# Entwicklung und Charakterisierung langzeitstabiler Gasseparationsmembranen unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Trennung

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Judith Grünauer** 

**Universität Hamburg 2017** 

Tag der Disputation: 16.02.2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2012 bis Dezember 2017 am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht in der Abteilung für Polymersynthese unter der Leitung von Prof. Dr. Volker Abetz angefertigt.

# I. Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt zuerst meinem Doktorvater Prof. Dr. Volker Abetz für die Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit. Ich bedanke mich nicht nur für die spannende und anspruchsvolle Aufgabenstellung sondern auch für die wissenschaftliche Betreuung bei der Bearbeitung dieser. Unsere geführten Gespräche haben mir in kritischen Phasen der Arbeit stets neue Perspektiven eröffnet und mich motiviert den eigengeschlagenen Weg weiterzuführen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra für den hilfsbereiten Austausch und die wissenschaftliche Betreuung als Zweitgutachter.

Der Helmholtz-Gemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen der Helmholtz-Allianz MEM-BRAIN.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Betreuern am Helmholtz Institut Geesthacht Dr. Volkan Filiz und Dr. Sergey Shishatskiy bedanken. Herrn Filiz, meinem Gruppenleiter, danke ich für die Unterstützung bei der Synthese und Polymerisation der Polyionischen Flüssigkeiten. Herr Shishatskiy hat beim Verständnis der Funktion der ionischen Flüssigkeit als Membranmaterial maßgebliche Beiträge geleistet. Beide haben mich bei der Erstellung meiner Publikationen unterstützt und mich in unzähligen Gesprächen herausgefordert und inspiriert.

Ich bedanke mich vielmals bei Herrn Dr. Thorsten Krawinkel, der mich im Rahmen des Mentorprogramms in den vergangen Jahren auf persönliche und herzliche Weise unterstützt hat.

Um die Zusammenhänge zwischen Membran und Flüssigkeit zu identifizieren, hatte ich darüber hinaus noch maßgebliche Unterstützung im Helmholtz Zentrum Geestacht. Mein besonderer Dank gilt Frau Clarissa Abetz, durch die ich erstmals hochauflösende Bilder des Zusammenspiels aus Flüssigkeit und Membran sehen konnte. Dies hat maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Silvio Neumann und Frau Silke Dargel für die Unterstützung bedanken. Durch ihre Begleitung ist die Polymerisation von Polyionischen Flüssigkeiten geglückt. Weitere wichtige Personen, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben, sind: Dr. Alberto Tena, Dr. Jelena Lillepärg und Patrik Klingberg, der sich besonders im Endspurt bei der Erstellung des Membranmoduls als absolut hilfsbereit gezeigt hat.

In einer Arbeit von mehreren Jahren gibt es auch schwierige Phasen, durch die einen persönliche aber auch fachliche Gespräche tragen. Ich möchte mich daher bei meinen Freundinnen Dr. Juliana Clodt und Dr. Janina Hahn bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Mitdoktoranden, sowie alle Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen des Instituts für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Diese Arbeit wäre ohne ihre Hilfe nicht möglich gewesen, weshalb ich mich bei allen herzlich bedanken möchte.

Bei Frau Evelyne Schulze bedanke ich mich ganz besonders für ihr jederzeit schonungsloses aber extrem hilfreiches Feedback bei der Korrektur dieser Arbeit.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: meiner Mutter für die Hilfe und Liebe in den letzten 38 Jahren. Bei meinen Brüdern Simon und Viktor fürs Zuhören und Helfen zu Jederzeit.

Und Dank an die wichtigsten Personen in meinem Leben: Mina und Klara, meine Töchtern, und an Björn, meinen Mann. Mina und Klara, ihr beiden Rabauken, habt das Fertigstellen

dieser Arbeit nicht unbedingt beschleunigt aber ihr habt mich zu der Person gemacht, die ich heute bin. Und ich danke dir, Björn, mein Fels in der Brandung. Ohne dich hätte es diese Arbeit niemals gegeben. Vielen Dank, ich liebe Dich!

Judith Grünauer

# II. Publikationsliste

- Halder, K., Khan, M. M., Grünauer, J., Shishatskiy, S., Abetz, C., Filiz, V., & Abetz, V. (2017). Blend Membranes of Ionic Liquid and Polymers of Intrinsic Microporosity with Improved Gas Separation Characteristics. *Journal of Membrane Science*, 539, 368-382
- Grünauer, J., Filiz, V., Shishatskiy, S., Abetz, C., & Abetz, V. (2016). Scalable application of thin film coating techniques for supported liquid membranes for gas separation made from ionic liquids. *Journal of Membrane Science*, *518*, 178-191.
- Grünauer, J., Shishatskiy, S., Abetz, C., Abetz, V., & Filiz, V. (2015). Ionic liquids supported by isoporous membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation applications. *Journal of Membrane Science*, 494, 224-233.

# III. Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzzusammenfassung	1
2.	Abstract	2
3.	Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit	3
	3.1. Problemstellung	
	3.2. Zielsetzung	
	3.2. Zielseizurig	3
4.	Theorie und aktueller Stand der Technik	6
	4.1. Ionische Flüssigkeiten (IL)	6
	4.1.1. Herstellung ionischer Flüssigkeiten	
	4.1.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	
	4.1.3. Ionische Flüssigkeiten in dieser Arbeit	
	4.1.4. Polyionische Flüssigkeiten (pIL)	11
	4.2. Membrantechnik	16
	4.2.1. Grundlagen der Membrantechnik	16
	4.2.2. Membranarten	18
	4.2.2.1. Triebkraftsunterscheidung	
	4.2.2.2. Membranmaterialien	
	4.2.2.3. Morphologische Unterscheidung	
	4.2.3. Membrantypen	
	4.2.3.1. Organische Membranen – Polymermembranen	
	4.2.3.2. Flüssigmembranen	
	4.2.3.3. Gestützte Flüssigmembran – supported liquid membrane (SLM)	
	4.2.3.3.1. Isoporose Membraneri	
	4.2.3.3.3. Beschichtungstechnik Dünnschicht-SLM	
	4.2.4. Gastrennmembranen	
	4.2.4.1. Stofftransport in Gastrennmembranen – Grundlagen	
	4.2.4.1.1. Molekulare Diffusion	
	4.2.4.1.2. Gastransport durch poröse Membranen	
	4.2.4.2. Solution-Diffusion-Model: Transport durch nichtporöse Membranen	31
	4.2.4.2.1. Diffusion	31
	4.2.4.2.2. Sorption	32
	4.3. Analytische Methoden	33
	4.3.1. Spektroskopische Methoden	33
	4.3.1.1. Kernmagnetische Resonanzspektroskopie - Nuclear Magnetic Reson	ance
	Spectroscopy (NMR)	
	4.3.2. Oberflächenphysikalische Methoden	
	4.3.2.1. Tensiometer	
	4.3.2.2. Porometer	
	4.3.2.3. Dichtemessung	
	4.3.2.4. Kontaktwinkelbestimmung	
	4.3.2.5. Rheometer	
	4.3.3. Thermische Untersuchung	44

	4.3.3.1. Thermogravimetrische Analyse (TGA	.)
	4.3.3.2. Dynamische Wärmestrom-Differenz-I	
	4.3.4. Bildgebende Verfahren	
	4.3.4.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)	
	4.3.5. Gastransportuntersuchungen	
	4.3.5.1. "Time-Lag"-Methode zur Diffusions- ι	
	4.3.5.2. Permeanzmessung mittels Druckans	•
	4.3.5.3. Sorptionsmessung in der Magnetsch	•
	balance (MSB)	
	balarioc (MOB)	
5.	5. Polymerisation ionischer Flüssigkeiten	54
	5.1. Materialien und Methoden	54
	5.1.1. Chemikalien	54
	5.1.2. Geräte	56
	5.1.3. Methoden	56
	5.1.3.1. IR-Spektroskopie	
	5.1.3.2. NMR-Spektroskopie	
	5.1.3.3. Gelpermeationschromatographie GP	
	5.1.3.4. Thermogravimetrische Analyse	
	5.1.3.5. Sorptionseigenschaften der plLs für (	
	5.1.3.6. DSC-Untersuchung von Pebax® - Ble	
	5.1.3.7. Gastransportuntersuchung der Pebax	
	5.1.4. Synthesen	
	·	
	5.2. Diskussion	
	5.2.1. Monomersynthese	
	5.2.1.1. Allylimidazolium Monomer	
	5.2.1.2. Vinylimidazolium Monomer	
	5.2.1.3. 4-Vinylbenzylimidazolium Monomer	
	5.2.2. Anionenaustausch	
	5.2.3. Freie radikalische Polymerisation von io	
	5.2.3.1. Polymerisation in organischen Lösun	<del>-</del>
	5.2.3.2. Polymerisation in Wasser	
	5.2.4. Polymeranaloge Modifikation von Poly(-	4methylstyrol)68
	5.2.4.1. Bromierung	
	5.2.4.2. Quarternisierung mit Methylimidazol.	69
	5.2.4.3. Herstellung und Untersuchung von pl	lLs mit Pebax® 1657 als
	Blendmaterial	73
	5.3. Fazit	7!
	0.0. 1 424	
6.	6. Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit i	soporösen Membranen76
	6.1. Einleitung	76
	6.2. Materialien und Methoden	76
	6.2.1. Chemikalien	
	6.2.2. Materialien	
	6.2.3. Methoden	
	6.2.3.1. Sorptionseigenschaften von CO <sub>2</sub> erm	
	Magnetschwebewaage (MSB)	
	<u> </u>	

6.2.3.2. Oberflächenspannung	79
6.2.3.3. Kontaktwinkel der ILs mit Poly(4-vinylpyridin)	79
6.2.3.4. Porengrößenbestimmung und Oberflächenporositätsbestimmung von	PS-
b-PV4VP mittels Rasterelektronenmikroskop	79
6.2.3.5. Porometer	
6.2.3.6. "Time-Lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und Diffusion	n 80
6.3. Ergebnisse und Diskussion	81
6.3.1. CO <sub>2</sub> -Sorption	81
6.3.2. Oberflächenspannung und Matrixverträglichkeit mit den untersuchten ILs	84
6.3.3. Probenvorbereitung der flüssigkeitsgestützen Membranen (supported liqu	
membrane SLM) für die Gastransportversuche	
6.3.4. Gastransportmessungen	88
6.4. Fazit	92
7. Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Polyacrylnitrilmembranen (PAN	1)
Membranen	
7.1. Einleitung	94
7.2. Materialien und Methoden	94
7.2.1. Chemikalien	94
7.2.2. Methoden	98
7.2.2.1. Viskosität	
7.2.2.2. Oberflächenspannung	
7.2.2.3. Dichtemessung	
7.2.2.4. Kontaktwinkel auf PAN	
7.2.2.5. Bestimmung der Porengröße und Oberflächenporosität	
7.2.2.6. Gesamtporosität und Wasserfluß	
7.2.2.7. "Time-lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und Diffusion	
7.2.3. Präparation der SL-Membranen mit Dünnschichtbeschichtungsmethoden	
7.2.3.1. Spincoating	
. •	
7.3. Ergebnisse und Diskussion	
7.3.1. Matrix Untersuchung	
7.3.2. Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten	
7.3.3. Ergebnisse der Coatingexperimente	
7.3.3.1. Spincoating	
7.3.3.2. Dipcoating	
7.3.4.1. Landau-Levich-Gleichung	
7.3.4.1. Landau-Levich-Gleichung	
7.3.4.3. Trockenfilmdicke	
7.3.4.4. IL-Filmdicke in der Pore	
7.4. Fazit	
1.4. Fazil	. ı∠ l
8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen	.123
8.1 Finleitung	123

8.2. M	aterialien & Methoden	124
8.2.1.	Chemikalien	124
8.2.2.	Geräte	124
8.2.3.	Anlagen	124
8.2.4.		124
	.4.1. "Time-lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und des	
	niusplots	
8.2	.4.2. Druckanstiegsanlage	125
8.3. E	rgebnisse und Diskussion	125
8.3.1.	Prozesssimulation	128
8.3.2.	Beschichtungsversuche Technikumsmaßstab	131
8.3	.2.1. Erster Beschichtungsversuch EMIM DCA auf M5	132
	3.3.2.1.1 Beschichtung	
	3.3.2.1.2. PAN-Zyklisierung	
	.2.2. Zweiter Beschichtungsversuch EMIM Tf2N auf M5	
	.2.3. Dritter Beschichtungsversuch EMIM Tf2N auf M2	
	.2.4. Taschenherstellung	
	.2.5. Einbau in das Modul	
	.2.6. Ergebnisse der Betriebsanwendung	
8.4. Fa	azit	147
9. Zus	ammenfassung	1/1
3. Zus	anniemassung	140
10. Ape	endix	151
10.1.	Synthesen	151
	1.1.1. Monomersynthesen	
	0.1.1.1.1. Allylimidazolium Monomer (AIM)	
	0.1.1.1.1. Vinylimidazolium Monomere (VIM)	
	0.1.1.1.2. Vinylbenzylimidazolium Monomere (VBIM)	
10.	1.1.2. Anionaustausch	154
1	0.1.1.2.1. Direktaustausch	154
	0.1.1.2.2. Austausch über Silbersalz	154
10.	1.1.3. Freie radikalische Polymerisation vinylbenzyl-funktionalisierter	
Monor		
	0.1.1.3.1. Polymerisation in organischen Lösungsmitteln	
	0.1.1.3.2. Polymerisation in Wasser	
	1.1.4. Polymeranaloge Modifikation (lower route) – Poly(4-methylstyrol)	156
	0.1.1.4.1. Synthese Ausgangspolymer Poly(4-methylstyrol) für	4=0
	meranaloge Modifikation	
1	0.1.1.4.2. Bromierung	157
10.2.	NMR-Spektren – Synthesen	158
10.3.	Materialkostenrechnung	163
10.4.	Membrankontaktoren	165
10.5.		
	Konvektiver Fluss an einem Druckgradienten für Gase und Flüssigkeiten	166
	Konvektiver Fluss an einem Druckgradienten für Gase und Flüssigkeiten	

12.	Eidesstattliche Versicherung	180
13.	Verwendete Gefahrstoffe	181

# IV. Abkürzungsverzeichnis

γxy Scherrate h Trockenfilmhöhe

°C Grad Celsius

a Aktivität A Fläche Ac Acetat

ACM Aspen Custom Modeler ®

ACVA 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) AIBN 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) AIM Allylimidazolium

