

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

23/01/2025

Projekttitel: Ionflow

Projektnummer: **FO999888427**

Energieforschungsprogramm - 7. Ausschreibung

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

Ausschreibung	7. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/10/2021
Projektende	30/09/2024
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	36 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Technische Universität Graz, Institut für Bioproducte und Papiertechnik
AnsprechpartnerIn	Prof. Dr. Stefan Spirk
Postadresse	Inffeldgasse 23, 8010 Graz.
Telefon	0316-873-30763
Fax	n/a
E-mail	Stefan.spirk@tugraz.at
Website	www.bpti.tugraz.at

IonFlow

Ionische Flüssigkeiten In Redox-Flow Batteriemembranen

AutorInnen:

Prof. Dr. Stefan Spirk, DI Lukas Pachernegg, Technische Universität Graz
Dr. Roland Kalb, Dr. Markus Damm, Proionic GmbH

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	8
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	9
5	Ausblick und Empfehlungen	15
6	Kontakt Daten	16

2 Einleitung

Eine essentielle Herausforderung für die Bewältigung des Klimawandels und zur Abmilderung dessen Folgen ist die Substitution von fossilen Energieträgern durch nachhaltig erzeugte Energie. Bei der Gewinnung nachhaltiger Energie (Hydro, Solar, Wind) sind in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt worden. Allerdings ist eine nachhaltige Speicherung von regenerativer Energie ein noch immer ungelöstes Problem. So beruhen fast alle großtechnischen chemischen Speicher auf Metallen, die abgebaut und nach Europa transportiert werden müssen. Die daraus resultierenden Probleme hinsichtlich Entsorgung, Nachhaltigkeit, Brandgefahr sowie strategischer Abhängigkeiten von politisch instabilen Regionen sind nicht gelöst. In den letzten Jahren wurden deshalb vermehrt Forschungsaktivitäten verfolgt, die die Substitution von kritischen Rohstoffen in Energiespeichern vorantreiben. Dies umfasst insbesondere die Aktivkomponenten in Batterien wie beispielsweise Lithium, Cobalt oder Vanadium.

Das Team der TU Graz beschäftigt sich seit 2017 mit nachhaltigen Redox-Flow Batterie (RFB) Systemen. Wir haben bereits eindrucksvoll bewiesen, dass Lignin als Rohstoff für die Elektrolytproduktion dienen kann und die derzeit verwendeten Vanadiumelektrolyte potentiell ersetzen kann.¹

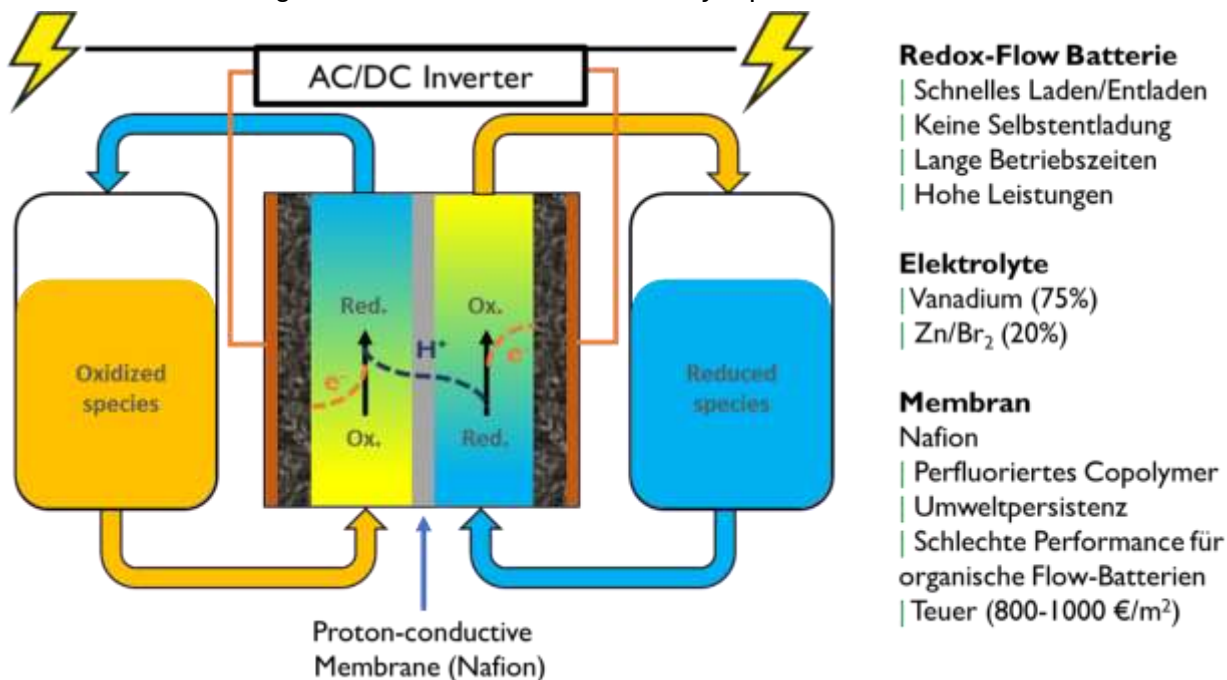


Abb.1 Schematische Darstellung einer Redox-Flow Batterie. Gezeigt ist eine Einzelzelle, die mit den Elektrolyttanks verbunden ist. Eine protonenleitfähige Membran trennt die beiden Compartments und ermöglicht Protonentransfer.

Aufgabenstellung

Neben den Elektrolyten ist die zweite wichtige und teure Komponente in einer solchen Batterie die Membran.² Diese muss chemisch stabil unter den gewählten Bedingungen sein, Protonentransfer

¹Spirk, et al. (2020). 2-Methoxyhydroquinone from Vanillin for Aqueous Redox-Flow Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 59(51), 22943-22946.

