu vermeiden.

Das vorliegende Design gestattet es, schnell Versuche mit verschiedenen MEA durchzuführen.

3.3 Demonstration mikro- und nanostrukturierter Membranen mit Katalysator (MEAs)

3.3.1 mikro- und nanostrukturierte Membranen – Laserbearbeitung

Als Material der Wahl für Protonen-Austausch Membranen wird Nafion verwendet. Nafion ist das Material der Wahl für Niedertemperatur Brennstoffzellen. Nafion ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Dupont. Es wurde in den späten 60er Jahren als eine Modifikation von Teflon entwickelt. Es gehört zu den Ionomeren und enthält eine Sulfogruppe als ionische Gruppe.

Die Bearbeitung von Nafion Membranen durch Ultrakurzpuls Laser (UKP Laser) ist von Whitacre und Koautoren in [1] beschrieben worden. In dieser Arbeit werden Daten zum Verhalten von Nafion 177 Membranen in elektrochemischen Zellen, die durch UKP Laser bearbeitet wurden, präsentiert. Einige Bilder der Oberfläche werden gezeigt und die Ablationsschwelle wird mit 2.2 J/cm^2 für 150-fs Pulse bei 800 nm Wellenlänge angegeben. Die genauen Bearbeitungsparameter für die elektrochemisch charakterisierten Parameter werden jedoch nicht angegeben. Man ist versucht, aus Fig. 1d in dieser Arbeit abzuleiten, dass die Pulsenergie knapp über der Ablationsschwelle lag, das bleibt aber wegen der fehlenden Daten unsicher. Die Oberflächen in dieser Arbeit zeigen Rauigkeit auf der Nanoskala. Wegen der damit verbundenen Vergrößerung der drei-Phasen Grenze zeigten sich verbesserte elektrochemischen Eigenschaften.

Der Ausgangspunkt dieses Projekts war, die Resultate aus [1] zu verbessern, indem eine zusätzliche Struktur von Gräben auf der Mikroskala die 3-Phasengrenze zusätzlich zur Rauigkeit noch weiter erhöht. Zu diesem Zweck sollten die elektrochemischen Eigenschaften als Funktion der Ablationsparameter und der daraus resultierenden Geometrie studiert werden.

In unseren Experimenten wurde die 2. Harmonische eines Spirit Lasers von Spectra-Physics mit 4 W Ausgangsleistung verwendet. Die Pulsdauer beträgt 380 fs, die maximale Pulsenergie etwa $7 \mu\text{J}$ und die maximale Wiederholfrequenz 200 kHz. Die Pulsenergie kann bis hinunter zu einigen 100 nJ frei gewählt werden, die Repetitionsrate kann bis zu einigen 100 Hz durch einen Pulspicker eingestellt werden.

In den ersten Experimenten wurde ein Scanner und eine Optik mit einer Brennweite von 100 mm verwendet, was zu einem Fokus von etwa $6 \mu\text{m}$ Durchmesser führt. In einer weiteren Serie von Experimenten wurden zwei Festoptiken mit 40 mm und 25 mm Brennweite verwendet. Die Relativbewegung von Strahl und Werkstück wurde durch motorisierte xy – Achsen umgesetzt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ablationsparameter und die Untersuchungsmethoden. Wegen des großen Aufwands konnten nicht alle Untersuchungsmethoden für alle Experimente durchgeführt werden.

Die Ablationsschwelle für Einzelpulse wurde mit etwa 3 J/cm^2 gemessen. Danach wurden Gräben mit verschiedenen Laserparametern erzeugt, indem Reihen von Einzelpulsen mit $5 \mu\text{m}$ lateralen Abstand auf die Membranen platziert wurden. Es wurden in der Folge Gräben in einer Richtung und gekreuzte Gräben hergestellt.

Die Pulsenergie wurde zwischen der Ablationsschwelle bei etwa $1.7 \mu\text{J}$ und $7 \mu\text{J}$ und die Repetitionsrate zwischen 3.125 kHz und 12.5 kHz variiert.

Energie (μJ)	Anzahl Überfahrten	Repetitionsrate rate (kHz)	Lecks (J/N/NA)
REM Bild (Scanneroptik)			
6.5-5.5-4.6	5	12.5	NA
6.5-5.5-4.6	5	6.25	NA
4.6	2	6.25	NA

Röntgen Mikrotomographie (Scanneroptik)			
4.5	5	12.5	NA
4.5	5	6.25	NA
4.5	5	3.125	NA
Lecktest (Scanneroptik)			
4.5	5	3.125	J
3.2	3	3.125	J
2.4	2	3.125	J
Lecktest (Festoptik mit 40 mm Brennweite)			
1.3	1	3.125	J
0.8+2.0	1+1	3.125	J
Lecktest (Festoptik mit 25 mm Brennweite)			
1.7	1	3.125	N
FTIR (Festoptik mit 25 mm Brennweite)			
1.7	1	3.125	NA

Tabelle 1: die wichtigsten Experimente mit Laserparametern und Untersuchungsmethoden

Die Repetitionsrate determiniert beim Prozessieren von Polymeren die thermische Belastung der Oberfläche und damit thermisch induzierte Modifizierungen. Insbesondere kann bei hohen Repetitionsraten die Glasübergangs- und Schmelztemperatur erreicht werden. Unter 25 kHz konnten keine Hinweise für Aufschmelzungen gefunden werden.