B magnetisches Feld/Fluss
BMIM 1-Butyl-3-methylimidazolium

BPO Benzoylperoxid

c<sub>F</sub> Konzetration Feed CO<sub>2</sub> Kohlendioxid

**c**P Konzentration Permeat

d Porendurchmesser

D Diffusion

Do dimensionslose Beschichtungsdicke

DCA Dicyanoamid, Siehe D<sub>k</sub> Knudsendiffusion

DSC Differtial Scanning Calorimetry

E Energie

EMIM 1-Ethyl-3-methylimidazolium

F Kraft, Kraft, Feed

g Erdbeschleunigung

h Höhe, Plancksche Wirkungsquantum

h<sub>0</sub> Nassfilmhöhe

h<sub>0,1</sub> Nassfilmhöhe nach Derygain
 h<sub>0,2</sub> Nassfilmhöhe nach Tallmage
 h<sub>res</sub> Höhe des zurückbleibenden Films

HZG Helmholtz-Zentrum

I Kernspinzahl

IL Ionische Flüssigkeit

J Fluss

K allgemeine Konstante, Kelvin

k<sub>B</sub> Boltzmannkonstante

k<sub>H</sub> Henry Konstante

I Dicke

L Länge

Li Permeanz

m Magnetquantenzahl

M\_n Zahlenmittel Molmasse

M\_w Gewichtsmittel Molmasse

M1 PAN-Membran Typ 1

M17 PS\_b\_P4VP Membran Porenradius 17

nm

M2 PAN-Membran Typ 2

M3 PAN-Membran Typ 3

M4 PAN-Membran Typ 4

M40 PS\_b\_P4VP Membran Porenradius 40

nm

M5 PAN-Membran Typ 5

M<sub>A</sub> Molmasse

MEA Monoethanolamin

MSB Magnetschwebewaage

N Wahrscheindlichkeit

NA Avogadrosche Zahl

NBS N-Bromsuccinimid

N<sub>ca</sub> dimensionslose Kapillarzahl NMR Nuclear Magnetic Resonance

Spectroscopy - Kernmagnetische

Resonanzspektroskopie

n<sub>pore</sub> Anzahl Poren

p Druck

P Periodendauer, Permeat

P4VP Poly(4-vinylpyridin)

PALS Positron Annihilation Lifetime

Spectroskopy

PAN Polyacrylnitril

PDI Polydispersitätsindex

PDMS Polydimethylsiloxan

pi Partialdruck

plLs polyionische Flüssigkeit

PP Polypropylen

PS Polystyrol

**Q<sub>M</sub>** dimensionsloser Fluss

Qt Volumenfluss

r oberer Radius Kegelstumpf, Radius

R unterer Radius Kegelstumpf, Retention

REM Rasterelektronenmikroskop

rpm rounds per minute

S Spärenoberfläche, Löslichkeit SLM supported liquid membranes – flüssigkeitsgestützte Membranen

T Temperatur

TCB Tetracyanoborat

TCC Tetrachlorkohlenstoff

Tf2N Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

T<sub>g</sub> Glasübergangstemperatur

TGA Thermogravimetrische Analyse

*T<sub>M</sub>* dimensionslose Nassfilmhöhe

VBIM Vinylbenzylimidazolium

V<sub>IL</sub> Molares Volumen der ionischen Flüssigkeit

VIM Vinylimidazolium

V<sub>Pore</sub> Volumen Pore

V<sub>solute</sub> molares Volumen des gelösten

Substanz

w Gewichtsanteil w<sub>p</sub> Gewichtsanteil

- x Membrandicke, Stoffanteil
- xi Stoffkonzentration
- $\alpha$  Beschichtungswinkel
- α Besetzungslevel alpha, Selektivität, gasspezifische Parameter

- β Viskositätskorrekturfaktor, Besetzungslevel beta, gasspezifische Parameter
- γ gyromagnetisches Moment
- δ Löslichkeitsparameter
- ε Porosität
- η dynamische Viskosität
- η<sub>0</sub> Nullviskosität
- θ Time-Lag
- θ Kontaktwinkel
- μ magnetisches Moment
- ξ Dichteverhältnis
- ρ Dichte
- σ Oberflächenspannung
- τ Formfaktor, Tortuosität τ<sub>xy</sub> Schubspannung
- υ Beschichtungsgeschwindigkeit υ<sub>pen</sub> Eindringgeschwindigkeit

 $\omega_{\text{Lamor}}$  Lamorfrequenz

## 1. Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in Membranen für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kohlekraftwerksabgasen untersucht. Hierzu wurden CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-selektive auf Imidazolium basierende ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Ein besonderer Fokus wurde auf die Stabilität der konzipierten Membranen gelegt. Die Kapitel eins bis drei haben einen einführenden Charakter und beschreiben die Grundlagen der Arbeit.

In Kapitel vier wird auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten und Polymere auf Basis ionischer Flüssigkeiten eingegangen. Darüber hinaus wird ein allgemeiner Überblick über Membrankonzepte und die eingesetzten analytischen Methoden gegeben.

Kapitel fünf beschäftigt sich mit dem Potenzial und den Grenzen des Einsatzes von polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten zur Stabilitätserhöhung.

Kapitel sechs diskutiert die Kombination von isoporösen Membranen mit ionischen Flüssigkeiten. Auch hier ist das Ziel eine höhere Stabilität. Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Dicke der ionischen Flüssigkeitsschicht als entscheidend für die Leistungsfähigkeit identifiziert. Wichtig ist hierbei eine Minimierung der Dicke.

Kapitel sieben greift die zuvor gewonnenen Kenntnisse auf und transferiert diese, um mittels einer kommerziellen Membran auf Polyacrylnitrilbasis in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten ein Konzept vorzustellen, dass auf die Skalierung in einer Dünnschichtmembran abzielt. Abschließend wird in Kapitel 8 die Herstellung eines in einem Langzeitversuch erfolgreich bewerteter Prototyps vorgestellt.

#### 2. Abstract

Carbon dioxide emitted from coal fired power plants has become a substantial contributor to global warming. This work reports the application of imidazolium-based ionic liquids as well as polyionic liquids in membrane concepts for the separation of CO<sub>2</sub> in the post-combustion process. The main focus of this work is to provide longtime stable and scalable membranes. These membranes should contribute to the goal of limiting the CO<sub>2</sub>-emission and participate in the ongoing strife for efficient CO<sub>2</sub>-storage. The initial chapters one to four provide insights into the basic fundamentals which drive this work.

Firstly the potential of polymeric ionic liquids for stability increase in membranes was investigated. Two synthetic routes based on radical polymeric reactions were investigated and the chances and limitations of the fabricated material discussed.

In the next section the potential of ionic liquids in combination with isoporous membranes to form supported liquid membranes was explored. The results show competitive results with isoporous PS-b-P4VP membranes to conventional isoporous membranes. Although the stability criterion is met, there is potential for improvement with regard to the gas permeability identified by reducing the ionic liquid layer.

This issue was addressed in the following chapter using a commercially available membrane type, polyacrylonitrile water filtration membranes. Here thin film coating methods were successfully implemented to deposit the ionic liquid in a thickness of approximately 150 nanometers and a stable membrane on a lab scale could be manufactured.

Based on these findings the coating results were transferred to a larger coating line and as a consequence a prototype was successfully fabricated and tested.

## 3. Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit

# 3.1. Problemstellung

Der Eingriff des Menschen in die weltweiten Klimaprozesse wird immer sichtbarer. Gletscher schmelzen ab, die Ozeane erwärmen sich und extreme Wetterphänomene nehmen zu. Die globale Erwärmung ist auf viele Einflussfaktoren zurückzuführen, wobei der hohe Kohlendioxid-Ausstoß (CO<sub>2</sub>) durch industrielle Prozesse vermutlich den größten Einfluss hat [1]. Daher muss eine neue Sicht auf den Umgang mit CO<sub>2</sub>-Emissionen gewonnen werden. Das Erreichen des ambitionierten Zieles von maximal 1,5 K Erwärmung bis zum Ende des Jahrhunderts hängt davon maßgeblich ab (Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC). Die Vereinbarung von Paris im Herbst 2016 umfasst im Wesentlichen zwei Aspekte. Einerseits die Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen und andererseits wirkungsvolle Lagerungsmechanismen von CO<sub>2</sub>. Diese Speicherung von CO<sub>2</sub> soll es erlauben, CO<sub>2</sub> langfristig in nützliche Verbindungen umzuwandeln oder dauerhaft aus Stoffkreisläufen zu entfernen. Hier tritt die Frage der möglichst reinen Abtrennung von CO2 aus Abgasen in den Vordergrund. Es müssen hierfür neue, effiziente und kostengünstige Trennprozesse entwickelt werden [2, 3].

Mit fast 65 % (IPCC) ist CO<sub>2</sub> aus der Verbrennung fossiler Energieträger und aus Rückständen von Fertigungsprozessen die Hauptquelle treibhausrelevanter Emissionen. Besonders Kohlekraftwerke zur Energiegewinnung stoßen große Mengen davon aus. Daher kann die Abtrennung hier der Schlüssel zu einer signifikanten Reduktion der Treibhausgasemission weltweit sein. CO<sub>2</sub> kann an verschiedenen Stellen des Fertigungsprozesses in Kohlekraftwerken abgetrennt werden. Drei Prozesse sind in der Literatur diskutiert [4, 5]:

- Precombustionprozess
- Oxyfuelprozess und
- Postcombustionprozess

Im Precombustionprozess wird Kohle vor der Verbrennung vergast. Dabei wird Synthesegas (eine Mischung aus CO und H<sub>2</sub>) erzeugt. Das Synthesegas wird durch die Umwandlung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf hergestellt. Das im Prozess entstehende CO<sub>2</sub> wird aufgefangen. Obwohl hierbei auch wertvoller Wasserstoff gewonnen wird, ist dieser Prozess sehr energieintensiv und folglich eingeschränkt attraktiv.

Beim Oxyfuelprozess wird den Verbrennungsgasen noch Sauerstoff beigemengt. Anschließend werden kondensierbare Anteile entfernt und so das CO<sub>2</sub> für die weitere Verarbeitung gut aufgereinigt. Allerdings können vorhandene Kohlekraftwerke nur unter großem Ressourcenaufwand auf diesen Prozess umgerüstet werden.

Der Postcombustionprozess eignet sich für die CO<sub>2</sub>-Aufnahme nach dem Verbrennungsprozess unter Luftexposition. Er ist der einzige Prozess, der in bestehende Anlagen integriert werden kann und daher von besonderem Interesse.

Der heutige Stand der Technik für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> beruht auf Absorption. Auf der Basis von Aminen und Zeolithen ist diese weit verbreitet. Darüber hinaus gibt es noch Calciumlooping bei hohen Temperaturen und die energiereiche Umwandlung in andere Verbindungen (Abbildung 1).

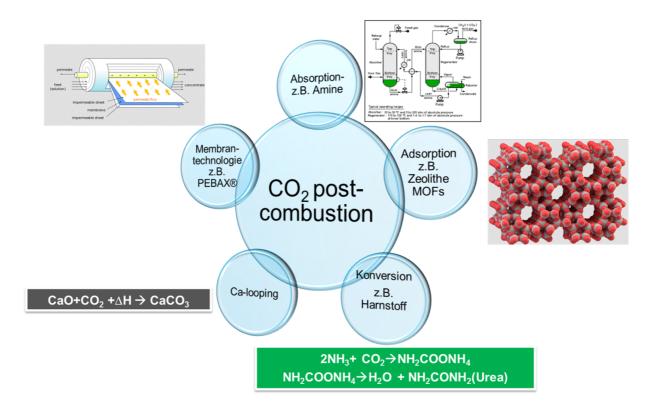


Abbildung 1 – Übersicht über CO<sub>2</sub>-Abtrennungsprozesse [6].

Membranen stellen eine sehr interessante Option zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> dar. Besonders hervorzuheben sind hier Polymermembranen (vgl. Kapitel Membrantechnik) [7], da sie ressourcen- und platzsparend in vorhandene Kraftwerke integriert werden können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des "MEM-Brain"-Projektes durchgeführt. Die Helmholtz-Gemeinschaft hat für das "MEM-Brain"-Projekt folgende Anforderungen für neue CO<sub>2</sub>-Membrankonzepte am Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) definiert:

- Kostengünstige Produktion
- Thermische und chemische Langzeitstabilität der Membranen
- Exzellente Gastransporteigenschaften und ausreichende
- Trennselektivität für Kohlendioxid gegenüber Stickstoff

Der Eingangsgasstrom (Feed) wird durch folgende Parameter charakterisiert:

- 11-14 % CO<sub>2</sub>-Gehalt
- Wasserdampfsättigung
- Feedeingangstemperatur zwischen 50-60 °C
- Feedüberdruck von 1,1 bar
- Gasdurchsatz von 106 Standardkubikmetern pro Stunde
- Kontamination durch Schwefeloxide, Stickoxide und Asche

Das durch den Membranprozess aufkonzentrierte CO<sub>2</sub> kann im Anschluss weiterverarbeitet oder eingelagert werden.

Zum anderen ist eine Nutzbarmachung von CO<sub>2</sub> die interessantere und nachhaltigere Option. Allerdings muss hierbei die Energiebilanz genaue Berücksichtigung finden. Es sind bereits einige sehr interessante Prozesse bekannt, deren kommerzieller Erfolg aber infolge des hohen Energieaufwandes noch in Frage steht.

Steht aber günstige, CO<sub>2</sub>-frei erzeugte Energie zur Verfügung, wären diese Konzepte interessant. Eine Option hierfür ist die Nutzung von Energie aus Spitzen der Stromerzeugung durch Windkraft oder Sonnenenergie

Mögliche Optionen zur Verwendung von CO<sub>2</sub>, um Rohstoffe zu gewinnen sind [1, 8, 9]:

- Mikroalgen können CO₂ verstoffwechseln → Energieproduktion
- Enhanced oil recovery → Einpressen in erschöpfte Erdöllagerstätten zur Erhöhung der Erdölausbeute
- Umwandlung von Ammoniak und CO<sub>2</sub> zu Harnstoff und Wasser
- Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Propylenoxid zu Polyethercarbonat
- Reaktion mit Methan und Wasserstoff zur Herstellung von Methanol als Energieträger
- Herstellung von Dimethylether und Dimethylcarbonat durch Umsetzung mit Wasserstoff

In geringem Umfang ist der Einsatz in der Getränkeindustrie als Kohlensäurequelle, bei der Herstellung von Polyurethanen, als Dünger und bei der Fütterung genetisch modifizierter Bakterien zur Gewinnung von Kohlenstoffverbindungen z.B. in der Acetonproduktion [10] denkbar.