² Tübke, et al. (2016). Techno-Economic Modeling and Analysis of Redox Flow Battery Systems. *Energies*, 9(8), 627.

ermöglichen sowie eine Querdiffusion der Elektrolyte verhindern.³ Der am weitesten verbreitete Membrantyp ist Nafion, ein perfluoriertes, teures Copolymer, das persistent gegenüber Abbau ist („forever chemicals“), und dadurch Probleme beim Recycling verursacht. Da solche Materialien sich auch nicht in der Umwelt abbauen und sich im Boden sowie Grundwasser angereichert haben, werden diese auch in den menschlichen Körper aufgenommen und wurden dort auch nachgewiesen. Zur Zeit ist unklar, welche Auswirkungen diese auf die Gesundheit des Menschen haben. Der Gesetzgeber hat bereits auf europäischer Ebene auf dieses in der Gesellschaft noch nicht vollkommen angekommene Thema reagiert, und ein vollständiges Verbot aller perfluorierten Materialien und Chemikalien steht im Raum. Dadurch stehen allerdings auch verschiedene Industrien unter Druck Ersatzmaterialien zu finden, die ähnliche Eigenschaften aufweisen.

In Flow-Batterien haben Nafion-Membrane aber neben der Persistenz auch Performance Probleme, da sie die Querdiffusion der Elektrolyte durch die Membran nicht vollständig verhindern. Ein Lösungsansatz ist hier die Verwendung dickerer Membrane, die allerdings den Nachteil haben, dass der Protonentransfer verlangsamt wird, wodurch sich die Lade-/Entladegeschwindigkeit verringert.³ Dies ist insbesondere für organische RFBs ein Nachteil, da diese extrem schnelle 2-Elektronentransfers in den Redoxreaktionen aufweisen.⁴ Wenn aber die Membran hier diffusionslimitierend wirkt, kann das volle Potential dieser Technologie nicht ausgeschöpft werden. Eine Membran ohne Querdiffusion, die billig und nachhaltig erzeugbar ist und keinerlei Gefahr für die Umwelt nach Nutzungsende darstellt, stellt daher sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht eine interessante Verwertungsperspektive dar.

In IonFlow wurden nachhaltige Membrane entwickelt werden, die aus 2 Komponenten bestehen: Einem Cellulosesubstrat und einer ionischen Flüssigkeit (IF). Solche IFs sind Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind und aus organischen Bestandteilen bestehen. Der in diesem Projekt gewählte Ansatz hat mehrere Vorteile gegenüber Nafion, da kostengünstige, regional verfügbare und umweltfreundliche Cellulosesubstrate wie Papier oder Cellophan verwendet werden können. Speziell mit Papier funktioniert der entwickelte Ansatz besonders gut

Schwerpunkte des Projektes

Das übergeordnete Ziel des Projekts war es, Membrane für Redox-Flow Batterien zu entwickeln, die nachhaltig sind, Querdiffusion der Elektrolyte verhindern sowie eine rasche Diffusion von Protonen erlauben, um gegenwärtige Limitationen von Membranen in RFB zu umgehen und deren Effizienz zu steigern.

Zur Erreichung dieses Ziels waren mehrere Schwerpunkte nötig. Der erste Schwerpunkt beschäftigte sich mit der Penetration/Imprägnierung maßgeschneiderter IFs in Cellulosesubstrate und hier speziell in verschiedene Papiere. Dies ist wichtig, um die Aufnahme der ionischen Flüssigkeiten in die Papiere perfekt zu steuern. Zu berücksichtigen ist, dass die Viskosität der IFs bei Raumtemperatur so eingestellt werden, dass sie die weiteren Verarbeitungsschritte nicht maßgeblich beeinflussen. Dies bedeutet aber auch, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften der IF genau bestimmt werden mussten.

³ Zhao, et al. (2019). Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review. *Applied Energy*, 238, 202-224.

⁴ Aziz, et al. (2014). A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 505, 195-198.

Der zweite Schwerpunkt umfasste die Immobilisierung der IFs im Papier wobei hier verschiedene Methoden untersucht wurden. Am Anfang standen neuartige Methoden (z.B. initiated chemical vapor phase deposition) im Fokus, später stellte sich jedoch heraus, dass, obwohl diese Methoden gut funktionieren, es Probleme gibt, diese zu skalieren. Daher wurden dann auch klassische Methoden zur Immobilisierung der IFs im Papier untersucht (i.e. Quervernetzung durch thermische oder photochemische Behandlung), die sich sogar als effektiver herausstellten. Dieser Schwerpunkt zielte auch darauf ab die Querdiffusion zu minimieren, sowie die Protonenleitfähigkeit zu maximieren, was im Rahmen des Projekts auch sehr gut funktionierte. Der ursprünglich gewählte Benchmark, Nafion 211, wurde bereits im Frühstadium des Projekts für beide Parameter erreicht.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung der Membran im sauren Medium, wobei hier speziell die mechanische und chemische Stabilität der Membrane von Wichtigkeit waren. Vor allem Phosphorsäure aber auch Schwefelsäure sind hier von Bedeutung, da sie als Lösungsmittel für organische Batterien auf Vanillin/Ligninbasis dienen. Hier konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Membrane ausreichende Stabilität für den Betrieb in organischen Flow Batterien aufweisen.

Weiters wurde die Membrantechnologie gegen Projektende auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der Batterie getestet. Hier konnte gezeigt werden, dass die Membran selbst nach 800 Zyklen nichts an Performance eingebüßt hat.