Vergrößerung der Oberfläche:

Repräsentative Bilder eines so erzeugten Grabens und einer Oberfläche mit mehreren Gräben nebeneinander sind in Abb. 4 und 5 zu sehen. Die Strukturen auf der µm- und nm- Skala, die zu verbesserten Verhalten führen sollen, sind gut erkennbar. Die Tiefe der entstehenden Gräben wurde mit Röntgen-Mikrotomographie (Abb. 6) und zur Kontrolle mit in Harz eingebetteten Querschliffen im optischen Mikroskop vermessen. Wegen des großen Aufwands der mit diesen Methoden verbunden ist, gibt es nicht für alle Experimente Information zur Geometrie und Tiefe der Gräben. Die wesentlich einfacheren und schnelleren Methoden, die uns zur Verfügung stehen wie Konfokalmikroskopie oder Weisslichtinterferometrie sowie eine Stylusmethode, erwiesen sich leider als ungeeignet, die Mikrogeometrie zu vermessen. Zum Zeitpunkt des Berichts war keine experimentelle Methode zur Messung der vergrößerten Oberfläche verfügbar. Aus geometrischen Überlegungen kann eine Untergrenze der Vergrößerung der Oberfläche um Faktor 5 angenommen werden.

Energieforschungsprogramm – 3. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

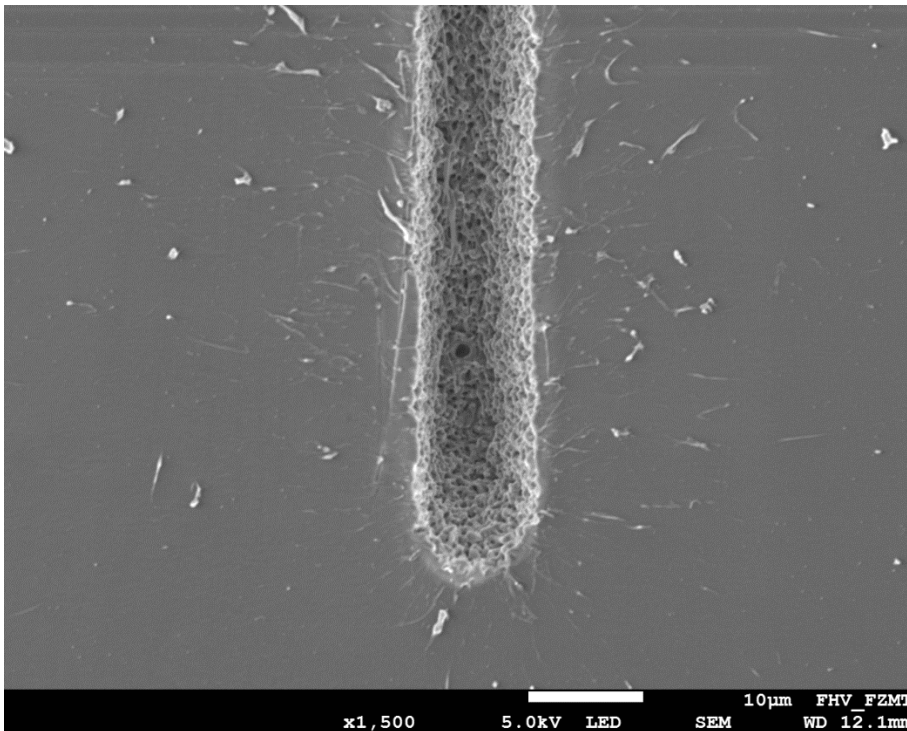


Abbildung 4: REM Bild eines durch UKP Laser ablatierten Grabens in einer Nafion Membran. Der räumliche Abstand der Pulse betrug 5 µm, Pulsenergie 5.5 µJ und Repetitionsrate 12.5 kHz

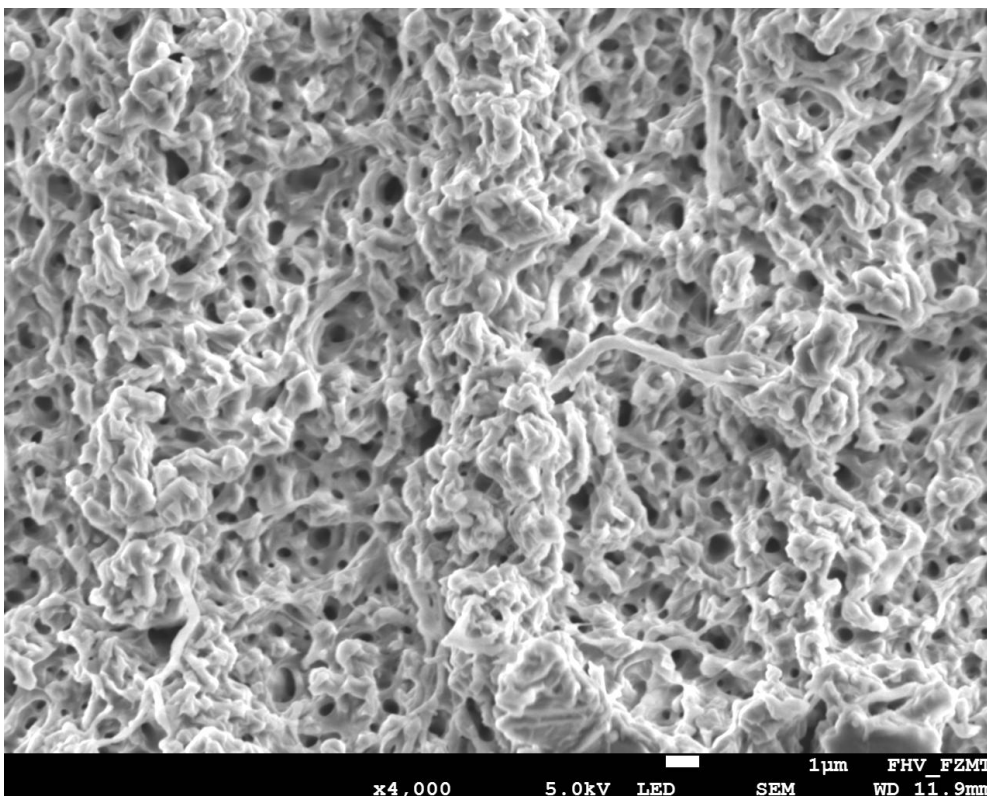


Abbildung 5: REM Bild einer Nafion Oberfläche nach der Ablation mit UKP Laser. Der laterale Abstand der Pulse beträgt 5 µm, die Pulsenergie 4.6 µJ und die Repetitionsrate liegt bei 6.25 kHz. Schön sichtbar ist die Mikro- und die überlagerte Nanostruktur.