Als Basis all dieser Prozesse ist ein effizienter Trennprozess, wie ihn Membranen bieten, Besonders effiziente Membranprozesse sind mit Flüssigmembranen, stickstoffhaltige Verbindungen enthalten, zu erreichen. Die Anwendung von Flüssigmembranen ist auf Grund ihrer Trenneffizienz und Gastransporteigenschaften sehr vielversprechend, allerdings sind die Stabilität und die Produktion solcher Membranen bisher noch nicht gelöste Aufgaben.

# 3.2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen ionische Flüssigkeiten und polymerisierbare ionische Flüssigkeiten für ihre Anwendung in  $CO_2/N_2$ -Separationsmembranen im Postcombustionsprozess untersucht werden.

Besonderes Augenmerk wird auf den Aspekt der Stabilitätserhöhung gelegt, da dieser Punkt bisherige Weiterentwicklungen gehemmt hat.

Zur Erhöhung der Stabilität sollen drei Konzepte untersucht werden:

- Polymerisation von ionischen Flüssigkeiten (Theoretischer Hintergrund vgl. 4.1.4, Praktische Arbeiten vgl. Kapitel 0)
- Verwendung von isoporösen Membranen (Theoretischer Hintergrund vgl. Kapitel 6)
- Verwendung von homogenen Polymermembranen in Kombination mit einer stabilen Dünnschichtbeschichtsungsmethode (vgl. Kapitel 7)

Darüber hinaus werden Kriterien für effiziente Matrixmaterialien, welche die Flüssigkeit aufnehmen, berücksichtigt, sodass stabile Membranen im Labormaßstab hergestellt werden können. Abschließend wird das Potential für eine Umsetzung in einem industriellen Prozess sowohl aus Sicht der Verfahrenstechnik als auch unter Berücksichtigung ökonomischer Aspekte untersucht. Hierfür wurde im Proof-of-principle ein Membranmodul hergestellt und getestet.

#### 4. Theorie und aktueller Stand der Technik

## 4.1. Ionische Flüssigkeiten (IL)

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind organische Salze, die bereits bei Temperaturen unter 100 °C oder sogar bei Raumtemperatur (RTIL) flüssig sind [11]. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur im Vergleich zu anderen Salzen ist auf Ladungsdelokalisierung, besondere Gitterenergie und Symmetrien zurückzuführen [12, 13].

Bereits 1914 wurde Ethylammoniumnitrat durch Paul Walden als ionische Flüssigkeit vorgestellt [14], die über einen Schmelzpunkt von 12 °C verfügt. Ursprünglich fanden ionische Flüssigkeiten hauptsächlich im Bereich der Elektrochemie Anwendung und nur eine überschaubare Anzahl von Publikationen beschäftigte sich mit ihnen. Etwa seit 1995 haben das Interesse, die Anzahl der Publikationen, aber auch die Anzahl potentieller Anwendungen rapide zugenommen. Plechkova et al. [15] stellen einige typische Anwendungen vor, wie zum Beispiel die Verwendung als "grüne Lösemittel" für Synthesen, als Schmiermittel oder als Ladungsüberträger für elektrische Anwendungen.



Abbildung 2 – Übersicht über mögliche Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten (BASF) [16].

## 4.1.1. Herstellung ionischer Flüssigkeiten

Die Herstellung vieler ionischer Flüssigkeiten erfolgt über Quarternisierung [17]. Hierbei handelt es sich um eine  $S_{N2}$ -nucleophile Substitution, bei der eine stickstoffhaltige, phosphathaltige oder schwefelhaltige Verbindung als Nucelophil dient und ein Halogenalkan angreift, da Halogenide gute Abgangsgruppen darstellen. Das Reaktionsprodukt ist eine ionische Flüssigkeit.

Abbildung 3 – Reaktionsmechanismus zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten.

Einige wenige ionische Flüssigkeiten sind direkt über die Quarternisierung zugänglich (1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriflat EMIM<sup>+</sup> CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-), aber zumeist ist in einem weiteren Schritt der Austausch des Halogens durch ein anderes Salz nötig, um so die gewünschte Verbindung zu erhalten. Dieser Schritt wird als Metathese bezeichnet und häufig werden Silbersalze eingesetzt, um das Gegenion auszutauschen [17].

Die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten mit dem weitverbreiteten Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium ist über diesen Herstellungsprozess schwierig, da der Siedepunkt von Ethylchlorid bei 12 °C liegt. Die Herstellung erfolgt deshalb in einem Autoklaven, wobei das Ethylchlorid unter den Siedepunkt gekühlt werden muss.

Die Reaktivität der Halogenalkane wird durch den Typus des Halogens bestimmt. Fluoralkane reagieren nicht, Chloralkane sind relativ langsam und erfordern häufig eine thermische Aktivierung, um eine Reaktion zu zeigen. Brom ist am reaktivsten.

Neben Alkanen mit Halogenfunktionalität sind auch andere organische Verbindungen möglich. Amino- oder Ethoxy-Gruppen wurden bereits diskutiert [18, 19], aber auch komplexere Halogenverbindungen sind denkbar.

Ebenso möglich ist der Einsatz von vernetzbaren Halogenverbindungen. Diese erlauben die Herstellung von "polyionischen Flüssigkeiten" (pILs). Es handelt sich hierbei um geladene Polymere und nicht um Flüssigkeiten.

Abbildung 4 – Typische Kationen (obere Zeile) und Anionen (untere Zeile).

Typische Kationen der ionischen Flüssigkeiten sind Ammonium, Imidazolium, Pyridinium, Piperidinium, Pyrrolidinium, Sulfonium und Phosphonium. Die Länge des Alkylrests beeinflusst die Löslichkeit, z.B. ist Ethyl-methyl-imidazolium häufig gut in polaren Lösemitteln löslich, während z.B. eine IL mit einer C<sub>10</sub>-Kette eher unpolare Lösemittel favorisiert.

Als Anion sind schwefelbasierte (Triflate, Tosylate), fluorierte, cyanofunktionalisierte, sauerstoffbasierte (Acetat-, Lactat-) Ionen und Halogenanionen möglich. Die Anionen sind in wasserlösliche (z.B. Halogenide sauerstoffbasierte und Dicyanamide) und wasserunlösliche (z.B.Triflate, Tosylate) zu unterteilen. Allen ionischen Flüssigkeiten ist gemein, dass sie hygroskopisch sind. Allerdings unterscheidet sich die eingelagerte Wassermenge signifikant von hydrophil zu hydrophob.

Die Nomenklatur der ionischen Flüssigkeit gestaltet sich grundsätzlich ähnlich wie die der Salze. Für Imidazol-ILs werden zuerst die Alkylreste in alphabetischer Reihenfolge beschrieben: Ethyl-3-methyl-imidazolium wird als [EMIM]+ abgekürzt, alternativ wird auch [C<sub>2</sub>MIM]+ benutzt. IM steht also für Imidazolium, Pyr für Pyridinium, Pyrr für Pyrrolidinium. Bei den ammonium- und phosphoniumionischen Flüssigkeiten wird die Anzahl der Kohlenstoffreste meist nur noch durch eine Zahl ausgedrückt [N4464]+ oder [P6644]+. Dann erfolgt die Angabe des Gegenions z.B. [CI]- für Chlorid. Zum Teil haben sich auch Trivialnamen etabliert wie die Angaben für Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid welches als Tf2N abgekürzt wird. Zumeist werden in neueren Publikationen die Ladung und die eckigen Klammern nicht erwähnt, das heißt 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamid wird als EMIM DCA bezeichnet. Diese Nomenklatur wird auch im Folgenden für diese Arbeit benutzt.

#### 4.1.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Eine der wichtigsten Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten ist ihr zu vernachlässigender Dampfdruck. Diese Eigenschaft ist auf die starke Coulombsche Interaktion der Ionen zurückzuführen [20]. Die theoretische Verdampfungsenergie liegt dabei weit über

der thermischen Stabilitätsgrenze, welche bei 350 - 400 °C zu finden ist. Daher werden ionische Flüssigkeiten manchmal auch als "green solvents" bezeichnet, da sie nicht verdampfen und somit die Umwelt nicht belasten. Allerdings ist diese Bezeichnung nur mit Einschränkungen anwendbar, da die Herstellung dieser Materialen sehr ressourcenaufwendig ist. Außerdem sind manche ILs (z.B. Triflat-basierte ILs) giftig und durch ihre Hydrophilie gewässerbelastend.

Im Vergleich zu herkömmlichen Lösemitteln haben ionische Flüssigkeiten eine deutlich höhere Viskosität. Im günstigsten Fall einer cyano-basierten IL ist die Viskosität noch immer 20-mal höher als die von Wasser [21]. Neben Cyano-Gruppen wirken sich auch Trifluoromethylgruppen viskositätserniedrigend aus, verglichen mit einem Acetatgegenion. Je länger die Alkylkette ist, desto viskoser ist die ionische Flüssigkeit.

Das Kilaru-Viskositätsmodell stellt einen Zusammenhang zwischen Sorptionseigenschaften und Viskosität her [22]:

$$\ln S \cong B + C \cdot \delta_{IL}^2 \tag{1}$$

$$\delta_{\rm IL} = \left(\frac{{\sf KRT}}{{\sf V}_{\rm IL}} \cdot \frac{\eta {\sf V}_{\rm IL}}{{\sf hN}_A}\right) \tag{2}$$

wobei S die Löslichkeit ist, B und C sind gasspezifische Parameter,  $\delta_{lL}$  der Löslichkeitsparameter, K ist eine Proportionalitätskonstante,  $V_{lL}$  ist das molare Volumen der IL,  $\eta$  ist die dynamische Viskosität der ionischen Flüssigkeit, h ist das Plancksche Wirkungsquantum und  $N_A$  die Avogadrosche Zahl ist.

Diese relativ hohe Viskosität erschwert Stofftransporte wie zum Beispiel Diffusionsprozesse im Vergleich zu konventionellen Lösemitteln. Allerdings ist die Diffusion noch immer deutlich schneller als in Polymeren oder anderen Feststoffen. Die Transportmechanismen in ILs sind noch nicht vollständig geklärt, doch es gibt Hinweise auf eine Selbstorganisation auf Grund der Ladungen innerhalb der Flüssigkeit, die dann in weiterer Folge zu Ausbildung von "ionic cavities" führen. Der Diffusionsprozess ist also vermutlich eher ein Hopping-Prozess innerhalb dieser Kavitäten. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass Positron-Annihilation-Lifetime-Spectroscopy-Messungen (PALS-Messungen) an ionischen Flüssigkeiten ein "freies Volumen" gezeigt haben [12].

Die Einstein-Stokes-Gleichung gibt einen Hinweis darauf, dass die Viskosität die Diffusion maßgeblich beeinflusst:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \tag{3}$$

Die Diffusion D in Flüssigkeiten wird umgekehrt proportional durch die dynamische Viskosität  $\eta$  beeinflusst. In der Gleichung ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und r der Radius des diffundierenden Gases.

Dieses Modell wurde durch Scovazzo für verschiedene ionische Flüssigkeiten verfeinert:

$$D = A \cdot \frac{V_{IL}^{a}}{\eta^{b} V_{solute}^{c}}$$
(4)

Das Modell unterscheidet empirisch verschiedene Klassen ionischer Flüssigkeiten. Die Parameter *A*, *a*, *b*, und *c* unterscheiden sich bei amino- oder imidazolbasierte ILs. Auch hier

haben sowohl das molare Volumen  $V_{IL}$  als auch das molare Volumen  $V_{solute}$  des zu transportierenden Stoffes (z.B. des Gases) wie auch die Viskosität der ionischen Flüssigkeit einen wichtigen Einfluss.

Das temperaturabhängige Viskositätsverhalten folgt nicht der klassischen Arrheniuskurve, sondern eher dem Vogel-Fulcher-Tammann-Zusammenhang, der ursprünglich für Gläser entwickelt wurde [23, 24]. Daher ist es auch möglich, eine Glasübergangstemperatur zu bestimmen (z.B. mittels Differential Scanning Calorimetry). Bei klassischen imidazol-basierten ionischen Flüssigkeiten liegt diese bei ca. -80 °C.

Auch die Oberflächenspannung stellt eine wichtige Kenngröße bei der Charakterisierung von ionischen Flüssigkeiten dar. Generell ist es so, dass ionische Flüssigkeiten eine niedrigere Oberflächenspannung als Wasser (72 dyn) haben, aber eine höhere als die meisten organischen Lösemittel [25]. Daher ist die Benetzung von polaren Substraten meist sehr gut, während sie bei unpolaren Untergründen problematisch ist. Die Oberflächenspannung nimmt von sehr polaren Gegenionen wie z.B. DCA hin zu unpolaren wie z.B. Tf2N ab.

Die Dichte von ionischen Flüssigkeiten ist größer als die von Wasser (1000 kg/m³), liegt aber maximal bei ~1500 kg/m³ wie im Falle von EMIM Tf2N. Die Länge des Alkylrests beeinflusst die Dichte signifikant. So sind ionische Flüssigkeiten mit kurzem Alkylrest dichter gepackt als solche mit einem längeren [26]. Dieser Zusammenhang kann auch die generell höhere Sorptionskapazität von Gasen bei längerem Alkylrest erklären.

Die Sorptionskapazität von ionischen Flüssigkeiten ist stark beeinflusst durch ihre Fähigkeit, spezifische Interaktionen mit dem Gas eingehen zu können. Die Gaslöslichkeit folgt nachstehendem Trend (von hoher zu niedriger Sorption): CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Besonders der Quadrupol von  $CO_2$  scheint sich positiv auf das Sorptionsverhalten auszuwirken. Auch die Sorption von  $SO_2$  [27] oder Wasserdampf ist in ionischen Flüssigkeiten hoch. Daher gibt es auch eine große Anzahl von Anstrengungen,  $SO_2$  aus Gasströmen mittels ILs zu trennen [28-30].

Hinsichtlich der Abschätzung der Sorptionseigenschaften von ionischen Flüssigkeiten gibt es vier Faustregeln:

- Der Einfluss des Anions ist stärker als der Einfluss des Kations.
- Je länger der Alkylrest ist, desto größer ist die CO<sub>2</sub>-Sorption.
- Die Anzahl der Fluorgruppen erh
   öht die Sorption ebenfalls [17].
- Cyanogruppen hingegen wirken sich tendenziell negativ auf das Sorptionsverhalten aus.