Einordnung in das Programm

Das Projekt adressiert direkt die Ziele des Energieforschungsprogramms. Es wurden ressourceneffiziente Technologien entwickelt (i.e. Membrantechnologie für organische RFB), die eine nachhaltige Energieversorgung gewährleisten können. Weiters trug IonFlow dazu bei die Technologieführerschaft im Bereich Energiespeicherung in Vanillin/ligninbasierter RFB Technologie auszubauen, wodurch ein zukünftiger Zugang zu internationalen Märkten ermöglicht wird. Es ist hier anzumerken, dass eine Patentanmeldung erfolgt ist und diese bereits an ein Startup (Ecolyte) verkauft worden ist: Dieses Startup ist gerade dabei die Membrantechnologie zu verwerten. In einem größeren Kontext ist dieses Projekt auch ein Puzzlestein um eine Wertschöpfungskette im Bereich RFB aufzustellen, die neben der Membran auch die Rohstoffe (Lignin/Vanillin), deren Konversion in Elektrolyte und deren Einsatz in Batterien umfassen. Dies wird mittelfristig bestehende Jobs sichern und neue Arbeitsplätze in der Green Economy schaffen.

Verwendete Methoden

Die Methodik des Projekts folgte der Logik, dass zuerst die Eigenschaften von 20 ausgewählten IFs bestimmt wurden. Die ausgewählten Eigenschaften umfassen die Rheologie bzw. Viskosität, die ein wichtiger Parameter bei der Penetration/Imprägnierung darstellen. Ein zweiter wichtiger Parameter, der bestimmt wurde, ist die Oberflächenspannung, die für die Benetzung von sehr hoher Priorität ist, wobei hier auch die unpolaren und polaren Anteile der Oberflächenspannung bestimmt wurden. Weitere bestimmte Parameter der IFs waren Dichte und Brechungsindex, da diese ebenfalls bei der Herstellung bzw. bei der Analytik der Membrane eine wichtige Rolle spielte. Auch der Wassergehalt der IFs sowie deren Reinheit wurde mittels Karl-Fischer Titration sowie ^1H und ^{13}C NMR Spektroskopie untersucht. Für die Charakterisierung der Membrane wurde ^{13}C Festkörper NMR Spektroskopie verwendet sowie IR Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie. Auch Thermogravimetrie und Digital Scanning Kalorimetrie wurden verwendet, um die thermischen Eigenschaften der Membrane zu eruieren. Für die

elektrochemische Charakterisierung wurde Impedanzspektroskopie verwendet, um die Membrane im nassen Zustand zu vermessen. Die mechanische Stabilität mittels Doppelfalzzahl untersucht. Die Membrane wurden dazu in Schwefelsäure und Phosphorsäure über einen Zeitraum von mehreren Monaten eingelegt, gewaschen, getrocknet und dann gemessen. Weiters wurden die Membrane in H Zellen verbaut, um die Querdiffusion organischer Moleküle durch die Membran zu verfolgen. Hierbei wurden die Lösungen auf beiden Seiten mittels Photometer untersucht und durch Kalibration konnte hierbei die Menge an diffundierten Spezies bestimmt werden. Die Membrane wurden dann auch weiters in RFB Einzelzell-Batterien getestet, wobei Zyklenstabilität, Coulombeffizienz und Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte bestimmt wurden. Diese Arbeiten wurden im Rahmen von einer Dissertation, und mehreren Masterarbeiten bzw. Bachelorarbeiten durchgeführt und resultierte in einem Patent, sowie einem Folgeprojekt (Paplon), das sich mit den Grundlagen näher auseinandersetzt. Für die Dissemination des Projekts wurden mehrere Kanäle gewählt. Neben einigen wissenschaftlichen Publikationen wurde das Projekt auch bei Stakeholdermeetings vorgestellt, sowie Treffen mit Wirtschaftspartnern arrangiert. Auch bei Konferenzen im In- und Ausland wurde das Projekt vorgestellt sowie Interaktionen mit anderen Projekten vorangetrieben um Synergien zu schaffen.

Aufbau der Arbeit

Die oben bereits erwähnten Schwerpunkte des Projekts waren in mehrere technische Arbeitspakete gegliedert. Im ersten technischen AP (2.2.) wurden die Wechselwirkungen der IFs mit Papiersubstraten untersucht, wobei die Ergebnisse als Basis dazu dienten die geeignetsten Kandidaten zu eruieren. Das zweite technische AP (2.3) drehte sich um die Immobilisierung der IFs in den Papiersubstraten mittels verschiedener Methoden, während das dritte technische AP (2.4) sich mit der Querdiffusion der redoxaktiven Moleküle durch die Papiermembran untersuchte. Im letzten AP (2.5) wurden die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Membrane untersucht.

3 Inhaltliche Darstellung

Der Hauptaugenmerk im ersten technischen AP (2.2) waren die Wechselwirkungen der IF mit den Papiersubstraten. Im Wesentlichen hängen diese Wechselwirkungen von der Morphologie des Papiers, den rheologischen Eigenschaften der IF (i.e. Viskosität), und deren Oberflächenspannung ab. Hierzu wurde eine detaillierte Studie von 20 ionischen Flüssigkeiten durchgeführt und im Journal Chemical Engineering Data der American Chemical Society publiziert, wobei die vorher genannten Eigenschaften untersucht wurden. Weiters wurde eine Studie durchgeführt, die Morphologieeffekte auszuschließen, da diese das System zu sehr verkomplizieren würden. Es stellte sich heraus, dass Cellulose-Dünnschichtfilme sich hier hervorragend eignen, da sie nur eine geringe Rauigkeit aufweisen, sehr reproduzierbar hinsichtlich ihrer Herstellung sind und somit ein ideales Material zum Studium der Benetzung der IFs an Cellulose darstellen. Diese Studie involvierte die Bestimmung der Benetzbarkeiten der Cellulose-Dünnschichtfilme als Funktion der Zeit. Mithilfe der Molecular Kinetics Theory konnte gezeigt werden, dass die Benetzung auf molekularer Ebene bevorzugt entlang der Kette passiert und nicht von einer Cellulosekette zur nächsten. Es konnte auch gezeigt werden, dass diese Bewegung von der Oberflächenspannung der IFs bis zu einem gewissen Grad abhängt. In AP 2.3 wurde die Immobilisierung der IFs im Papier mittels verschiedener Methoden untersucht, wobei sich der photochemische Pfad als