Ein unerwartetes Problem: Lecks in den laserbearbeiteten Membranen

Die laserbearbeiteten Membranen wurden, sobald der Messaufbau und die Messzelle aus AP 2 und AP 3 zur Verfügung standen, auf Dichtheit getestet. Dabei zeigte sich, dass Wasserstoff von der Anoden- auf die Kathodenseite gelangen konnte, d.h. in der Membran waren Lecks entstanden und diese damit unbrauchbar geworden.

Die einzigen experimentellen Hinweise auf die Natur dieser Defekte konnten in der Röntgentomographie gefunden werden: ab einer Repetitionsrate von 3.125 kHz konnten rissartige Defekte (Cracks), wenn auch undeutlich, gefunden werden (siehe Abb. 6). Die Membranen waren aber auch undicht, wenn in den tomographischen Aufnahmen keine Defekte erkennbar waren!

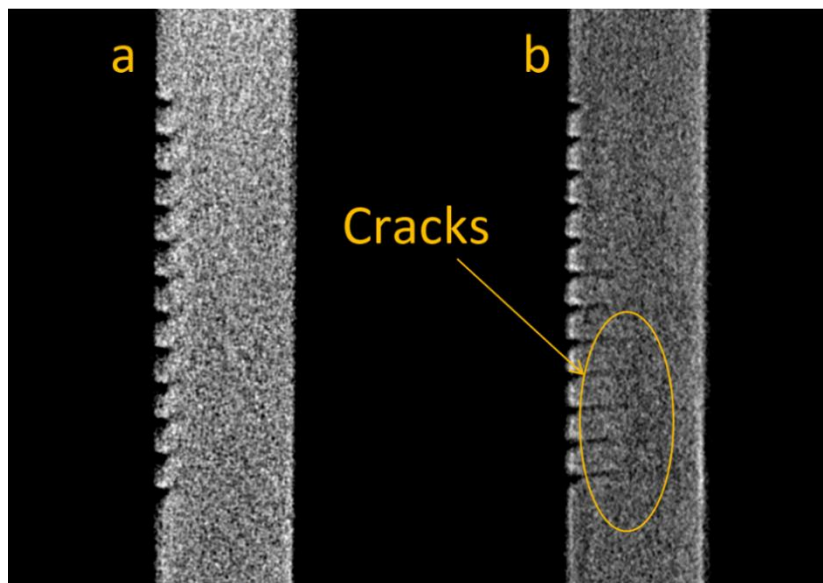


Abb. 6: Bildung von Defekten (Cracks) durch die Laserbearbeitung a) keine Defekte erkennbar mit einer Repetitionsrate von 3.125 kHz b) Bei Repetitionsraten von 6.25 kHz und höher sind Fortsetzungen der ablatierten Gräben nach unten erkennbar,

In weiterer Folge wurde untersucht, warum es zu diesen Defekten kommt und wie sie sich vermeiden lassen:

Als erstes wurde untersucht, ob sich der chemische Zustand der Membranen durch die Laserbearbeitung ändert. Dazu wurde vor- und nach der Bearbeitung FTIR-spektren aufgenommen. (Abb. 7). In den für die chemische Zusammensetzung wesentlichen Teilen des Spektrums kommt es zu keiner Änderung. Die sichtbaren Oszillationen dürften dem Fabry-Perot Effekt an den bearbeiteten Strukturen geschuldet sein.

Ebenso wurden Querschliffe an in Harz eingebetteten Membranen untersucht (Abb. 8). Es konnten keine die Risse zwischen Vorder- und Rückseite entdeckt werden. Die sichtbaren kleinen Querrisse dürften Artefakte durch den Schleif- und Polierprozess sein.

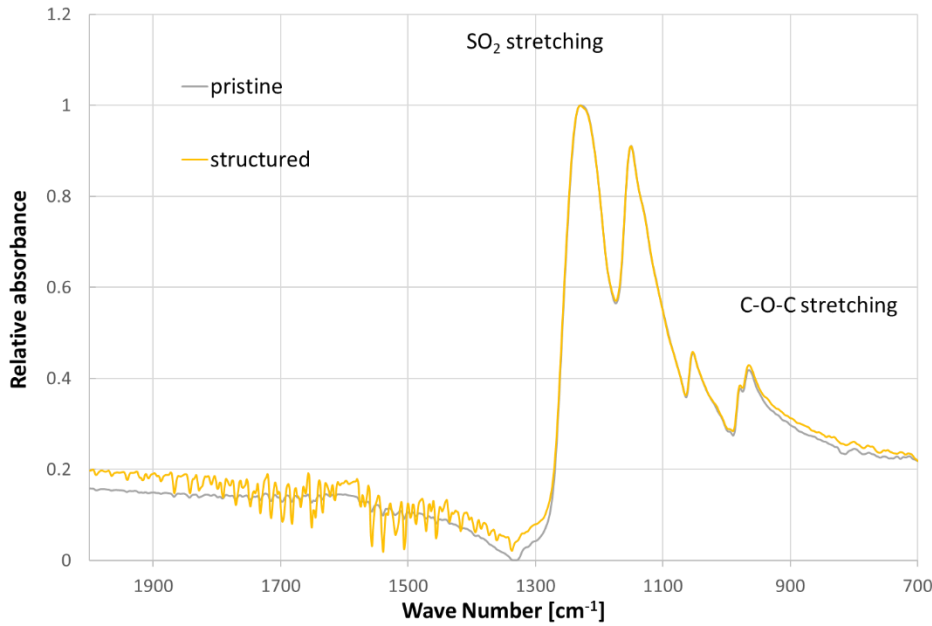


Abbildung 7: FTIR Spektren von Unbearbeiteten und UKP Laser strukturierten Membranen. In den Fingerprint Regionen des Spektrums gibt es keine Änderungen.