Die druckabhängige Sorption von ionischen Flüssigkeiten folgt nur bei niedrigen Drücken dem Henry'schen Gesetz, bei höheren Drücken flacht die Kurve stärker ab und nähert sich einem Plateau und scheint mit der Langmuir-Sorption vergleichbar [27].

Das Camper-Modell erlaubt eine Abschätzung der Löslichkeit mit Hilfe des molaren Volumens der IL:

$$S = \left( \left( \exp\left(\alpha + \frac{\beta}{V_{IL}^{\frac{4}{3}}} \right) - 1 \right) V_{IL} \right)^{-1}$$
(5)

wobei S die Löslichkeit,  $\alpha$  und  $\beta$  gasspezifische Parameter und  $V_{I\!L}$  das molare Volumen der ionischen Flüssigkeit sind.

# 4.1.3. Ionische Flüssigkeiten in dieser Arbeit

Ionische Flüssigkeiten sind bereits unter realistischen Bedingungen für die Aufreinigung von CO<sub>2</sub>-Gasströmen durchgerechnet worden [31]. Hierzu wurde die IL entweder als SLM-Membran [32-35], auf Kugeln absorbiert [36, 37] oder in Hohlfasermembranen [38] eingesetzt. Bei der Verwendung mit Hohlfasern wird dies häufig in Form eines Membrankontaktors (vgl. Appendix 10.3) durchgeführt.

Die im Rahmen von Kapitel 7 und 8 untersuchten ionischen Flüssigkeiten wurden auf Grund ihrer guten Gastransporteigenschaft ausgewählt. Vorteilhaft ist auch ihre Ähnlichkeit hinsichtlich der Viskosität.

Die ILs und deren physikalische Parameter sind in Tabelle 13 und Tabelle 20 zu finden.

Obwohl ILs ein eher junges Forschungsgebiet darstellen, gibt es bereits Hersteller, die eine großtechnische Produktion der ILs leisten können. Daher macht die Kombination von kommerziellen ILs und interessanten kommerziellen Matrixmembranen eine industrielle Umsetzung von IL-Membranmodulen wahrscheinlich (vgl. Kapitel 8).

## 4.1.4. Polyionische Flüssigkeiten (plL)

Ionische Flüssigkeiten werden schon seit mehr als 25 Jahren intensiv im Bereich der Gastrennung untersucht [39]. Dabei hat sich gezeigt, dass bei der Anwendung von ionischen Flüssigkeiten als supported liquid membranes (SLM) die mangelnde mechanische Stabilität das größte Problem darstellt, wie bereits diskutiert wurde. Polymere hingegen haben sich in Membrananwendungen als stabil erwiesen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht ionische Monomere zu polymerisieren.

Generell hat man durch die geeignete Kombination von Monomeren weitreichende Möglichkeiten die Eigenschaften des Polymers zu beeinflussen. Es ist möglich, entweder ausschließlich eine Sorte Monomer oder mehrere verschiedenartige Monomere zu kombinieren. Im ersten Fall spricht man hierbei von Homopolymeren (A-A), im zweiten von Copolymeren (A-B) oder Terpolymeren (A-B-C, A-C-B ...):

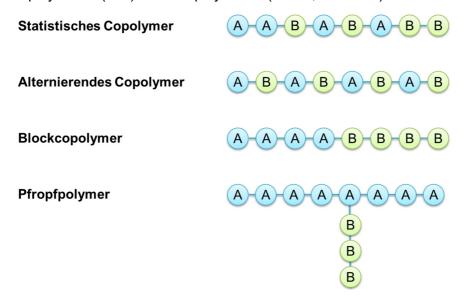


Abbildung 5 – Überblick über die häufigsten Polymerarchitekturen.

Darüber hinaus kann die Polymerarchitektur von linear über verzweigt zu dreidimensional (vernetzt) oder sternförmig variiert werden (vgl. Abbildung 5). Polymere mit gleichem Aufbau zeigen zudem je nach Kettenlänge unterschiedliche Eigenschaften. Man kann Polymere

hinsichtlich ihres Zahlenmittels  $(M_n)$  oder des Gewichtsmittels  $(M_w)$  des Molekulargewichts klassifizieren. Die Polydispersität PDI stellt die Einheitlichkeit der Molmasse dar. Eine Polydispersität von 1 beschreibt den Zustand bei dem quasi alle Ketten die gleiche Länge haben:

$$PDI = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$
 (6)

Eine weitere wichtige Kenngröße von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur  $(T_g)^1$ . Sie gibt die Temperatur an, bei der die erstarrten Segmente eines amorphen, d.h. glasartig ungeordneten, Polymers beginnen zu rotieren. Sie darf nicht mit dem Schmelzpunkt eines teilkristallinen, d.h. teilweise geordneten, Polymers verwechselt werden.

Das freie Volumen wird durch die Diskrepanz zwischen dem Volumen, welches das Polymer einnimmt, und dem real beanspruchten Volumen des Polymermoleküls verursacht. Die Differenz zwischen beiden wird als freies Volumen bezeichnet und entsteht durch den Platz, den die Polymerketten für die Rotation und Schwingungen der Moleküle benötigen [41]. Ein großes freies Volumen begünstigt Diffusionsprozesse von kleinen Molekülen wie sie in Gasen oder Flüssigkeiten vorliegen.

Die Diffusion von Gasen wird durch die Kettenordnung eines Polymers beeinflusst werden. Bei einer geringen Packungsdichte führt dies zu einem großen freien Volumen oder bei effizienter Kettenpackung zu geringem freiem Volumen und somit langsamer Diffusion.

Für die Herstellung von Polymeren gibt es verschiedene Techniken. Eine weitverbreitete Methode ist die radikalische Polymerisation. Bei dieser, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, erfolgt die Verbindung der Monomere über die Generierung von Radikalen. Diese werden häufig durch Peroxide (O-O) oder Azoverbindungen (N=N) erzeugt. Zur Spaltung des Initiators wird Energie, zumeist als Wärme oder Licht (insbesondere ultraviolettes Licht), genutzt.

Zur Polymerisation eignen sich besonders Vinyl- und Acrylatverbindungen. Die freie radikalische Polymerisation wird auch großtechnisch genutzt, da die Reaktionsbedingungen nicht so anspruchsvoll wie z.B. bei der anionischen Polymerisation und daher kostengünstiger umzusetzen sind. Wasserfreiheit oder Abwesenheit von Sauerstoff kann sich zwar positiv auf die Polydispersität auswirken, sind aber nicht immer zwingend für die erfolgreiche Polymerisation erforderlich.

Für den Einsatz von Polymeren mit den Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten bietet sich die Polymerisation von ionischen Monomeren an. Dies kann zur Verbesserung der Stabilität beim Einsatz von flüssigen geladenen Verbindungen in der Gastrennung führen. Diese ionischen Polymere werden als Poly(ionische Flüssigkeiten) (plLs - weit verbreitete engl.

.

 $<sup>^1</sup>$ Die  $T_g$  wird stark von der Beweglichkeit der Molekülkette beeinflusst. Diese Beweglichkeit wird wiederum durch Molmasse, Substituenteneffekte (bulky groups), die Kettensteifigkeit (z.B. durch das Vorhandensein von Doppelbindungen in der Hauptkette) oder durch polare Gruppen, aber auch Vernetzung beeinflusst. Kurze bewegliche Ketten führen zu einer niedrigen  $T_g$ . Unterhalb der  $T_g$  ist die Kettenbeweglichkeit eingefroren. Die Glasübergangstemperatur kann in einen Zusammenhang mit dem freien Volumen gebracht werden. Oberhalb des  $T_g$  wird das freie Volumen während des Erweichungsprozesses immer größer, während unter dieser Grenztemperatur das freie Volumen nicht veränderlich ist [40]

Abkürzung) bezeichnet. Sie verfügen über geladene Einheiten, häufig auf Basis geladener Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelverbindungen, mit geeignetem Gegenion [42]. Obwohl das Produkt nach der Polymerisation fest ist, wird es in der Literatur als Poly(ionische Flüssigkeit) bezeichnet. Für die Verwendung von plLs in Membranen sind in Abbildung 6 einige, auf eigenen Überlegungen basierte, Möglichkeiten vorgestellt.

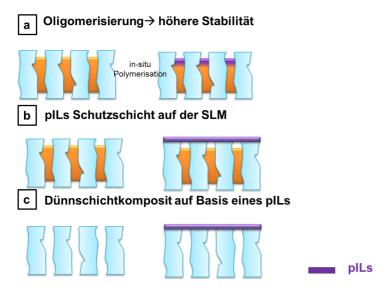


Abbildung 6 – Möglicher Einsatz von pILs in Gasseparationsmembranen, wobei (a) die Oligomerisation von Monomeren zur Stabilitätserhöhung und zum Schutz gegen Austreten, (b) eine klassische SLM-Membran mit pIL-Schutz gegen Austreten und (c) eine Dünnschichtkompositmembran mit funktionellem Polymer ist.

Die Oligomerisierung, d.h. die Verknüpfung von wenigen Monomereinheiten, wie im ersten Fall gezeigt, führt zum Anstieg der Viskosität und reduziert hierdurch die Wahrscheinlichkeit des Austretens der Flüssigkeit aus der Pore. Im zweiten Fall wird die Herstellung einer Schutzschicht aus plLs für die Flüssigmembran, ebenfalls zum Schutz gegen IL-Verlust, gezeigt. Die dritte Möglichkeit ist die Herstellung einer klassischen Dünnschichtkompositmembran (vgl. 4.2.3.1).

Neben der mutmaßlich höheren Stabilität im Vergleich zu ILs verfügen pILs über gute CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Sorptionseigenschaften [43, 44]. Die Separationseigenschaften der pILs orientieren sich zumeist an der Leistungsfähigkeit der ILs mit analogem Gegenion. Der geladene Stickstoff (bzw. Phosphor oder Schwefel) interagiert sehr gut mit CO<sub>2</sub> [45], und so werden gute Sorptionscharakteristika erreicht. Der Diffusionskoeffizient von Gasen ist in pILs im Gegensatz zu ionischen Flüssigkeiten jedoch niedriger und hinsichtlich der Größenordnung vergleichbar mit dem anderer Polymere.

Poly(ionische Flüssigkeiten) sind ein wachsendes Arbeitsgebiet, das nicht nur im Bereich der Gasseparation sondern auch in anderen Bereichen wie der Elektrochemie oder der Analytischen Chemie (z.B. als stationäre Phase in GPCs) immer mehr Bedeutung gewinnt [46].

Bei Ihrer Herstellung werden zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze verfolgt, die in Abbildung 7 dargestellt sind.

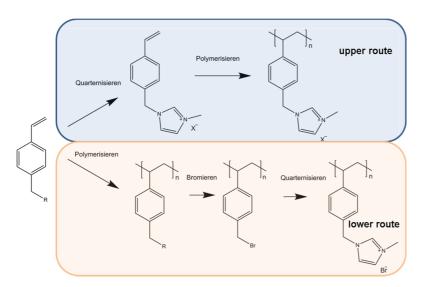


Abbildung 7 – Unterschiedliche Reaktionswege (upper route und lower route) zur Herstellung von Poly(ionischen Flüssigkeiten) am Beispiel von 4-Methylstyrol.

- Upper route: Polymerisation von geladenen Monomeren (z.B. Imidazolmonomeren). Dieser Prozess führt zu einer sehr hohe Ionendichte im finalen Polymer [47], hohe Molmassen sind anspruchsvoll zu erreichen.
- Lower route: Quarternisierung von ungeladenen Polymeren → häufig abhängig von der Effizienz der Halogenierung (polymeranaloge Modifikation).

In Übersichtsarbeiten wurden folgende Polymerisationsmethoden für die upper route vorgestellt:

- Freie radikalische Polymerisation
  - o Thermisch initiiert [48]
  - UV initiiert [49]
- Kontrollierte radikalische Polymerisation
  - o Reversible addition fragmentation transfer polymerization (RAFT) [46]
  - o Atom transfer radical polymerization (ATRP) [50]
  - Nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) [48]
- Anionische Polymerisation [51]

Die lower route erfolgt über zwei Methoden, entweder besitzt das Polymer bereits eine Gruppe mit Brom, Chlor oder Jod und wird anschließend mit einer Stickstoff- oder Phosphorverbindung umgesetzt oder eine Stickstoff- oder Phosphorgruppe ist im Polymer und reagiert mit einer Halogenverbindung. Dies wird wie bei den ionischen Flüssigkeiten als Quarternisierung bezeichnet.

plLs können sowohl als Homopolymere als auch als Copolymere hergestellt werden. Homopolymere haben den Vorteil, über sehr viele ionische Gruppen zu verfügen und damit eine erhöhte Sorptionskapazität bzw. Leitfähigkeit im Vergleich zu ungeladenen Polymeren aufzuweisen.

Im Gegensatz dazu wird beim Einbetten der ionischen Funktionalität in ein Copolymer eine bessere mechanische Stabilität erwartet. Die Zusatzfunktionalitäten, wie z.B. elektrochemische und gastrennende Eigenschaften, sind dann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung reduziert.

Die Eigenschaften eines statistischen Copolymers können hierbei ganz anders sein als die eines Blockcopolymers. Die Selbstorganisationsprozesse, speziell bei Blockcopolymeren,

während einer Filmbildung, haben einen starken Einfluss auf die Morphologie und damit auf die späteren Eigenschaften.

Häufig findet die Polymerisation von IL-Monomeren an unpolaren Doppelbindungselementen statt. Diese polymerisierbaren Gruppen sind zumeist

- Vinyl
- Acryl
- Vinylbenzyl

welche dann die Hauptkette des Polymers bilden.

Untersuchungen hinsichtlich der  $CO_2$ -Sorptionseigenschaften haben gezeigt, dass räumlich anspruchsvolle Substituenten zu höherer  $CO_2$ -Sorption führen [52]. Die Stärke der der  $CO_2$ -Sorption ist: Vinylverbindungen mit kleinen Substituenten < Acrylat < aromatische Vinylverbindungen. Auf Grund der relativen Steifigkeit kann Styrol somit ein etwas höheres freies Volumen als Acrylate oder vinylbasierte Polymere vorweisen und ist in der Folge etwas geeigneter für die Gaspermeation, da mehr Raum zur Einlagerung (Sorption) vorliegt.

Im Gegensatz dazu ist die Molekülbeweglichkeit und in der Folge die Diffusion im Polymer (Feststoff) reduziert. Eine Reduktion des Diffusionsparameters ist schon bei vernetzbaren Monomeren zu beobachten, da diese eine höhere Viskosität als die unmodifizierte ionische Flüssigkeit aufweisen [53]. Die Viskosität der plLs-Monomere folgt folgender Reihenfolge: Acrylat < Vinyl < aromatische Vinylverbindung. Daher ist mit einer Austauschbeziehung hinsichtlich der Gaspermeationseigenschaften im Gegensatz zum Stabilitätsgewinn zu rechnen. Diesem Zielkonflikt kann aber durch den Einsatz sehr dünner Schichten begegnet werden.