schlussendlich am vielversprechendsten herausstellte. Hier wurde so vorgegangen, dass verschiedene Additive getestet wurden, um eine optimale Immobilisierung der IF im Papier sicherzustellen. Schlussendlich konnte mittels Festkörper NMR Spektroskopie gezeigt werden, dass die IFs tatsächlich kovalent am Papier angebunden vorliegen. Das AP 2.5 beschäftigte sich mit der Querdiffusion der redoxaktiven Moleküle durch die Membran. Zur Minimierung der Querdiffusion gibt es zwei prinzipielle Wege: entweder man macht die Membran dicker und verlängert so den Diffusionsweg oder man verschließt die Poren in der Membran. Durch Anpassung der IF Formulierung konnten die Poren signifikant verkleinert werden und die Membran dichter gemacht werden, wodurch diese nun in derselben Größenordnung wie der kommerzielle Standard abschneiden. Im letzten technischen Arbeitspaket wurden die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Protonenleitfähigkeit weitaus ausreichend ist, um in organischen Redox-Flow Batterien verwendet zu werden. Auch Batterietests zeigten das Potential der Membran, da selbst nach 800 Zyklen, die Membran (bei Austausch der anderen Komponenten) noch immer die ursprüngliche Performance lieferte.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Das Hauptergebnis des Projekts war die Entwicklung von Batteriemembranen auf Papierbasis, die für den Einsatz in organischen wässrigen Flowbatterien geeignet sind. In RFB Einzelzellen zeigte sich eine fast idente Performance wie kommerzielle perfluorierte Membranen (z.B. Nafion type FS950), was die Leistungsdichte, maximal erreichbare Stromdichte sowie Stabilität betrifft. Hervorzuheben ist, dass die Membran nach 800 Zyklen dieselben Leistungscharakteristika aufweist wie zu Beginn des Batterietests. Abb. 1 zeigt eine solche Messung der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Wie zu sehen ist, gibt es eine Abnahme der Kapazität, die, wie wir mittlerweile wissen, durch Ablagerungen der redoxaktiven Moleküle an der Elektrode bzw. auch durch Querdiffusion durch die Membran hervorgerufen werden.

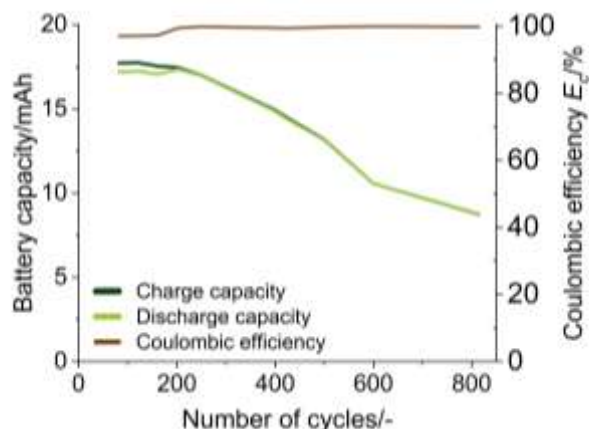


Abb. 1. Langzeitmessung einer RFB Einzelzelle mit organischen Elektrolyten.

Dies wirkt sich neben einer Abnahme der Kapazität auch auf die maximal erzielbare Leistungsdichte aus, wie man Abb. 2 entnehmen kann. Nach Austausch aller Komponenten außer der Membran konnte dieselbe Leistung mit der bereits mehr als 800 Zyklen alten Membran erhalten werden. Dieser Erfolg ist signifikant, da es nur wenige Membrane gibt, die dieses Verhalten zeigen (sowohl in der Literatur als auch

kommerziell). Diese Technologie wurde patentiert und wurde bereits von der TU Graz an ein Startup verkauft (Ecolyte). Momentan steht diese Technologie in der Verwertung.

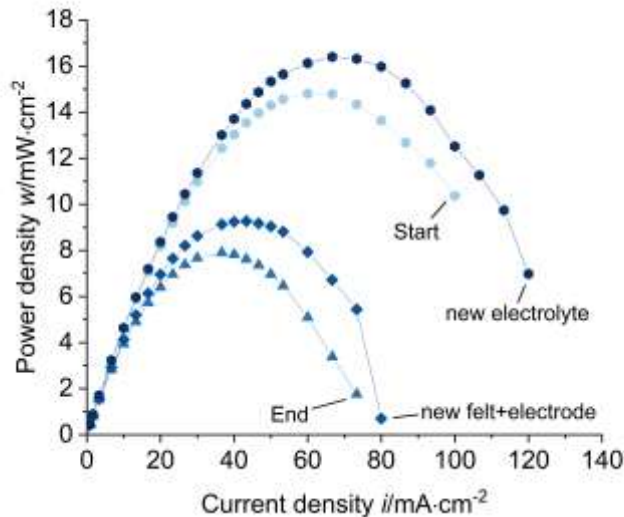


Abb. 2. Leistungsdichte der Membrane in Abhängigkeit der Stromdichte vor dem Langzeitbetrieb („Start“), nach mehr als 800 Zyklen („End“). Nach Austausch der Komponenten, speziell des Elektrolyten konnte wieder die ursprüngliche Performance erhalten werden.