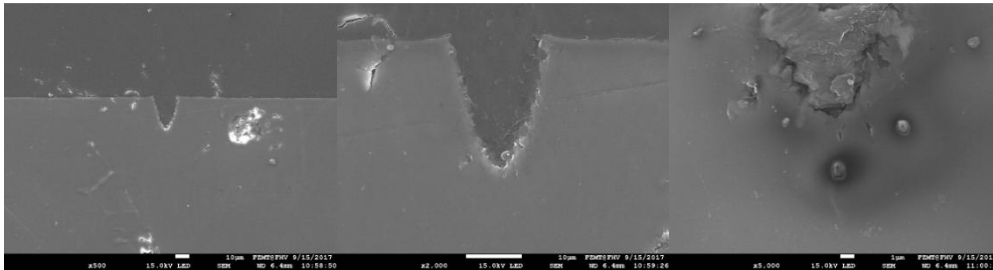


Abbildung 8: REM- Bild eines Querschnitts: Es sind keine durchgehenden Risse sichtbar. Die Querrisse dürften Artefakte durch den Schleif- und Polierprozess sein.

Zur Untersuchung der Lecks wurde auf der Anodenseite ein Fluss von 60 ml/min H₂ eingestellt, auf der Kathodenseite ein Fluss von 60 ml/min N₂, ähnlich wie bei der Ammoniak Produktion Das geeichte Massenspektrometer am Ausgang der Kathodenseite detektiert den H₂ Fluss. Abb. 9 zeigt einen Vergleich zwischen strukturierter und unstrukturierter Membran.

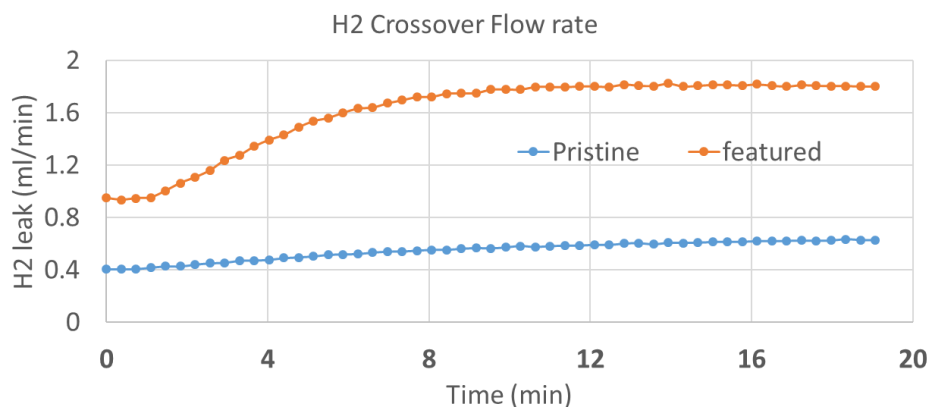


Abb. 9: Fluss von H₂ durch die unstrukturierte (pristine) und bearbeitete (featured) Membranen

Strategie zur Vermeidung der Bildung von Lecks

Die Rayleighlänge in der von uns verwendeten Scanneroptik beträgt 300 μm , d.h. der Fokus ist größer als die Schichtdicke der Membran von 170 μm . Es wurden drei Möglichkeiten ins Auge gefasst, um die Bildung von Defekten in der Membran zu unterdrücken:

1. Reduktion der Rayleighlänge der Optik: Anstatt den Scanner zu verwenden standen auch Festoptiken mit 40 mm Brennweite und einer Rayleighlänge von 45 μm und einer Brennweite von 25 mm mit einer Rayleighlänge von 20 μm zur Verfügung, wobei sich diese Angabe auf die Rayleighlänge innerhalb der Nafion Membran bezieht. In beiden Fällen divergiert der Strahl so rasch, dass – für den Fall der linearen Propagation des Strahls ohne Selbstfokussierung – die Intensität so schnell abnimmt, dass keinerlei Schädigung in der Membran mehr entstehen sollte. Nachteilig wirkt sich hier aus, dass der Strahl nicht mehr durch den Scanner sondern durch den xy-Tisch gegen das Substrat bewegt werden muss. Ein vorläufiges Ergebnis (Tabelle 1) zeigt, dass dieser Weg grundsätzlich gangbar ist.
2. Es ist aus anderen Materialsystemen, z.B. bei der Bearbeitung von Dünnglas, bekannt, dass bei Erhöhung der Pulsenergie die Wechselwirkung des Strahls mit dem Volumen des Materials unter dem Fokuspunkt abnimmt und z.B. Schäden auf der Rückseite stark vermindert werden. Dabei kann die Scanneroptik beibehalten werden mit dem Vorteil der schnellen, fast masselosen Bewegung des Strahls. Die dafür notwendigen Versuchsserien konnten in der zur Verfügung stehenden Zeit allerdings nicht durchgeführt werden.
3. Die Schwierigkeit, die Defekte mit einer analytischen Methode sichtbar zu machen deutet darauf hin, dass sie sehr klein sind. Es könnte möglich sein, diese Defekte durch eine thermische Behandlung auszuheilen. Die Abklärung dieser Lösungsvariante bräuchte einiges an Zeit, die nicht mehr zur Verfügung stand. In einem anderen Kontext ist diese Möglichkeit z.B. in [2] beschrieben.