Neben der Struktur der Hauptkette hat das Gegenion gegenüber der zu quarternisierten Funktionseinheit - häufig Imidazol - ebenfalls einen großen Einfluss auf die Sorption. Die Einflussnahme des Gegenions ist vergleichbar mit der bei nichtpolymerisierbaren ILs. Es gilt, je kleiner das Gegenion ist, z.B. Bromid, desto kleiner ist die Kavität (freies Volumen vgl. 4.1.2), in der sich das CO<sub>2</sub> anlagern kann. Problematisch an Halogeniden ist, dass sie leicht zu hydrolysieren sind, was zu einer geringen Stabilität führt [17]. Auch sind die Trennfähigkeiten für das Gaspaar CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gering [52], da sie über eine wenig spezifische Interaktion mit CO<sub>2</sub> verfügen.

Häufig wird Tf2N als Gegenion genutzt, da es einfach auszutauschen ist und gleichzeitig durch seine Größe über gute Permeationseigenschaften verfügt. Allerdings ist die Gasselektivität geringer als bei cyanobasierten Gegenionen wie z.B. Tetracyanoborat (vgl. 4.1.1).

Die Verwendung von *in situ* polymerisierbaren ILs wie in Abbildung 6 ist infolge des Viskositätsproblems von geringerem Interesse, da die Schicht der plL-Momomere relativ dick, aber gleichzeitig hochviskos ist. Somit ist dieses plLs-Setup hinsichtlich des Gastransports für die Membrananwendung nicht kompetitiv. Im Rahmen der Arbeit wird hauptsächlich die Anwendung von plLs mit Hinblick auf eine Dünnschichtkompositmembran untersucht (vgl. Kapitel 0).

#### 4.2. Membrantechnik

# 4.2.1. Grundlagen der Membrantechnik

Stoffgemische können flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig und auch gasförmig-gasförmig vorliegen. Für deren Trennung muss Energie in unterschiedlicher Form aufgewendet werden. Diese Energie wird häufig in Form von Wärme zugesetzt. Diese Prozesse werden daher als thermische Trennoperationen bezeichnet und umfassen [54]: Verdampfung, Extraktion, Kristallisation, Sorption, Destillation, Trocknung und Dampfpermeationsmembranverfahren. Zur Trennung können neben Wärme auch Unterschiede hinsichtlich des chemischen Potentials oder der Adsorption genutzt werden.

Membranverfahren zeichnen sich hierbei besonders aus durch [55]:

- niedrigen Energieverbrauch (besonders im Gegensatz zur Destillation), da viele Prozesse bei Raumtemperatur und vorzugsweise unter Einsatz einer Drucktriebkraft (z.B. Unter- oder Überdruck) ablaufen können
- eine kontinuierliche Prozessführung (im Vergleich zur Adsorption)
- flexible Einstellung der Membranauswahl auf den Prozess durch den Einsatz verschiedener Membrankonzepte bzw. -materialien
- lineare Skalierung hinsichtlich der Investitionskosten
- Vermeidung von Trennhilfsstoffen (Waschflüssigkeiten bei der Absorption, Schleppmittel bei der Rektifikation).

Allerdings gibt es auch Nachteile, wie zum Beispiel vergleichsweise niedrige Durchflüsse oder Trennselektivitäten. Zum Teil sind relativ kurze Standzeiten (bis zu 10 Jahren) der Membranen im Vergleich zu Destillationskolonnen oder Effizienzverluste durch Verblockung problematisch. Beiden Problemen lässt sich durch zusätzliche chemische Funktionalisierung oder intelligentes Design entgegensteuern. Die Prozessführung (z.B. Verhinderung von Kondensation) kann sich ebenfalls positiv auf die Standzeiten auswirken. Beim Einsatz von Membranen hat auch die Beständigkeit der Hilfsstoffe wie Klebstoff oder Dichtungsmaterialien einen Einfluss auf die Standzeit.

Grundsätzlich ist eine Membran ein semipermeables Gebilde, das bevorzugt einem Stoff aus dem Gemisch erlaubt durchzutreten. Die restlichen Komponenten des Stoffgemisches werden bevorzugt zurückgehalten [56]. Sind Stoffe chemisch sehr ähnlich kann für diese gesamte Gruppe der Durchtritt erleichtert oder erschwert sein.

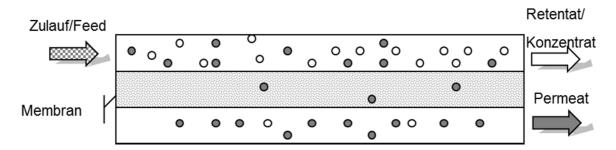


Abbildung 8 – Schematische Darstellung eines Membrantrennprozesses.

Der Feed ist der Zulauf des zu trennenden Stoffgemisches. Die Zusammensetzung des Feeds wird für zwei Komponenten A und B entweder als Massenanteile [w] oder Molanteile [x] angegeben. Beim Durchtritt (Permeation) durch die semipermeable Membran wird der Stoff A aufkonzentriert und bildet das Permeat. Der zurückbleibende Stoff B wird im Retentat

angereichert. Zumeist ist die Trennung der beiden Komponenten nicht vollständig, da bei hoher Trennschärfe die Effizienz leidet und es kaum hundert Prozent selektives Material gibt.

Um eine Membran zu charakterisieren, gibt es einige wichtige Größen [57]:

Fluss (Flux) als Massenstromdichte

$$m_{\text{tot}} = m_{\text{A}} + m_{\text{B}} \tag{7}$$

Wird der Fluss nicht als Massenstromdichte *m* berechnet, wird das Symbol *J* verwendet. *J* bezeichnet entweder den Stoffmengenfluss oder den Volumenfluss einer bestimmten Komponente *i*, der pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Membranmaterials orthogonal zur Dickenrichtung fließt.

#### Selektivität α

Die Selektivität gibt an, wie gut sich eine Substanz *i* oder *j* aus dem Gemisch abtrennen lässt. Das Verhältnis der Zusammensetzung (bezogen auf Mol, Volumen oder Gewicht) von *i* zu *j* im Permeat (y) relativ zum Verhältnis im Retentat (x) ist die Selektivität:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \tag{8}$$

## • Rückhaltevermögen (Retention) R

Als Rückhaltung wird der Faktor beschrieben, der sich aus eins minus dem Verhältnis der Komponenten *i* im Permeat und der Komponente *i* im Retentat bilden lässt.

$$R = \frac{c_{\text{Feed}} - c_{\text{Permeat}}}{c_{\text{Feed}}} = 1 - \frac{c_{\text{P}}}{c_{\text{F}}} \tag{9}$$

wobei  $c_F$  die Konzentration *i's* im Feedstrom F und  $c_P$  die Konzentration *i's* im Permeatstrom P ist. Als Motivation für die Stofftrennung ist eine Differenz des chemischen Potenzials über die Membran. Ein Unterschied hinsichtlich des chemischen Potentials wird durch einen Druckgradienten, elektrischen Gradienten, Konzentrationsgradienten oder Temperaturgradienten verursacht.

#### Permeabilität

Die Permeabilität  $P_i$  einer Substanz i bezeichnet den Fluss  $J_i$  einer Komponente i mal der Dicke I dividiert durch die Triebkraft  $\Delta F_i$ . [kmol·m·m·-²-s·-¹-kPa-¹] [58, 59]:

$$P_{i} = \frac{J_{i}l}{\Delta F_{i}} \tag{10}$$

Dieser Wert ist unter konstanten Bedingungen (z.B. Druck = const., Temperatur = const., Feuchte = const.) für einen Stoff immer gleich. Das Ergebnis muss entsprechend der Dicke des zu messenden Stoffes normalisiert werden. Wird bei der Beschreibung der Permeation oder Permeationsrate der Membran die Dicke nicht mitberücksichtigt, spricht man von Permeanz.

#### Permeanz

Die Permeanz  $L_i$  entspricht der Permeation korrigiert um die Dicke I der Membran. Sie gibt die Leistungsfähigkeit einer Membran und nicht nur die des Membranmaterials wieder.

$$L_{i} = \frac{P}{l} \tag{11}$$

# 4.2.2. Membranarten

Da es eine Vielzahl von Membranen und Membrancharakterisierungssystematiken gibt, werden hier kurz die gängigsten Methoden vorgestellt.

# 4.2.2.1. Triebkraftsunterscheidung

Verschiedene Membranprozesse beziehen sich auf verschiedene Triebkräfte:

Tabelle 1 – Übersicht Triebkraftformen in Membranprozessen nach Mulder und Melin.

Membranprozess	Phasen	Triebkraft
Umkehrosmose (RO)	fl/fl	Δp (Druck)
Nanofiltration	fl/fl	Δp (Druck)
Ultrafiltration (UF)	fl/fl	Δp (Druck)
Elektrodialyse	fl/fl	ΔE (elektr. Potenzial)
Dialyse	fl/fl	Δc (Konzentration)
Pervaporation	fl/gas	Δa (Aktivität, Partialdruck)
Gaspermeation	gas/gas	Δp (Partialdruck, Fugazität)

#### 4.2.2.2. Membranmaterialien

Es werden verschiedene Membranklassen unterschieden, wobei die Unterteilung nach dem verwendeten Material weit verbreitet ist [60]:

# 4.2.2.3. Morphologische Unterscheidung

Eine schematische Darstellung der Membrantypen wird im Folgenden kurz skizziert (Tabelle 2):

Tabelle 2 – Übersicht über Membrantypen entsprechend des Aufbaues [60].

Bezeichnung	Erklärung	Darstellung
Poröse Membran	Poröse Membranen sind in einer Richtung durchlässig und verfügen im einfachsten Fall über durchgehende Kanäle. Es ist aber auch eine schwammartige unregelmäßige Struktur möglich. Die Trenneigenschaften ergeben sich durch die Größe und Geometrie der Durchlässe.	
Nichtporöse Membran	Dichter Film, durch den Moleküle diffundieren können (homogen). Die Permeationsrate jedes Gases hängt zum einen von der Löslichkeit im Membranmaterial sowie von der Diffusionsrate des Gases im Film ab.	
Poröse Membran mit dichter Toplayer (natürlich geschaffen oder Composite Membran)	Poröse Membranen mit dichtem Film. Diese kann aus demselben Material (homogen) oder aus aufgesetztem Obermaterial (heterogen) bestehen.	
Symmetrische Membran	Gleichmäßiger Aufbau	
Asymmetrische Membran	Im asymmetrischen Aufbau (unterschiedliche Dicken der Schichten) ist die Deckschicht verantwortlich für den Trennprozess. Die poröse Schicht darunter dient nur der mechanischen Unterstützung und hat keine Trennaufgabe.	

Zur Charakterisierung von porösen Membranen gibt es hinsichtlich der Porengröße und Porengeometrie zwei wichtige Parameter (Abbildung 9):

# Tortuosität (Tortuosity) τ

Tortuosität ist ein Maß für die Gewundenheit der Pore.  $\tau$  = 1 steht für einen ungewundenen (geraden) Weg durch die Pore und Werte > 1 für gewundene Wege. Bei vielen Membranmaterialien wird ein Wert von 2-3 angegeben. Die Messung der Tortuosität ist anspruchsvoll und wird durch die Bildanalyse von Querschnitten durchgeführt.

• Durchschnittlicher Porendurchmesser d

Dieser gibt aus der statistischen Verteilung der Poren das Maximum der Gaußkurve an. Die Standardabweichung der Verteilungskurve gibt die Homogenität der Membran wieder. Da poröse Membranen häufig für Filtrationsaufgaben (Nano-, Ultrafiltration) oder Pervaporation genutzt werden, ist die Homogenität der Porenverteilung entscheidend. Je schmaler die Verteilung, desto präziser die Trennung ("cut-off"). Membranen, die über besonders regelmäßige Strukturen verfügen, nennt man isoporös.

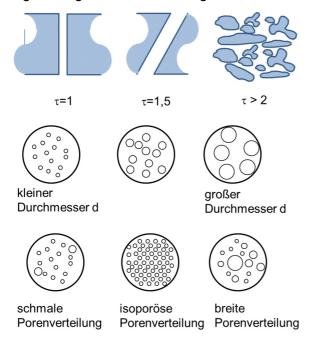


Abbildung 9 – Tortuosität, durchschnittlicher Porendurchmesser und Porenverteilung [61].

# 4.2.3. Membrantypen

Es gibt unterschiedlichste Membrantypen, wobei die Unterscheidung häufig anhand des eingesetzten Materials erfolgt:

- Biologische Membranen: z.B. Doppellipidschicht in Zellen.
- Anorganische Membranen: z.B. Katalytische Hochtemperaturmembranen aus Metallen.
- Mixed Matrix Membranen: Durch die Kombination von organischen und anorganischen Membrankomponenten kann eine einzigartige Membran erzeugt werden, z.B. Polymermembranmatrix mit Zeolithen oder Metall-Organic-Frameworks (MOFs).
- Organische Membranen: zumeist Polymermembranen.
   Detaillierte Informationen sind dem folgenden Abschnitt 4.2.3.1 zu entnehmen
- Flüssigmembranen: Diese Membranen werden ausführlich in Abschnitt 4.2.3.2 diskutiert.

# 4.2.3.1. Organische Membranen – Polymermembranen

Vorteile organischer Membranen aus Polymeren sind

- Kostengünstige Herstellung
- Geringes Gewicht
- Große Bandbreite an zur Verfügung stehenden Materialien
- Möglichkeit zur chemischen Modifikation, um unterschiedliche Anforderung zu erfüllen

Nachteile hingegen sind:

- Teilweise geringere Standzeiten als anorganische Membranen (potentieller Verlust der Stabilität/Fluss/Trennselektivität)
- Teilweise bei Verschmutzung weniger leicht zu reinigen (geringe thermische Stabilität, geringe Stabilität gegen Säuren, Laugen und Oxidantien)

Polymermembranen können als Filtrations-Membranen mit Poren für Feststoffe (z.B. Viren, Bakterien, Makromoleküle) in flüssigen Medien hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Ausbildung eines dichten Films für den Stofftransport nach dem Lösungs-Diffusionsmechanismus wie bei der Gaspermeation oder Pervaporation.