Dieser Erfolg war aber nur möglich, da auch die Grundlagen der Technologie erforscht wurden. Speziell die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten selbst, sowie deren Interaktionen konnten zuerst qualitativ und später im Projekt auch quantitativ eruiert werden. Hierzu zählen wichtige Parameter wie die Viskosität, sowie als zweiter wichtiger Parameter die Oberflächenspannung (Abb. 3). Wir konnten einerseits Korrelationen zwischen den Längen der Seitenketten und der Oberflächenspannung zeigen. In Abb. 3 links sind hängende Tropfen abgebildet, die alle dasselbe Volumen aufweisen. Auch ohne Kenntnis der zugrundeliegenden Physik kann man klar erkennen, dass sich die Tropfenform mit zunehmender Kettenlänge verändert. Diese Experimente wurden für 20 IF durchgeführt und eine Übersicht der erhaltenen Ergebnisse ist in Abb. 3 rechts dargestellt. Alle IFs weisen eine kleinere Oberflächenspannung als Wasser (72 mN/m) auf. Neben diesen Eigenschaften wurden auch die optischen Eigenschaften sowie die Dichte bei verschiedenen Temperaturen der IFs bestimmt. Im nächsten Schritt wurde dann versucht die erhaltenen Eigenschaften mit der molekularen Eigenschaften (Größe der An-/Kationen, Molmasse, Hydrophobizität u.ä.) zu korrelieren. Abb 4 zeigt eine solche Korrelation beispielsweise des Brechungsindex mit dem unpolaren Anteil der Oberflächenspannung der IFs. Es ist allgemein bekannt, dass die Polarisierbarkeit eines Moleküls sehr stark mit den unpolaren Anteilen der Oberflächenspannungen zusammenhängen; dies war für IFs jedoch bis dato aufgrund mangelnder Datenlage nicht gezeigt worden. Man sieht eindeutig dass es eine Korrelation zwischen dem Brechungsindex und dem unpolaren Anteil der Oberflächenspannung gibt.

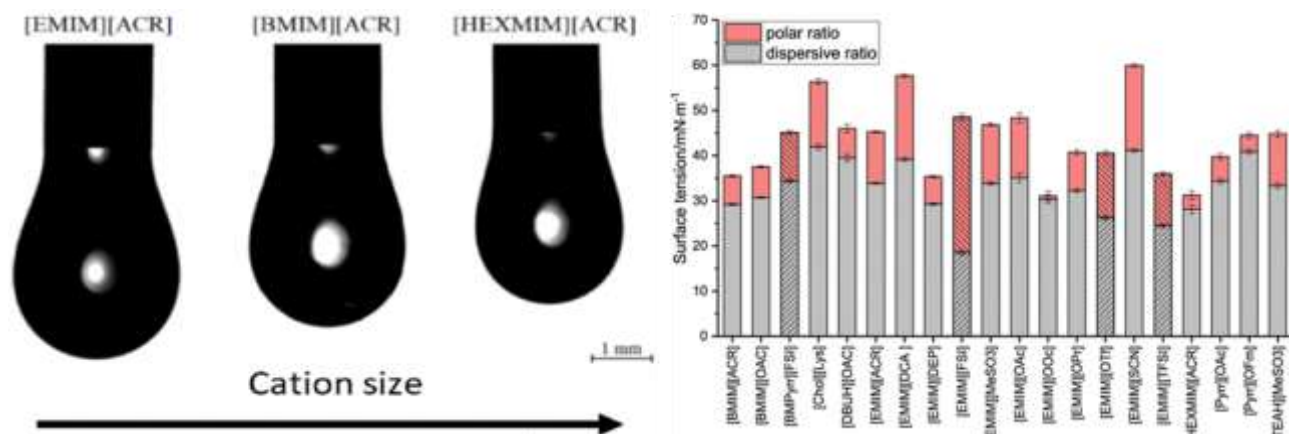


Abb. 3 Links: Foto von hängenden Tropfen („Pendant drop“) die zur Bestimmung der Oberflächenspannung verwendet wurden. Rechts: Übersicht der Oberflächenspannung der im Projekt untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Die IFs 1-Butyl-3-methylimidazolium acrylate [BMIM][ACR], 1-butyl-3-methylimidazolium acetate [BMIM][OAc], 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide [BMPyr][FSI], cholinium l-lysinate [Chol][Lys], 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium acetate [DBUH][OAc], 1-ethyl-3-methylimidazolium acrylate [EMIM][ACR], 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate [EMIM][DEP], 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide [EMIM][FSI], 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate [EMIM][MeSO₃], 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [EMIM][OAc], 1-ethyl-3-methylimidazolium octanoate [EMIM][OOC], 1-ethyl-3-methylimidazolium propionate [EMIM][OPr], 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate [EMIM][OTf], 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate [EMIM][SCN], 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [EMIM][TFSI], 1-hexyl-3-methylimidazolium acrylate [HEXMIM][ACR], pyrrolidinium acetate [Pyr][OAc], pyrrolidinium formate [Pyr][OFm], and triethylammonium methanesulfonate [TEAH][MeSO₃] wurden von der proionic GmbH zur Verfügung gestellt.

Die Dichte der untersuchten IFs war in fast allen Fällen größer als die von Wasser und bewegte sich in einem Bereich von 1.0 bis ca 1.6 g/cm³. Weiters wurde auch das Fliessverhalten der IFs untersucht. Das Fliessverhalten ist von besonderem Interesse wenn es um Auftragung und Penetration der IFs in poröse Substrate wie Papier geht. Da hierbei auch immer Scherkräfte auftreten, wurden diese als Parameter in den Experimenten untersucht. Es zeigte sich dass die IFs auch bei höheren Scherraten keinerlei scherverdickendes oder scherverdünnendes Verhalten aufweisen. Interessanterweise konnten wir zeigen dass es anscheinend eine Korrelation zwischen der Viskosität und dem unpolaren Anteils der Oberflächenspannung gibt. Die genaue Ursache hierfür konnte nicht genau eruiert werden, jedoch scheint es plausibel, dass beim Aneinandergleiten zweier Moleküle unter Scherung, insbesondere die unpolaren Wechselwirkungen für die Reibung der Moleküle eine wichtige Rolle spielen.