3.3.2 mikro- und nanostrukturierte Membranen – PVD Beschichtung

Die chemischen Reaktionen laufen nur dann mit genügend hoher Geschwindigkeit ab, wenn sie durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden. Der Projektplan sah vor, die PVD-Beschichtung direkt auf die laserbearbeiteten Membranen aufzubringen. Allerdings ist eine intakte Membran ohne Lecks die Voraussetzung dafür, dass aussagekräftige Messungen über die Wirkung der Laserbearbeitung gemacht werden können. Da solche Membranen aber erst ganz am Ende des Projekts zur Verfügung standen konnte der „proof of concept“ nicht erbracht werden. Statt dessen wurde versucht, die Beschichtungstechnik unabhängig vom laserbearbeiteten Substrat zu entwickeln. Hier entwickelten sich zwei Stolpersteine: die hohen Kosten für die Pt und Ru- Targets und das Haftungsproblem: Die Haftung der Beschichtungen auf der Membran wird durch die starke Ausdehnung der Membran in Kontakt mit Wasser erschwert. Wir untersuchten drei Beschichtungsmethoden: Sputtern (Kathodenzerstäuben), thermisches Aufdampfen und Sprühbeschichten.

Zur Beschichtung durch Sputtern (Kathodenzerstäuben)

Die ersten Versuche Membrane zu beschichten wurden mit der Sputtertechnik durchgeführt. Unsere Wahl fiel darauf, weil eine produktionstaugliche Beschichtungsanlage LLS EVO zur Verfügung steht. Es erwies sich als nicht machbar, die Membranen mit Edelmetallen zu beschichten. Ein Pt- Target war im

Rahmen dieses Projekt schlicht zu teuer. Wir beschichteten stattdessen mit Titan und Nickel. Diese Metalle sollten ebenfalls hohe Reaktivitäten für die Ammoniakproduktion und H₂-Reduktion aufweisen. Die Haftung dieser beiden Metalle an der Membran erwies sich aber als ungenügend. Bei Kontakt mit Wasser lösten sich die Titan- und Nickelschichten sehr schnell von der Oberfläche ab. Wir versuchten, die Membran bis zur Glasktemperatur zu erhitzen, um das Metall dadurch an die Oberfläche zu binden, jedoch ohne Erfolg. Bearbeitungen der Membranoberfläche vor der Beschichtung zu Erhöhung der Haftung (z.B. mit RF-Plasmaätzen) wurden nicht systematisch untersucht.

Zur Beschichtung durch thermisches Aufdampfen

Gegen Ende der Laufzeit des Projekts wurde am Forschungszentrum Mikrotechnik eine Aufdampfanlage in Betrieb genommen. Die zur Beschichtung benötigten Mengen an Metall sind viel geringer als für die Sputteranlage, deswegen konnten Pellets aus Pt und Ru gekauft werden. Erste Membranen wurden mit Pt und Ru mit Schichtdicken zwischen 5nm und 40nm beschichtet, Die Metalle haften genügend stark an den Membranen, auch bei Kontakt mit Wasser lösen sie sich nicht von der Oberfläche. Diese Resultate sind erstaunlich, da normalerweise gesputterte Schichten besser haften als aufgedampfte Schichten. Der Grund dafür ist die höhere kinetische Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen in einem Sputterprozess.

Bei Untersuchungen an laserbearbeiteten Oberflächen wurde gezeigt werden, dass über einer Schichtdicke von 25nm die Oberflächenrauigkeit kleiner wird. Bei einer Schichtdicke von 5nm wurde noch keine Inselbildung (Bereiche in der Pt-Schicht, welche nicht mit dem Rest der Oberfläche verbunden sind) beobachtet (Abbildung 10).

Systematische Untersuchungen bezüglich Aktivität, elektrische Leitfähigkeit, Haftung etc. in Abhängigkeit von der Schichtdicke konnten während des Projekts nicht durchgeführt werden.