Typische Membrankonfigurationen sind in Abbildung 10 wiedergegeben. Für die Auswahl, welche Konfiguration vorteilhaft für die Anwendung ist, muss Folgendes abgewogen werden:

- Flachmembranen erlauben eine gute Kontrolle über die Modulparameter.
- Tubulare Membranen verfügen über eine höhere Packungsdichte und erlauben große Durchsätze.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf Flachmembranen eingegangen.

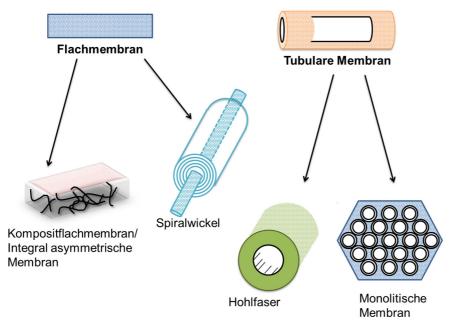


Abbildung 10 – Übersicht über typische Membrankonfigurationen.

Polymermembranen werden häufig durch einen Phaseninversionsprozess² hergestellt [62]. Dabei wird eine Polymerlösung auf ein Vlies oder Metallband aufgebracht und anschließend in einem Nichtlösemittel gefällt. Mit diesem Prozess können durch Änderung der Parameter sowohl poröse als auch geschlossene Strukturen an der Oberfläche realisiert werden. Zumeist entsteht bei diesem Vorgehen automatisch eine asymmetrische Membran, da die Morphologie über den Lösemittelaustausch von relativ dicht zu relativ offen wechselt. Je nach Auswahl des Lösemittel-Nichtlösemittel-Zusammenspiels können sich große Hohlräume (sogenannte Macrovoids) ausbilden, welche die Membran stabilisieren, aber keinen Transportwiderstand darstellen. Asymmetrische Membranen sind von großem Interesse, da die trennaktive Schicht dünn hergestellt werden kann und somit nur einen geringen Transportwiderstand darstellt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Entdeckung des Phaseninversionsprozesses zur Herstellung von Membranen durch Loeb und Sourirajan im Jahr 1960 hat der Membrantechnik zu weiter Verbreitung verholfen.

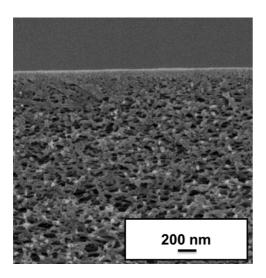


Abbildung 11 – Poröse Membranmorphologie am Beispiel von PAN Phaseninversionsmembran (HZG).

Für Gasseparationsmembranen können zwei grundsätzliche Konfigurationen gewählt werden: Flach- oder Hohlfasermembran. Bei der Flachmembran wird auf die poröse Stützmembran eine dünne Schicht trennaktives Polymer abgeschieden und eine Dünnschichtkompositmembran entsteht. Alternativ wird der Phaseninversionsprozess so gesteuert, dass durch gezielte Lösungsmittelverdampfung ein dichter Film aus demselben Material wie die poröse Stützschicht ausgebildet wird. Dieses Produkt wird als integral asymmetrische Membran bezeichnet. Damit kann man die Vorteile des asymmetrischen Aufbaus mit der Möglichkeit zur breiten Materialauswahl kombinieren.

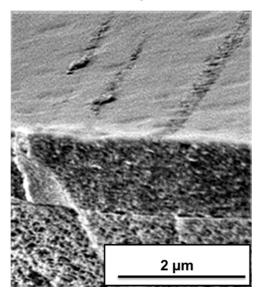


Abbildung 12 – Kompositmembran: Stützmembran aus PAN und darüber befindlicher Dünnschicht aus PDMS (HZG).

Eine weitere weit verbreitete Option für die Herstellung von Membranen sind Hohlfasermembranen. Hierbei wird eine Faser durch eine geeignete Düse gesponnen, welche eine Öffnung zur Bildung eines Hohlraums besitzt. Durch die Öffnung wird das Bohrfluid, z.B. Wasser geleitet, welches während der Verfestigung der Polymermembran den Lösungsmittelaustausch vollzieht und die Bildung des Hohlraums innerhalb der Faser verursacht. Für ein Hohlfasermodul können sehr viele Hohlfäden zusammengefasst werden (vgl. Abbildung 10), folglich ist die Packungsdichte sehr hoch. Eine hohe Packungsdichte begünstigt hohe Volumenströme.

Ein weiteres Beispiel für polymere Membranen sind Kernspurmembranen (Track-etch-Membranen) auf z.B. Polyethylenterephthalat- oder Polycarbonatbasis. Durch Ionenbeschuss entstehen Membranen mit einer isoporösen Verteilung der Poren. Anschließend werden die Membranen in ein Ätzbad getaucht und an den Defekten die Poren vergrößert. Bei der Herstellung von Streckmembranen wird ein Polymerfilm verstreckt, sodass sich unregelmäßige gestreckte Hohlräume, vergleichbar mit Poren, ausbilden. Solche Membranen werden häufig aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polypropylen (PP) hergestellt.

Zur Herstellung von Membranen mit homogener Porenstruktur stehen noch weitere, komplexere Prozesse zur Verfügung. Eine interessante Option sind isoporöse Membranen auf Basis von Blockcopolymeren. Hier gibt es zum einen den selbstorganisierenden SNIPS-Prozess (Self-Assembly in combination with Nonsolvent induced Phase Separation vgl. Kapitel 6, Abbildung 13). Dabei bilden sich offene Strukturen mit hexagonal gepackten Kanälen.

Bei der konventionellen hexagonalen Kanalanordnung von Blockcopolymeren ohne SNIPS-Prozess bilden sich keine offenen Strukturen. Es ist aber möglich, durch selektive Degradation einer Komponente aus dem selbstorganisierten Polymerfilm zu entfernen und soeine Membran zu erzielen.



Abbildung 13 – Direkte Herstellung von isoporösen Membranen durch SNIPs.

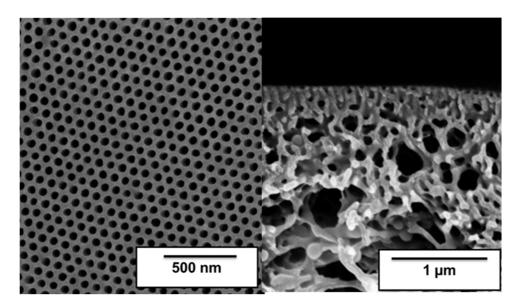


Abbildung 14 – Integral-asymmetrische isoporöse Membran aus PS-*b*-P2VP (links Oberfläche, rechts Querschnitt).

#### 4.2.3.2. Flüssigmembranen

Flüssigmembranen werden schon seit vielen Jahren für die Verwendung in Trennprozessen erforscht [63]. Mögliche Trennaufgaben sind Abtrennung von Gasen [64], Flüssigkeiten [32] oder Schwermetallionen [34].

Flüssigkeitsmembranen sind von großem Interesse, da sie auf Grund der hohen Diffusion und spezifischer Interaktion einen guten und schnellen Stofftransport versprechen. Die Trennung kann über die unterschiedliche Sorptionsselektivtät erreicht werden Die Verwendung von Materialien mit aktiven, komplexbildenden Komponenten, wie z.B. Ionen, kann vorteilhaft für die Erhöhung der Selektivität sein (→ Aktivtransport) [32]. Geladene Zentren, wie sie bei ionischen Flüssigkeiten zu beobachten sind, werden als Kompromiss zwischen normalem und aktivem Transport verstanden. Die Bindung hier wird durch reversible Physisorption ausgebildet [65].

Amine stehen besonders im Fokus bei der Anwendung als Flüssigmembran. Weitverbreitet sind Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Diisopropylamin (DIPA) oder Ethylendiamin (EDA). Diese können zur mechanischen Stabilisierung des Amins in eine Struktur aufgenommen werden. Für die Verankerung kommen hauptsächlich poröse Membranen in Frage. Es ist aber auch möglich nur die Flüssigkeit einzusetzen. In diesem Fall wird die Membran als lose Flüssigkeitsmembran oder Emulsionsmembran konzipiert (Abbildung 15).

Amine sind die hinsichtlich der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung am häufigsten eingesetzte Stoffgruppe. Sie sind gut erforscht und verfügen durch die niedrige Viskosität über eine hohe Gaspermeabilität. Allerdings ist die Membranstabilität bei Amin-Membranen kritisch einzuschätzen, da die Volatilität der Materialen durch Verdampfen oder Auswaschen zu Flüssigkeitsverlust führen kann [66]. Diese Membranen können nur mit erheblichem Aufwand durch den Austausch der Aminlösung regeneriert werden [67].

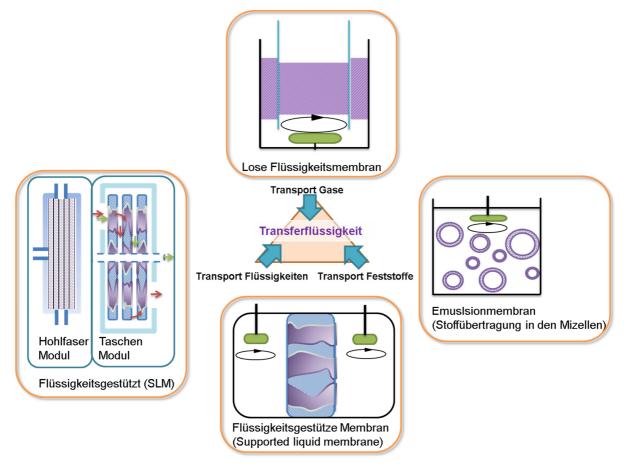


Abbildung 15 – Verschiedene Arten von Flüssigmembranen [67], [65].

## 4.2.3.3. Gestützte Flüssigmembran – supported liquid membrane (SLM)

Wird der Einsatz von Membranen für die Gastrennung geplant, gibt es aus verfahrenstechnischer Sicht verschiedene Membranmodultypen (vgl. Kapitel 4.2.2). Für Flachmembranen werden das Spiralwickelmodul oder das Taschenmodul verwendet.

Als stabile und langlebige Alternative zu Aminen können ionische Flüssigkeiten dienen, da sie über einen kaum messbaren Dampfdruck verfügen und ein Verdampfen nahezu ausgeschlossen ist. Ein genauer Überblick über die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten ist in Kapitel 4.1.2. zu finden. Abbildung 16 zeigt, dass diese über eine gute Trennselektivität hinsichtlich CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> verfügen.

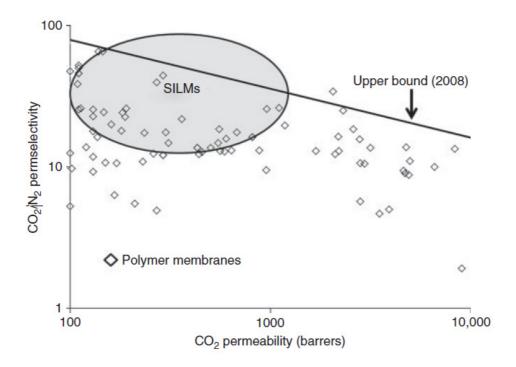


Abbildung 16 – ionische Flüssigkeiten in Robeson-Upper-Bound-Darstellung (vgl. 4.2.4) bei 30 °C. Daten von Scovazzo [68] in Buchabschnitt von Bara dargestellt [69].

ILs werden jedoch noch nicht in großem Maßstab verwendet. Ein Hauptgrund hierfür ist das Fehlen von belastbaren Studien zu Beschichtungsprozessen. Häufig wird auf diskontinuierliche Labortechniken [35, 70, 71] zurückgegriffen. Neben der offenen Frage der Beschichtung gibt es auch Stabilitätsanforderungen [67, 72, 73], die noch nicht erfüllt werden können.

Um die Stabilität von Flüssigmembranen zu optimieren, sind folgende Einflussparameter wichtig [74]:

• Matrixkompatibilität: günstige Viskosität und kleiner Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Matrix

Da die Stabilität von gestützten Flüssigkeitsmembranen kritisch ist, sind Versuche, die Integrität der Membran über viele Druckwechselvorgänge zu erhalten, mit Hinblick auf eine industrielle Anwendung von großer Bedeutung. Hierbei spielt die Viskosität der ILs eine besonders wichtige Rolle, da sie sowohl beim Befüllen als auch beim Austreten eine wichtige Einflussgröße darstellt. Darüber hinaus beeinflusst die Viskosität auch die Gastransporteigenschaften. Eine hohe Viskosität ist für den Befüllungsvorgang problematisch, da sie einen Widerstand gegen das Befüllen darstellt [67]. Auf der anderen Seite kann eine hohe Viskosität vorteilhaft für ein reduziertes Austreten sein. Grundsätzlich sollte die Benetzung zwischen Flüssigkeit und Matrix sehr gut sein, um die Stabilität zu maximieren.

#### Geringe Porengröße

Um die größtmögliche Stabilität der SLM-Membran zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, einen möglichst kleinen Porendurchmesser zu wählen. Die damit einhergehenden hohen Kapillarkräfte wirken sich positiv auf die Flüssigkeitsverankerung aus. Folglich werden häufig Wasserultrafiltrationsmembranen für die Fixierung der ionischen oder konventionellen Flüssigkeit eingesetzt [66, 75].

Bereits ein Porendurchmesser im Bereich von > 100 nm kann die Membran drucksensibel machen und eine langsame Entleerung über den Anwendungszeitraum verursachen.

## Regelmäßige Porenverteilung

Eine weitere wichtige Einflussgröße für die Stabilität von SLMs ist die Gleichmäßigkeit der Porenverteilung. Eine homogene Porengröße verspricht die größte Druckstabilität [76], da wenige statistisch verteilte große Poren vorhanden sind, welche den Maximaldruck definieren. Weiterhin entscheidend ist die Abstimmung zwischen den Membrankomponenten und deren Kompatibilität. Die Materialeigenschaften der Matrix beeinflussen maßgeblich die Auswahl des Matrixmaterials [77].

• Verhinderung der Kompaktierung von SLM (SLMs) durch geringe Druckdifferenzen.

Gegen die Ausrüstung der SLM als Spiralwickel sprechen folgende Nachteile: hohe Druckverluste, welche zu einer Reduktion der Triebkraft führen, und eine ungünstige Strömungsführung (Kreuzstrom) [78].