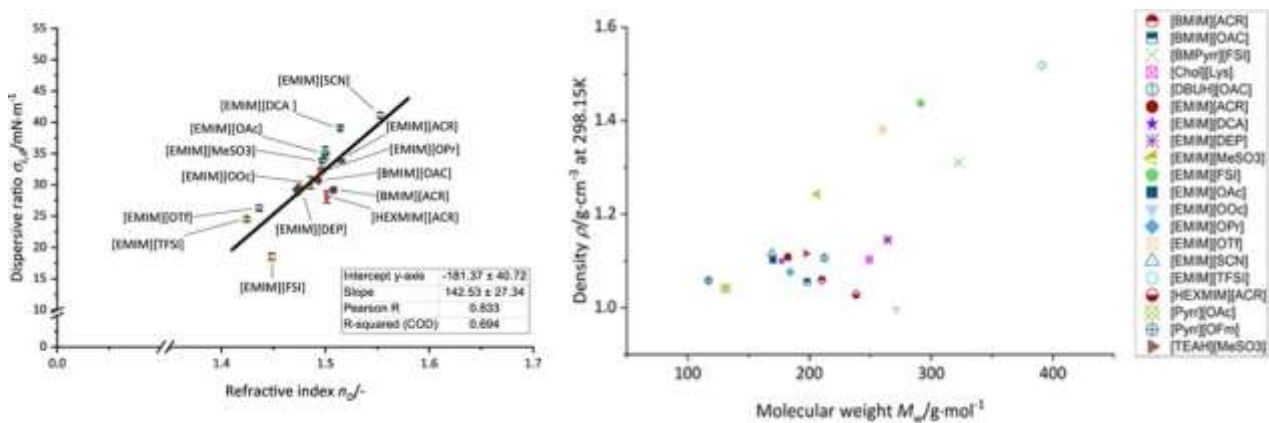


Abb 4. Links: Disperser Anteil an der Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Brechungsindex für Imidazolium basierte IF. Rechts Dichte als Funktion des Molekulargewichts der IFs.

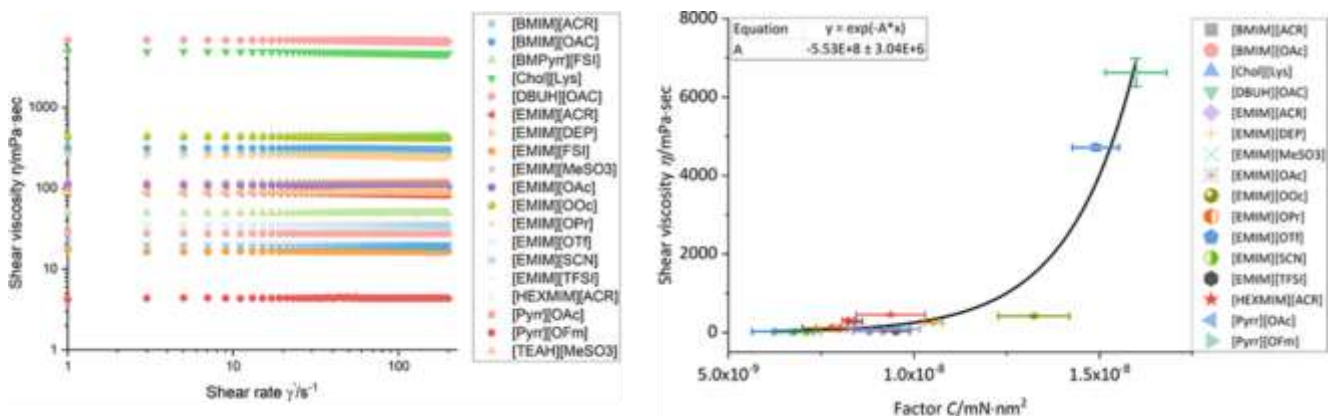


Abb. 5 Abhängigkeit der Viskosität als Funktion der Viskosität (links) und des unpolaren Anteils der Oberflächenspannung.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden neue Experimente designt, die das Interaktionsverhalten der IFs mit dem Papier abbilden können. Hierzu wurde in einem ersten Schritt ein Ansatz gewählt, der Morphologieeffekte aufgrund der Porosität ausschließt. Als geeignete Substrate wurden Cellulose-Dünnschichtfilme identifiziert, die beim Partner TU Graz als Modelle für verschiedenste Untersuchungen bereits angewendet wurden (z.B. Wechselwirkung von Papieradditiven mit Cellulose, Interaktion von Proteinen, Wasseraufnahme etc.). Die Benetzbarkeit dieser Filme mit den IFs wurde über die Zeit verfolgt und mithilfe der Molecular Kinetics Theory konnten hier die zugrundeliegenden Zusammenhänge zwischen der Struktur der IFs und der Benetzbarkeit gefunden werden. Weiters konnte mit diesen Untersuchungen auch gezeigt werden, wie sich auf molekularer Ebene die IFs entlang der Celluloseketten fortbewegen. Abb. 5 zeigt den Aufbau eines Cellulosekristalls und zeigt wie die Cellulosemoleküle in diesem Kristall angeordnet sind. Daraus können wir aus der Kristallstruktur herausmessen, welche Abstände in der molekularen Benetzung (Sprunglänge, eng. Jump length) der Cellulosemoleküle in Frage kommen. Diese kann man unterteilen in Bewegungen entlang des Moleküls sowie in Bewegungen eines IF Moleküls von einer Cellulosekette zu einer benachbarten Cellulosekette und man kann die Sprunglänge bestimmen.