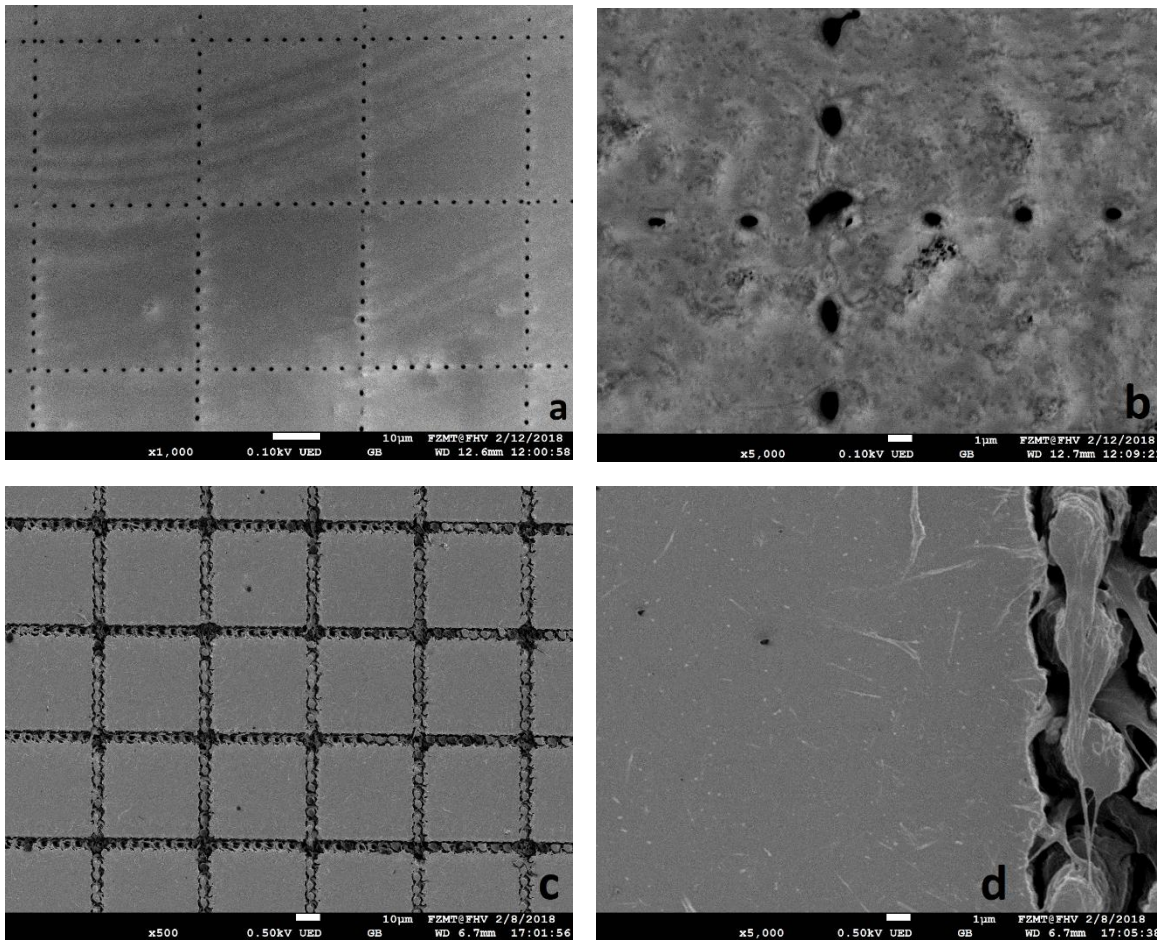


Abbildung 10: mit Pt beschichtete, strukturierte Membran:

- a) Gitterstruktur auf Oberfläche mit 25nm Pt
- b) Nahaufnahme eines Eckpunkts
- c) Gitter mit 5 nm Pt
- d) bei 5 nm Schichtdicke sind keine Inseln erkennbar

Sprühbeschichtung

Da insbesondere für die Entwicklung des Prüfstandes, siehe Pkt 3.1. und den Aufbau des Mikroreaktors, siehe Pkt. 3.2 funktionstüchtige Membranen notwendig waren, wurde zusätzlich zur PVD Beschichtung eine in der Literatur beschriebene Sprühbeschichtung des Katalysators aufgebaut. Dazu wurde eine Mischung aus einem Pulver aus Katalysator, Aktivkohle, deionisiertem Wasser und Nafionsuspension mit einer Airbrushpistole auf die Membran aufgesprüht. Die Temperatur der Membran wurde dabei auf über 60°C erhöht, um das Wasser in der Katalysatormischung möglichst schnell zu verdampfen und somit eine zu starke Ausdehnung während dem Sprühen zu vermeiden. Nach dem Aufsprühen wurde die Membran auf 120°C (Glastemperatur von Nafion) geheizt. Dadurch werden die Katalysatorpartikel mit der Nafionsuspension an die Membran gebunden. Wir untersuchten Mischungen mit unterschiedlichen Katalysatorladungen und testeten diese auf Haftung an Membran, gute Aufsprühbarkeit und Aktivität im Experiment. In

Tabelle 2: Katalysatormischung für 16cm² und einer Ladung von 0,5mg/cm² Pt

Katalysator auf Kohlenstoff	Nafionsuspension	Isopropanol	Deionisiertes Wasser
9mg	28mg	1,5ml	1,5ml

ist die Mischung angegeben, welche die besten Ergebnisse lieferte.

Tabelle 2: Katalysatormischung für 16cm² und einer Ladung von 0,5mg/cm² Pt

Katalysator auf Kohlenstoff	Nafionsuspension	Isopropanol	Deionisiertes Wasser
9mg	28mg	1,5ml	1,5ml

Die Sprühbeschichtung ist einfach durchzuführen und das Material haftet gut an der Membran. Es wurden einige Tests zur Wasserstoff- und Ammoniakherstellung gemacht. Nachteile dieser Methode ist die fehlende Kontrolle der Schichtdicke und Verteilung. Die einzelnen Metallpartikel in dem Katalysatorpulver haben unterschiedliche Größe. Aufnahmen mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) zeigten große Unterschiede in der Partikelgröße und in der Verteilung des Katalysatormaterials auf der Oberfläche (Abbildung 11). Es konnten deshalb nur unbearbeitete Membranen getestet werden. Die Sprühbeschichtung von Membranen mit Mikrostruktur ist nicht sinnvoll, da die Struktur durch die Katalysatormischung zugedeckt wird und die Vorteile der Oberflächenbearbeitung dadurch wieder verloren gehen.

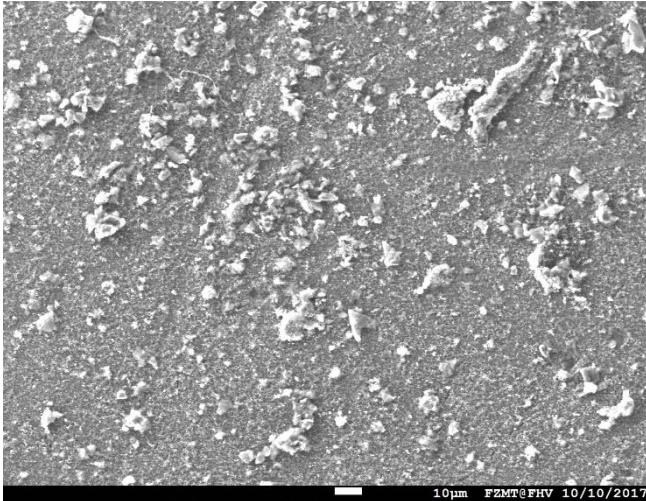


Abbildung 11: REM Aufnahme einer sprühbeschichteten Membran; verschieden große Pt/C und Ru/C Partikel sind zu erkennen