Im Gegensatz dazu können Taschenmembranmodule effizient in einer Kombination aus Gleich- und Gegenstrom gefahren werden. Über das Anlegen eines Unterdrucks an die Permeatseite kann schon bei kleinen Druckdifferenzen eine ausreichend große Triebkraft erreicht werden. Gerade für eine ionische Flüssigkeit ist der Vakuumbetrieb günstig, da nur durch die Vakuumfahrweise gute Trennselektivitäten erreicht werden können [37]. Aktivtransportmaterialien eignen sich besonders bei kleinen Druckdifferenzen, wie sie im Postcombustionsprozess vorliegen. Daher ist das GS-Taschenmodul gut für die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in SL-Membranen geeignet. Eine genauere Beschreibung des angewendeten Moduls ist ab Abschnitt 8.3.2.4 zu finden.

Im folgenden Abschnitt werden die SLM-Matrixkonzepte, die im Rahmen dieser Arbeit beleuchtet wurden, genauer diskutiert.

#### 4.2.3.3.1. Isoporöse Membranen

Vor allem Polymermembranen eignen sich für die Verwendung als Matrix in SLMs, da sie besonders günstig im Rolle-zu-Rolle-Verfahren in dünnen Schichten produziert werden können [79]. Zudem kann man die Polymereigenschaften je nach Anwendung auswählen.

Es ist möglich, die Polarität der Polymeroberfläche sowie den Einsatz funktioneller Gruppen zur selektiven Bindung festzulegen. Zusätzlich kann je nach Einsatzgebiet die Porengröße eingestellt werden. Auch die Widerstandsfähigkeit z.B. gegen Drücke oder chemische Resistenzen kann passend ausgewählt werden.

Stehen isoporöse Membranen allgemein im Fokus, können diese organisch oder anorganisch sein. Im Gegensatz zur Flexibilität der Polymermembranen hinsichtlich der Eigenschaften zeigen anorganische Membranen wie z.B. Anodisc® (Aluminiumoxid Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ein eingeschränkteres Eigenschaftsprofil, sind jedoch mit einer sehr großen Reproduzierbarkeit herzustellen. Allerdings zeigen isoporöse Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Membranen Empfindlichkeiten gegenüber Hochdruckanwendungen und mechanische Defizite. Zusätzlich ist ihre Herstellung kostenintensiv und komplex. Dies gefährdet die großtechnische Anwendung dieser Membrankonzepte [80].

Eine weitere Form von Polymermembranen mit isoporösen Porenradien sind Kernspurmembranen (track-etched membranes). Allerdings eignen sich diese aufgrund hoher

Herstellungskosten kaum für industrielle Anwendungen. Die geringe Oberflächenporosität führt zu einer geringen Gaspermeation und macht diese Materialklasse nicht interessant für die vorliegende Anwendung.

Eine relativ neue Entwicklung sind isoporöse Membranen, die auf Selbstorganisationsprozessen von Di- und Triblockcopolymeren basieren. Diese isoporösen Membranen mit
einstellbarer Porengröße eröffnen neue Felder für die Herstellung von SLM-Membranen. Die
überdurchschnittlich reguläre Porenverteilung erlaubt eine sehr scharfe Trennung (z.B. für
Proteinabtrennung). Isoporöse PS-b-P4VP-Ultrafiltrationsmembranen verfügen sowohl an der
Oberfläche wie auch in der Porenlänge [81] über im höchsten Maße organisierte Strukturen.
Darüber hinaus können sie noch hinsichtlich ihrer Trennleistung (Porendurchmesser,
chemische Funktionalisierung) angepasst werden [82-85].

Versuche mit PS-b-P4VP-Membranen haben gezeigt, dass sie interessante morphologische Eigenschaften haben. Darüber hinaus zeichnet sie eine gute Druckstabilitäten (als Hohlfaser) bis zu 11 bar [84] aus und sie sind in einem Bandprozess potentiell kostengünstig umzusetzen. Blockcopolymere aus PS-b-P4VP kombinieren die ausreichende mechanische Beständigkeit des Polystyrols mit den hydrophilen Eigenschaften des Poly(4-vinylpyridin). Daher bieten sie ein hohes Potential für den Einsatz in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten als SLM.

Im Rahmen dieser Arbeit wird PS-*b*-P4VP als Matrixmembran für Gastrennaufgaben in Kombination mit verschiedenen ILs als trennaktive Schicht untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6 diskutiert.

## 4.2.3.3.2. Dünnschicht-IL-Polymermembranen auf Polyacrylnitrilbasis

Ein kommerziell interessantes Material, das bisher nicht als Matrixmaterial für Flüssigkeiten diskutiert wurde, ist Polyacrylnitril (PAN) [86]. PAN ist gut untersucht, chemisch sehr stabil und wird bereits industriell eingesetzt, z.B. im Automobilbau für Faserverbundwerkstoffe [87]. Darüber hinaus ist es möglich, mit PAN eine stabile Flüssigkeitsultrafiltrationsmembran über Phaseninversion in großen Flächen herzustellen [88]. PAN-Membranen werden darüber hinaus bereits als mechanische Stützstruktur für Dünnschichtkomposite in Gasseparationsmembranen eingesetzt [89, 90]. Sie sind von Interesse, da durch geeignete Auswahl der Herstellungsparameter angepasste Morphologien eingestellt werden können [91].

Die Polarität des PAN's [92] ist gerade für den Einsatz mit ionischen Flüssigkeiten gut geeignet und vorteilhafter als beispielsweise Polypropylen (PP) oder PVDF. Ist der Kunststoff polar, wird von einer guten Benetzung und hohen Kapillarkräften ausgegangen. Die potentiell gute Verträglichkeit zwischen PAN und IL könnte sich also positiv auf die SLM-Stabilität auswirken [93]. Eine detaillierte Betrachtung zum Einsatz von PAN-Membranen ist in Kapitel 7 zu finden.

#### 4.2.3.3.3. Beschichtungstechnik Dünnschicht-SLM

Durch die vollständige Füllung des gesamten Querschnitts bei vielen SLM-Konzepten wird der Gasfluss verlangsamt [94]. Eine Beschichtungsmethode, die zuverlässig nur die obersten hundert Nanometer der Membran füllt, ist also von großem Interesse für die potentielle Anwendung.

Bei Dünnschichtkompositmembranen auf reiner Polymerbasis sind dünne Filme (<150 nm) bereits seit Jahren Standard [95, 96]. Bei einer vergleichbaren dünnen Schicht aus IL ist die

Defektfreiheit der Schicht die größte Herausforderung. Die Beschichtungstechnik muss mit Hinblick auf die Viskosität der Beschichtungslösung ausgewählt werden, wobei diese bei ILs vergleichbarer Konzentration niedriger ist.

Für niedrig viskose Polymerlösungen sind in der Literatur folgende Methoden beschrieben: Tintenstrahldruck, Spincoating, Gravurstreichen (Tiefdruck) oder Tauchbeschichtung (Dipcoating), um nur die wichtigsten zu benennen [97]. Nicht alle dieser Methoden wurden bereits im Zusammenhang mit der Beschichtung von ILs diskutiert. Wurden sie jedoch benutzt, bezieht sich ihr Einsatz zumeist auf die Herstellung dichter Flüssigfilme auf starren Substraten. Auch wurde die Homogenität der Filme (Pinholefreiheit), wie zum Beispiel bei der Herstellung von IL-beschichteten CO<sub>2</sub>-Absorberperlen mittels Spraycoating, kaum berücksichtigt [36].

Spincoating ist weit verbreitet für die Herstellung sehr dünner Filme. Zumeist erfolgt dies im Labormaßstab [98]. Eine typische Anwendung von Spincoating ist die Abscheidung dünner Filme bei der Herstellung von elektronischen Aufbauten [99] auf starren oder flexiblen Substraten, wie sie bei der Herstellung von organischen LEDs (Organic Light Emitting Diodes - OLEDs) Verwendung finden. Spincoating von ILs wurde Literaturrecherchen zufolge bereits auf Siliconwafern durchgeführt. Beispielsweise wurden so tribologische Eigenschaften der ILs [100] oder ihre Eignung als Schmiermaterial untersucht [101]. ILs in Kombination mit Spincoating wurden nach bisherigem Kenntnisstand nicht für Membrananwendungen berücksichtigt.

Neben Spincoating ist auch die Tauchbeschichtung (Dipcoating) in vielen Bereichen gut etabliert. Ein Anwendungsbeispiel aus der Industrie ist die Hydrophobisierungsbeschichtung (easy-to-clean) von Gläsern [102]. Am verbreitetsten ist die Tauchbeschichtung starrer Substrate [103] in einem diskontinuierlichen Prozess [104]. Trotzdem ist es möglich, Dipcoating in einen Bahnprozess umzuwandeln [105, 106]. Tauchbeschichtungen eignen sich für unterschiedliche Beschichtungsviskositäten und Bahngeschwindigkeiten. Es handelt sich somit um einen relativ flexiblen Prozess [107].

Dipcoating wird bereits für die Herstellung von polymerbasierten Dünnschichtkompositen für Gasmembranen eingesetzt. Dieser Prozess erlaubt minimale Schichtdicken von unter 60 nm [108]. Hinsichtlich des Einsatzes von Dipcoating von ILs [101, 109] beschränkt sich der Einsatz ebenfalls auf dichte Substrate und durchgängige Filme.

Bisher sind beide Techniken, Dipcoating und Spincoating, nicht für die Herstellung dünner IL-Membranen auf porösen Substraten berücksichtigt worden. Die Anwendung der Techniken wird ebenfalls in Kapitel 7 diskutiert.

#### 4.2.4. Gastrennmembranen

Für die Trennung von Gasgemischen können alle in 4.2.3 vorgestellten Membrantypen eingesetzt werden. Im folgenden Abschnitt soll auf die Stofftransportmechanismen mit Hinblick auf die Gastrennung eingegangen werden.

## 4.2.4.1. Stofftransport in Gastrennmembranen – Grundlagen

Die Bewegungsgeschwindigkeit der zu trennenden Komponenten im Membranmaterial wirkt sich maßgeblich auf die Separationsfunktionalität der Membran aus. Um diese Vorgänge zu untersuchen, unterscheidet man grundsätzlich zwei Transportprozesse [110]:

- Poröse Struktur porenbasierter Gastransport
- Dichte Struktur Lösungs-Diffusions-Mechanismus (Solution-Diffusion-Model)

Es ist möglich, diese grobe Unterscheidung noch zu verfeinern (Abbildung 17).

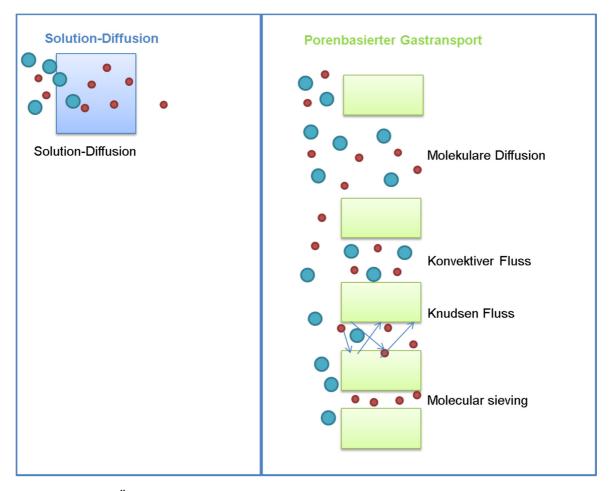


Abbildung 17 – Übersicht über die Transportmodelle in Membranen [111].

## 4.2.4.1.1. Molekulare Diffusion

Unter molekularer Diffusion versteht man die durch einen Konzentrationsgradienten oder einen Unterschied hinsichtlich des chemischen Potentials verursachte Bewegung von Molekülen [112].

#### 4.2.4.1.2. Gastransport durch poröse Membranen

Unter molekularer Diffusion versteht man den ungehinderten Durchgang von Gasen durch eine große Pore. Dabei interagieren die Gasmoleküle nicht mit der Porenwand.

Für Gase in kleineren Poren kann der Knudsen-Zusammenhang (Knudsendiffusion  $D_k$ ) bei niedrigen Drücken oder hohen Temperaturen genutzt werden [113].

$$D_{K} = 48,5 d \sqrt{\frac{T}{M_{A}}} \tag{12}$$

wobei d der Porendurchmesser ist, T die Temperatur und  $M_A$  die Molmasse. Knudsendiffusion tritt dann auf, wenn die mittlere freie Weglänge so groß ist wie der Porendurchmesser, also die Kollision mit der Porenwand wahrscheinlicher ist als die Kollision mit einem anderen Molekül. Die Kollisionen verlangsamen selektiv den Gasfluss großer Moleküle und bewirken die Trennung anhand der Größe der Gasmoleküle (Durchmesser des Gasmoleküls  $d_{Gas}$ ). Allerdings ist diese Trennung nur bedingt selektiv und es lassen sich nur geringe Trennwerte erzielen.

Wird der Porendurchmesser noch weiter verringert, bezeichnet man dieses als "Molecular sieving". Schwierig hierbei ist die defektfreie Darstellung der Membranen. Die mögliche Trenngenauigkeit ist im Vergleich zur Knudsen-Diffusion hoch.

## 4.2.4.2. Solution-Diffusion-Model: Transport durch nichtporöse Membranen

Um den Gastransport durch dichte Membranen zu beschreiben, wird das Solution-Diffusion-Model benutzt. Die Permeation durch eine nicht-poröse Polymermembran wird durch drei aufeinanderfolgende Schritte gekennzeichnet:

- Sorption an der Membranoberfläche (Solution)
- Diffusion durch den Membrankörper
- Desorption

#### Solution-Diffusion

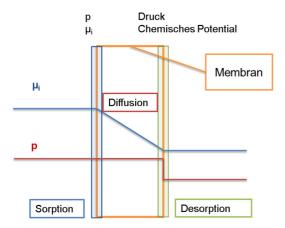


Abbildung 18 – Solution-Diffusion-Model [114].

Motivation für den Prozess sind die oben beschriebenen Triebkräfte (vgl. Tabelle 1), bei Gasen meist ein Konzentrationsgefälle.

Die Permeabilität *P* setzt sich wie folgt aus Diffusion *D* und Sorption *S* zusammen [115]:

$$P = D \cdot S \tag{13}$$

## 4.2.4.2.1. Diffusion

Die Diffusion als Transportmechanismus innerhalb eines Materials wurde maßgeblich durch den deutschen Wissenschaftler Adolf Eugen Fick beschrieben. Das erste Fickschen Gesetz besagt:

$$J_{i} = -D_{i} \frac{\partial c}{\partial x} \tag{14}$$

 $J_i$  [kmol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] ist die Flussrate für die Komponente i,  $D_i$  der Diffusionskoeffizient von i, c [kmol·m<sup>-3</sup>] der Konzentrationsgradient der Komponente i (Partialdichte) und x die Dicke der Membran in x-Richtung.