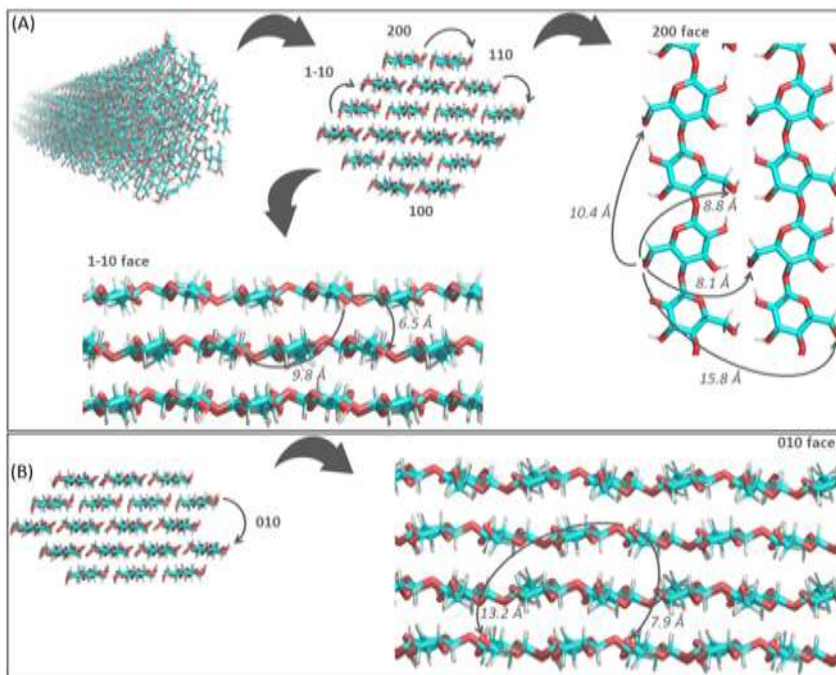


Abbildung 6: Mögliche Sprungpfade und -längen entlang der Celluloseoberflächen für (A) 234432 CNC-Anordnungen mit freiliegenden 100, 200, 110 und 1-10 Flächen und (B) 34443 Anordnungen mit 010 freiliegender Fläche. Die letztgenannte Anordnung umfasst auch die Sprunglänge in 234432 Strukturen.

Das Resultat dieser Messungen war, dass eine Verteilung der Sprunglängen erhalten wurde. Bemerkenswert ist, dass es eine obere und untere Grenze der Sprunglängen gibt, sowie ein Maximum der Verteilung. Das Maximum liegt ziemlich genau die einer Sprunglänge die dem Abstand der zwei exponierten OH Gruppen entlang eines Cellulosemoleküls (ca. 1 nm) entspricht. Die obere Grenze der Verteilung zeigt dass eine einzelne Bewegung (Sprung) von mehr als 2.5 nm nicht stattfindet.

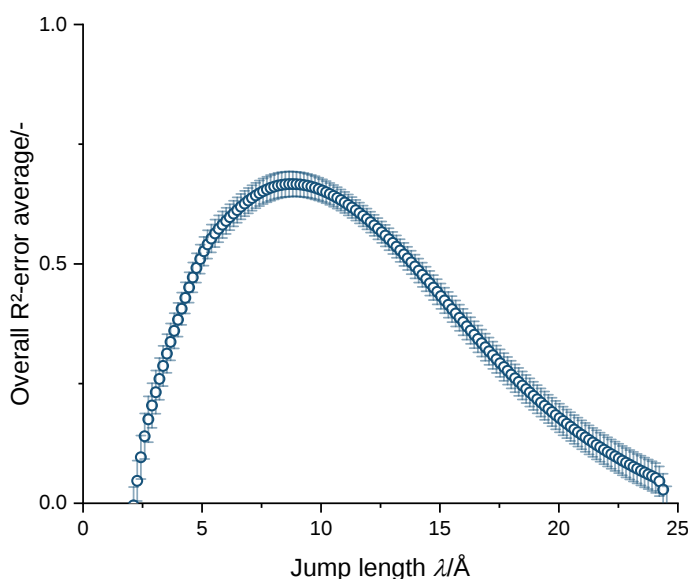


Abbildung 7. Wahrscheinlichkeitsverteilung der Sprunglängen von allen untersuchten IFs auf Cellulosedünnschichtfilmen.

Weiters zeigt sich, dass die Sprunglängen mit der Struktur der IFs korrelieren. Während Abb.7 alle IFs in die Wahrscheinlichkeitsverteilung miteinbezieht so sind in Abb. 8, die spezifischen Sprunglängen für die respektiven IFs aufgetragen. Hier kann man klar einen Trend erkennen, nämlich dass IFs mit einem größeren Anion (z.B. TFSI, OOC) eine höhere Sprunglänge aufweisen als solche mit einem kleineren Anion (OAc, ACR). Dies macht aus einer Molekularen Sicht Sinn, da größere Moleküle eine größere Kontaktfläche mit der Oberfläche aufweisen und somit weiter springen müssen, um von einem Adsorptionsort zum Nächsten zu gelangen.

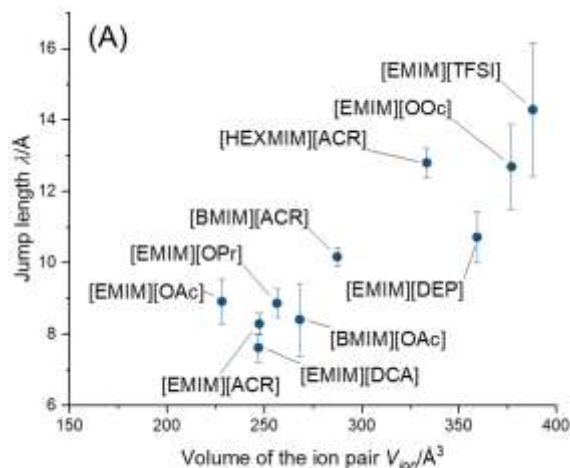


Abbildung 8. Korrelation der Sprunglängen mit dem Volumen der Ionenpaare.