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aufgrund der nicht vorhersehbaren Komplikation durch die Lecks in den Membranen konnte das kritische Experiment – die Ammoniakproduktion von laserbearbeiteter und unbearbeiteter Membran zu vergleichen, nicht durchgeführt werden. Genauso konnten noch keine systematischen Untersuchungen der Schichtdicke und verschiedener Beschichtungsparameter durchgeführt werden. Ebenso konnte noch

keine Parameterstudie durchgeführt werden, um die optimale Balance zwischen Abführung der Protonen durch die Membran, Zu- bzw. Abführen der Elektronen durch die externen Kontakte und Zu- bzw. Abführen der Edukte und Produkte herauszufinden. Dennoch konnten in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit einige vorläufige Ergebnisse erarbeitet werden, die als Ausgangspunkt für weitere Optimierung dienen können. Diese sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse für H₂- und NH₃-Produktion

Beschichtung	Betriebsmodus	Produktionsrate (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	Maximal- Produktion (ml/min)	Faraday-Effizienz
Sprühbeschichtet	Ar – H ₂	1,1 x 10 ⁻⁷	1,44	46%
Sprühbeschichtet Laserstrukturiert	Ar – H ₂	2,1 x 10 ⁻⁸	0,25	42%
PVD, 40nm	Ar – H ₂	1,6 x 10 ⁻⁹	0,02	1%
PVD, 40nm	Flüssiges Wasser – H ₂	4,8 x 10 ⁻⁸	0,59	47%
Sprühbeschichtet	Ar – NH ₃	1,5 x 10 ⁻¹¹	0,2µl/min	
PVD, 5nm	Ar – H ₂	1,3 x 10 ⁻⁷	0,1	88%
PVD, 5nm Laserstruktur auf kleinem Anteil d. Fläche	Ar – H ₂	7,4 x 10 ⁻⁸	0,17	70%

Es werden jeweils die maximalen erreichten Produktionsraten von Wasserstoff und Ammoniak für die verschieden beschichteten Membranen gezeigt. Alle Experimente wurden bei einer Spannung von 3V durchgeführt. Bei sprühbeschichteten Membranen zeigte die laserbearbeitete Membran schlechtere Ergebnisse als die unbearbeiteten, die Struktur ist wahrscheinlich zum großen Teil abgedeckt. Der Kontakt zwischen Katalysator und Membran kann dadurch schlechter sein als bei nichtbearbeiteter Membran und der Übergangswiderstand für Protonen und Elektronen höher. Für aufgedampfte Katalysatorschichten ist der Wirkungsgrad bei Wasserstoffproduktion für die strukturierte Membran niedriger. Die Laserstruktur bedeckte allerdings nur einen kleinen Anteil der zur Verfügung stehenden Fläche. Bei flächendeckender Strukturierung sollte eine deutliche Steigerung in der Produktionsrate erkennbar sein. Es liegen leider keine Ergebnisse zur Ammoniakproduktion für bedampfte Membrane vor, wir gehen aufgrund der vergleichbaren Ergebnisse der Wasserstoffproduktion davon aus, dass die Raten im selben Bereich liegen und die Faraday-Wirkungsgrade höher sein sollten.

Von den PVD Beschichtungsmethoden, welche verwendet wurden, lieferte nur das Verdampfen Schichten mit hinreichender Haftung. Es konnten Schichtdicken bis hinunter zu 5nm Dicke reproduzierbar aufgedampft werden, die Haftung ist sehr gut und es entstehen homogene Verteilungen über die gesamte Membranoberfläche. Es ist erstaunlich, dass im Vergleich dazu die gesputterten Schichten die wesentlich schlechtere Haftung aufwiesen. Auch dazu konnten keine systematischen Versuche durchgeführt werden. Die optimale Schichtdicke muss noch ermittelt werden, dabei ist derzeit nicht die für die Reaktionskinetik benötigte Dicke ausschlaggebend, sondern die ausreichende Leitfähigkeit. Es hat sich gezeigt, dass 5nm Pt genügend Katalysatormaterial ist, die Oxidations- bzw.

Reduktionsreaktion zu starten, aber die geringe Stromdichte führen wir auf zu hohen Übergangswiderstand für die Elektronen zur äußeren elektrischen Beschaltung zurück.

Ökonomische Motivation (AP5)

Die zentrale ökonomische Idee dieses Projekts ist der Tausch der Kosten des Ablationsprozesses zur Oberflächenvergrößerung der Membran gegen die Kosten der Edelmetalle, insbesondere Pt für den Katalysator. Beide Kosten lassen sich nur mit gewissen Einschränkungen abschätzen. Für die Kosten des Ablationsprozesses lässt sich eine Obergrenze angeben: Die Entwicklung der Leistung von UKP Lasern verläuft stürmisch – War vor 5 Jahren noch ein 4 W Laser kommerzieller „state of the art“ sind es im Moment schon 100 W, die um einen ähnlichen Betrag erhältlich sind. In den Labors werden schon 1 kW Laser mit Pulsdauern um die 300 fsec gebaut (z.B. Fraunhofer ILT in Aachen).

Annahmen: (Gesamtkosten im Sinn von Total Cost of Ownership TCO)

typ. Abtragsrate $0,3 \text{ mm}^3 \text{min}^{-1} \text{W}^{-1}$ (ohne Optimierung, Daten für Si-Einkristall)

Laserleistung: 100W, Verfügbarkeit 0,8 (untere Grenze)

TCO über 10 Jahre für UKP Laser: 300'000.- € (Schätzung von Spectraphysics Rankweil)

TCO über 10 Jahre für Mechatronik: 300'000.- € (eher großzügig)

Diese Annahmen führen zu:

Zeit, um $1 \mu\text{m}$ von einer Fläche von 1 m^2 abzutragen: etwa 180 sec/m^2 bei 100 W

Obergrenze für die Kosten etwa $0,428 \text{ €/m}^2$

Die Katalysatorladung gibt an, wieviel Edelmetallen pro Flächeneinheit benötigt werden. Diese macht einen Großteil der Kosten aus und wird in mg/cm^2 angegeben. Für Sprühbeschichtete Membranen liegt der Wert derzeit im Bereich von $0,4 \text{ mg/cm}^2$ bis $0,14 \text{ mg/cm}^2$ [2] (Su, Linkov, & Bladergroen, 2013), für bedampfte Membrane bei $0,1 \text{ mg/cm}^2$ [3] (A.Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, & Ghazanfari, 2010). Unsere Ladung mit 40nm dick bedampfter Pt Schicht entspricht $0,08 \text{ mg/cm}^2$. Langfristig ist eher mit steigendem Preis zu rechnen – die E-Mobilität scheint auch auf Brennstoffzellen zu setzen, und nicht nur auf Batterien. Das würde die Nachfrage nach Platin noch einmal stark erhöhen.