Aufbauend auf diesen Arbeiten konnten nun die Methoden zur Imprägnierung und Verankerung der IFs in Papier entwickelt werden. Es zeigte sich, dass verschiedene Methoden sich eignen, um dies zu bewerkstelligen und wir konnten mittels spektroskopischer Methoden zeigen, dass die IFs ans Papier kovalent angebunden wurden. Im nächsten Schritt wurden die Methoden immer weiter verfeinert, um einerseits die Querdiffusion der Elektrolyte zu senken bei gleichzeitiger Erhöhung der Protonenleitfähigkeit. Elektronenmikroskopieaufnahmen der Membrane (Abb. 9) zeigen, dass die IFs die Poren des Papiers sehr gut verschließen und dass jede Faser mit der IF benetzt ist.

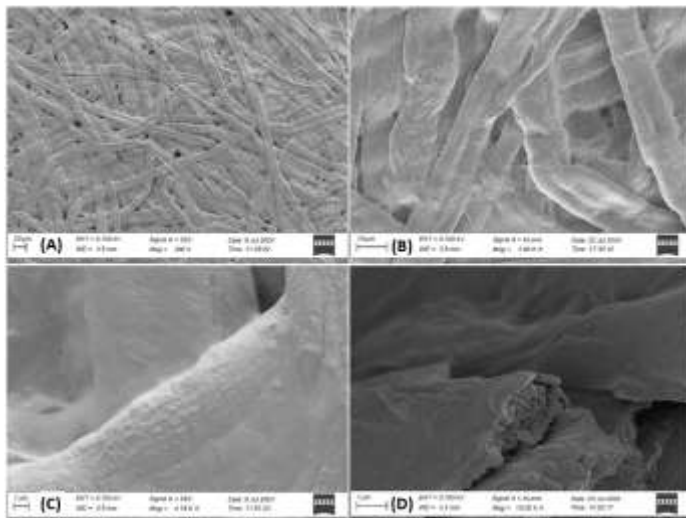


Abbildung 9. (A)-(C) SEM Aufnahmen der fertigen Membran (keine Säurebehandlung), (D) Cryo-Bruch Aufnahme einer einzelnen Faser an der Oberfläche der Membran.

Die Querdiffusion dieser Membrane ist jener von Nafion 117 sehr ähnlich und beträgt im statischen Betrieb etwa 2% über einen Zeitraum von 48h. Im Betrieb ist diese Querdiffusion jedoch wesentlich niedriger, da hier die Querdiffusion über den Volumensstrom erniedrigt werden kann. Nichtsdestotrotz sind hier noch Verbesserungspotentiale vorhanden, die sich wahrscheinlich durch eine andere Auswahl des Papiers besser steuern lässt. Die Ionenleitfähigkeit der besten Membrane ist etwas besser als Nafion 211, allerdings ist der Goldstandard Nafion117 um etwa einen Faktor 10 nach wie vor größer. Allerdings scheint diese erhöhte Protonenleitfähigkeit sich nicht auf die Performance der Batterie niederzuschlagen, wodurch im Projekt auch keine weiteren Anstrengungen zur weiteren Erhöhung der Ionenleitfähigkeit unternommen wurden.

5 Ausblick und Empfehlungen

Dieses Projekt hat aufgezeigt, dass erneuerbare Materialien wie Papier und umweltfreundliche ionische Flüssigkeiten in neuen Anwendungen eingesetzt werden können. Im konkreten Fall ist dies der Ersatz eines aus Umweltsicht problematischen und auch sehr teuren Membranmaterials, das weder biologisch abbaubar noch rezyklierbar ist. Während viele der Fragestellungen durch immensen Einsatz und auch etwas Glück bei der Wahl der Ausgangsparameter gelöst werden konnten, so sind noch einige grundlegende Fragen offen. Beispielsweise wissen wir zwar, dass die Membrane funktionieren, wir haben aber kein tieferes Verständnis dafür, was dem genauen Transportmechanismus der Protonen zugrundeliegt und wie man diesen verbessern kann. Eine weitere offene Frage ist, welchen Einfluss das Papier auf die Membran hat. Gerade die Querdiffusion hängt stark von der Porosität des Papiers ab; allerdings konnte aufgrund Ressourcenmangels im Projekt dieser Aspekt nicht weiter untersucht werden. Beide Aspekte – der Mechanismus sowie der Einfluss des Papiers werden in Folgeprojekten untersucht. Neben dem Einsatz in RFB können diese Membrane auch in Brennstoffzellen eingesetzt werden, was ein weiteres Einsatzgebiet ermöglicht. Tests außerhalb des Projekts zeigten eine zufriedenstellende Performance die durch Adaption der Membran-Elektroden Assemblys verbessert werden kann. Hierzu ist eine Sondierung im nächsten Call der Energieforschung geplant.

Wünschenswert wäre aus Projektsicht ein Mechanismus, der es erleichtert, Innovationen in Produkte zu übersetzen. Es wäre ein Mechanismus denkbar, der ähnlichen Logiken wie dem EIC folgt, d.h. Zusatzmittel (Booster) für Aktivitäten die nicht im Projekt geplant waren, die aber für die Umsetzung in eine Innovation nötig sind und diese beschleunigt. Beispiele für solche Aktivitäten umfassen das Entwickeln von Businessmodellen, detaillierte Marktstudien, Definition von Sweetspots u.ä., die auch die Projektbeteiligten ermuntern sollte, die Ergebnisse zu verwerten.

6 Kontaktdaten

Prof. Dr. Stefan Spirk

Institut für Bioprodukte und Papiertechnik, Technische Universität Graz

Inffeldgasse 23, 8010 Graz

Email: stefan.spirk@tugraz.at, Tel: 0316-873-30763, web: www.tugraz.bpti.at

Projektpartner:

Dr. Roland Kalb

Proionic GmbH,

Parkring 18

8074 Raaba-Grambach