Annahmen:

Preis pro Feinunze Pt (30.1.2018) etwa 800 €. das entspricht etwa 26 €/g Pt

Eine Beladung von 1 mg/cm^2 entspricht 10 g/m^2 das entspricht Kosten von mindestens 260 €/m^2

Eine Einsparung von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ entspräche 1 g/m^2 und Kosten von mindestens 26 €/m^2

Dem stehen maximale Kosten von $0,428 \text{ €/m}^2$ pro abgetragenem Mikrometer entgegen.

Zusammenfassung:

- Der Teststand wurde aufgebaut, im Lauf der Projektdauer verbessert und den Bedürfnissen angepasst.
- Ein praktikables Design für einen Mikroreaktor, in den mit kleinem Aufwand verschieden bearbeitete Membranen eingespannt werden können, wurde umgesetzt und während des Projekts laufend verbessert.

- Die Vergrößerung der Oberfläche durch die Laserbearbeitung konnte gezeigt werden.
- Ebenso konnte gezeigt werden, dass Aufdampfen Pt Schichten mit hinreichender Haftung auf den stark quellenden Membranen liefert
- Der ökonomische Treiber für dieses Projekt ist nach wie vor intakt. Die Kosten für die Laserbearbeitung der Oberfläche werden auch in Zukunft wesentlich niedriger sein als die Kosten für das potentiell eingesparte Pt.
- Der Beweis, dass dieses Konzept zu einer wesentlichen Einsparung an Katalysatormaterial führen kann, weil die 3-Phasengrenze vergrößert ist, ist allerdings noch nicht erbracht.
- Eine wissenschaftliche Verwertung konnte wegen des Fehlens von genügend gutem validiertem Datenmaterial noch nicht erfolgen.
- Ebenso konnte mit der ökonomischen Verwertung, z.B. in Form eines Patents, noch nicht begonnen werden.
- Aufbauend auf dieses Projekt wurde im COIN-Aufbau Programm der FFG das Projekt „Nway“ Nr.15218629 eingereicht. Im Zuge der Einreichung wurde mit dem Aufbau eines Konsortiums begonnen.

5 Ausblick und Empfehlungen

Die notwendige Infrastruktur, um weiter auf diesem Gebiet an der FHV zu arbeiten, wurde aufgebaut und damit erste Erfahrungen gesammelt. Die damit gewonnenen Erfahrungen können in weitere Verbesserungen einfließen.

Die zentrale Hypothese dieses Projekts, dass die Oberflächenvergrößerung durch die Laserbearbeitung zur Vergrößerung der Drei-Phasengrenze und zu einer Einsparung von teurem Katalysatormaterial führt, muss noch bewiesen werden:

- Dazu muss zuerst ein Prozess gefunden werden, um die Membranen zuverlässig zu strukturieren, ohne dass Defekte und Lecks entstehen. Wie dieser Weg aussieht wurde in diesem Projekt bereits skizziert und erste positive Ergebnisse erzielt.
- Ebenso muss simultan die Ableitung von Protonen durch die Membran, Zu- und Ableitung von Elektronen zur äußeren Beschaltung sowie Zu- und Ableitung der Edukte und Produkte durch geeignete Wahl der Beschichtungsgeometrie und Schichtdicken optimiert werden.

Aufbauend auf dieses Projekt wurde im COIN-Aufbau Programm der FFG das Projekt „Nway“ Nr.15218629 eingereicht, in dem dieser Ausblick eingearbeitet ist. Ebenso ist in diesem Projekt die wissenschaftliche Verwertung und Kommerzialisierung der bereits vorliegenden, unvollständigen Ergebnisse geplant.

6 Literaturverzeichnis

[1] J. F. Whitacre, R. D. Murphy, A. Marrie, and S. M. Yalisove, "Enhanced catalyst utilization in PEM fuel cells via ultrafast laser modification of the polymer exchange membrane surface," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 655–659, 2009.

[2] C. J. G. Plummer and A. M. Donald, “Crazing mechanisms and craze healing in glassy polymers,” J. Mater. Sci., vol. 24, no. 4, pp. 1399–1405, Apr. 1989.

[3] Rong, Lan; Irvine, John; Tao, Shanwen
“Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure”
Scientific Reports, Vol. 3, 1145, 29.01.2013

[4] Su, H., Linkov, V., & Bladergroen, B. (June 2013). Membrane electrode assemblies with low noble metal loadings for hydrogen production from solid polymer electrolyte water electrolysis. International Journal of Hydrogen energy, S. 9601-9608.

[5] A.Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, M. E., & Ghazanfari, E. (July 2010). Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. Elsevier Energy. Rong, L., Irvine, J., & Tao, S. (29. 1 2013).

7 Anhang

8 Kontaktdaten

ProjektleiterIn: Dr. Johannes Edlinger
Institut/Unternehmen: Fachhochschule Vorarlberg, Forschungszentrum Mikrotechnik
Kontaktadresse: Hochschulstrasse 1, 6800 Dornbirn
Tel.: 05572 792 7200
e-mail: johannes.edlinger@fhv.at
Webpage: www.fhv.at