Die Diffusion in Polymeren wird häufig als Hoppingprozess zwischen den Polymerketten verstanden, der durch folgende Effekte beeinflusst wird (vgl. Kapitel 0):

- Freies Volumen
- Van-der-Waals-Kräfte

- Polymereigenschaften (amorph/teilkristallin)
- Platzwechselvorgänge

Die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten kann über den Stokes-Einstein-Zusammenhang beschrieben (vgl. Gl. 3) werden.

Hier zeigt sich, dass die Viskosität der Flüssigkeit (vgl. 4.2.3.2.) eine wichtige Einflussgröße auf den Transport von Gasen darstellt. Die Viskositäten von Flüssigkeiten sind generell geringer als die von Polymeren. Daher sind bei Flüssigkeiten hohe Permeabilitäten zu erwarten.

Für Permanentgase wie O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub> kann die Diffusion in Flüssigkeiten oder Polymeren als konstant und unabhängig von der Konzentration verstanden werden. Kommen aber kondensierbare Gase wie Butan oder CO<sub>2</sub> bei entsprechendem Druck in Polymeren zum Einsatz, kann die Diffusion konzentrationsabhängig sein, da hier Plastifizierungs- oder Quellungsprozesse zum Tragen kommen.

#### 4.2.4.2.2. Sorption

Die Sorption beschreibt den Prozess des Anreicherns einer Substanz an der Grenzfläche, Desorption das Abreichern. Im einfachsten Fall (Abbildung 19/1), der auch für viele Lösemittel oder elastomere Polymere gilt, wird der Prozess über das Henrysche Gesetz beschrieben. Der Partialdruck des Gases  $p_i$  über der Flüssigkeit (bzw. über dem Polymer) ist aufgrund der Henrykonstante  $k_H$  direkt proportional zur Konzentration des Gases  $x_i$  in der Flüssigkeit (bzw. im Polymer). Es gilt

$$p_i = k_H \cdot x_i \tag{15}$$

Die Langmuir Sorption beschreibt eine Adsorption an der Oberfläche einer Substanz, sei sie flüssig oder fest (Abbildung 19/2). Langmuir beschreibt einen idealen Zustand ohne Interaktionskräfte. Erweiterte Konzepte sind die Freundlich-Sorption oder die Brunauer-Emmett-Teller-Beschreibung (BET-Sorption). Diese werden unter anderem für die Charakterisierung von Polymerpulvern benutzt.

Für glasartige Polymere trifft eher das Dual-Sorption-Model (Abbildung 19/3) zu. Die Flory-Huggins Absorptionsisotherme wird zur Beschreibung der Aufnahme von Flüssigkeiten in Polymere (Abbildung 19/4) herangezogen[116].

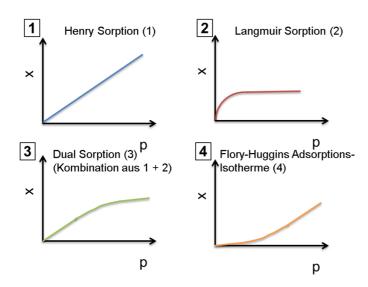


Abbildung 19 – Übersicht über Sorptionsprozesse: (1) Henry Sorption, (2) Langmuir Sorption,

(3) Dual Sorption, (4) Flory Huggins Absorptions.

Um den Gastransport korrekt beschreiben zu können, muss sowohl die Diffusion als auch die Sorption umfassend untersucht werden.

Bei Gastransportprozessen ist die Temperatur ein wichtiger Einflussparameter. Daher muss bei Permeationsangaben immer eine Temperaturinformation enthalten sein, da sonst keine Vergleichbarkeit gegeben ist.

Diffusion und Sorption stellen grundlegende physikalische Vorgänge dar. Um die Leistungsfähigkeit einer Gasmembran aber beurteilen zu können, müssen zusätzlich alterungsbedingte Leistungsverluste und die Dicke berücksichtigt werden.

## 4.3. Analytische Methoden

Im folgenden Abschnitt werden Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Es handelt sich hierbei um spektroskopische, physikochemische und bildgebende Verfahren. Außerdem werden thermische Untersuchungsmethoden sowie Methoden, die den Gastransport untersuchen, diskutiert.

## 4.3.1. Spektroskopische Methoden

4.3.1.1. Kernmagnetische Resonanzspektroskopie - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

NMR-Spektroskopie, auch kernmagnetische Resonanzspektroskopie genannt, dient der Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen. Sie wird zumeist qualitativ eingesetzt [117]. Um einen Überblick über die NMR-Spektroskopie zu geben, werden einige Aspekte genauer beleuchtet:

#### NMR-aktive Kerne

Hierbei wird durch Radiowellen eine kernmagnetische Resonanz angeregt, welche über eine Induktionsspule gemessen werden kann und so Informationen über die Art und Umgebung der resonierenden Kerne wie auch deren Anzahl geben kann. Die Untersuchung erfolgt immer kernspezifisch.

Nicht alle Atome des Periodensystems stehen für die NMR-Spektroskopie zur Verfügung, sondern nur jene, die über eine Kernspinquantenzahl ungleich Null verfügen.

NMR-aktive Kerne sind z.B. 
$$^{1}H \rightarrow I= \frac{1}{2}, \, ^{13}C \rightarrow I= \frac{1}{2}, \, ^{14}N \rightarrow I=1$$

Die Kernspinquantenzahl / wird folgendermaßen berechnet:

$$n_{Orientierungen} = 2 \cdot I + 1$$
 (16)

## Lamorfrequenz

Alle Atomkerne verfügen über eine elektrische Ladung und einen Kernspin. Daher sind sie auch im Ruhezustand in der Lage, entlang der Drehachse ein nuklear magnetisches Moment  $\mu$  zu induzieren (Abbildung 20).

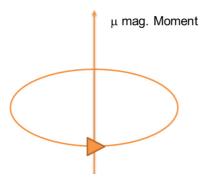


Abbildung 20 – Rotation eines Dipols ohne äußere Anregung.

Wird ein Kern mittels Resonanzfrequenz angeregt, wird er in eine Taumelbewegung oder Rotation mit einer bestimmten Frequenz  $\omega_{Lamor}$  (Lamorfrequenz) versetzt. Dieses Rotieren wird als Präzession bezeichnet. (Abbildung 21).

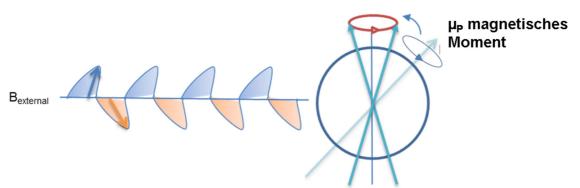


Abbildung 21 – angeregte Präzession eines Kerns im magnetischen Feld.

Die Präzession (magnetisches Moment während der Präzession  $\mu_P$ ) im magnetischen Feld  $B_0$  ist kernspezifisch. So kann zwischen NMR-aktiven Isotopen unterschieden werden. Das Verhältnis zwischen Frequenz und Feld wird als gyromagnetisches Moment  $\gamma$  bezeichnet:

$$\omega = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{17}$$

#### Zeeman-Effekt

Wenn die Kernspinquantenzahl I nicht gleich null ist, wird durch ein externes magnetisches Feld  $B_0$  eine Aufspaltung der Energieniveaus zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung des Spins erzielt (Zeeman-Effekt).

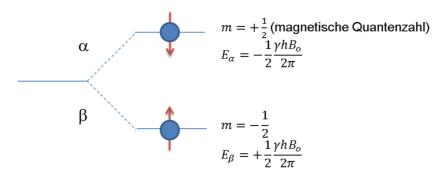


Abbildung 22 – Zeeman-Effekt am Beispiel von Spin-1/2-Kernen[118].

Die Energiedifferenz, die sich durch die Aufteilung der Energieniveaus ergibt, folgt dem Zusammenhang  $\Delta E = h \cdot v$ , wobei die Energiedifferenz auch als Produkt von magnetischer Flussdichte  $B_0$ , gyromagnetischem Moment  $\gamma$  und Planck'schem Wirkungsquantum h ausgedrückt werden kann (vgl. Zeeman-Effekt). Die Magnetquantenzahl wird mit m bezeichnet.

$$\Delta E = h v = \frac{\gamma B_0 h}{2\pi} \tag{18}$$

Bei Raumtemperatur ist nur ein geringer Überschuss der Spins im unteren Energieniveau zu beobachten. Wird die magnetische Flussdichte erhöht, wird die Energiedifferenz zwischen den Spinausrichtungen größer.

Dies wird durch folgenden Zusammenhang, die Boltzmannverteilung, beschrieben:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \exp\left(\frac{2\mu B_0}{k_B T}\right) \tag{19}$$

wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur ist, während N die Wahrscheinlichkeit für die beiden Besetzungslevel  $\alpha$  und  $\beta$  (vgl. Zeeman-Effekt) ist.

Da das Signal sehr klein ist, wie der geringe Besetzungsunterschied der Boltzmannverteilung zeigt, müssen sehr leistungsstarke Magneten eingesetzt werden, um das Signal zu verstärken. Für viele Anwendungen werden Magneten zwischen 2 und 10 Tesla eingesetzt. Für bessere Auflösungen können aber noch höhere Flussdichten zum Einsatz kommen.

Je größer der Unterschied in der Population ist, desto besser ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Da auch die Temperatur eine entscheidende Rolle spielt, werden NMR-Messgeräte meist mit flüssigem Helium gekühlt.

Ein Radioimpuls mit der entsprechenden Resonanzfrequenz  $\omega_{Lamor}$  regt die Spins im niedrigeren Energieniveau an. Durch die Energiezufuhr ändert sich das Energieniveau der Kerne und es erfolgt ein Übergang vom niedrigen zum hohen Energiezustand. Wenn die äußere Störung (Pulse) wegfällt, stellt sich wieder das Boltzmann-Gleichgewicht ein und die Kerne kehren zum ursprünglichen Besetzungsunterschied zurück. Diese Änderung führt zur Induktion, welche von der Empfängerspule registriert wird. Dieses elektrische Signal wird als Messsignal aufgezeichnet [119].

In Abbildung 23 ist ein typischer NMR-Aufbau ohne Kühlelemente dargestellt.

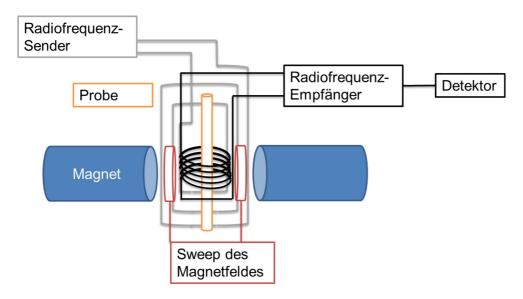


Abbildung 23 – Typischer Aufbau eines NMR Spektrometers.

#### • FT-NMR

Da die Änderung der Feldstärke des Magneten instrumentell anspruchsvoll umzusetzen ist, kommen heute hauptsächlich Fourier-Transform-NMR-Spektrometer (FT-NMR) mit fester Feldstärke zum Einsatz. Hier wird ein Radiopuls oder eine Pulssequenz in ein starkes Magnetfeld eingebracht. Nach dem Ende des Pulses kann eine Abklingkurve beobachtet werden (Free induction decay - FID), welche mittels Fourier-Transformation zeitabhängig in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt wird [118, 120].

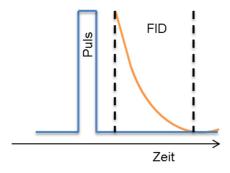


Abbildung 24 – Schematischer Puls für NMR-Sequenz [121].

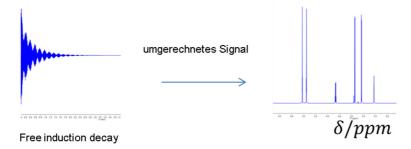


Abbildung 25 – Vereinfachte Darstellung der Erstellung eines NMR-Spektrums.

#### Chemische Verschiebung

Die Umgebung eines Kerns hat maßgeblichen Einfluss auf sein Relaxationsverhalten. Dieser Einfluss wird auch als chemische Verschiebung relativ zu einer Substanz mit sehr geringem Umgebungseinfluss angegeben. Daher wird in einem NMR-Spektrum auf der

Abszisse der Delta-Wert  $\delta$  [ppm] der Verschiebung der Frequenz  $\varpi$  relativ zu einer Referenzsubstanz angegeben. Für  $^1$ H- und  $^{13}$ C-Spektren wird Tetramethylsilan (TMS) als Standard eingesetzt.

Je nach Abschirmung oder funktioneller Gruppe kommt es zu einem langsameren Erreichen des Grundzustands relativ zum Abklingverhalten von TMS, welches Null gesetzt wird. Werden andere Kerne als H oder C untersucht, muss ein passendes Referenzmaterial ausgewählt werden.

$$\delta = \frac{\omega_{i} - \omega_{TMS}}{\omega_{TMS}} \cdot 10^{6} \tag{20}$$

#### <sup>1</sup>H-NMR

Die Probe wird für Lösungs-NMR im Gegensatz zu Festkörper-NMR bei der Erstellung von 

<sup>1</sup>H-Spektren in einem deuterierten Lösemittel (Austausch von Protonen durch deuterirte HAtome) gelöst. So werden die 

<sup>1</sup>H-Signale der Probe nicht gestört.

Für unpolare Substanzen ist Chloroform-d₁ weit verbreitet. Für polare Materialien wird häufig DMSO-d₀ eingesetzt, aber auch andere Lösemittel können im Bedarfsfall Verwendung finden.

Bei <sup>1</sup>H-Spektren sind die Messpeaks meistens zwischen 0 und 12 ppm zu finden. Je höher das Dipolmoment ist, desto stärker ist die chemische Verschiebung. So ist das Proton der Carbonsäure (-COOH) häufig bei ~10 ppm zu finden, während das Proton einer Methylgruppe ohne polares Umfeld meist nahe dem Nullpunkt zu finden ist (Abbildung 26).

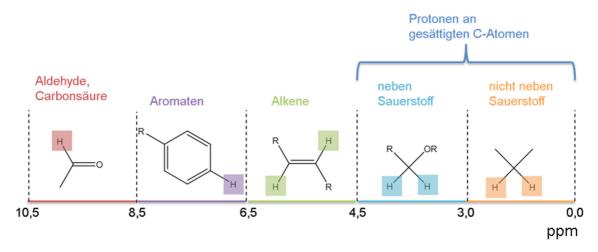


Abbildung 26 – Auftreten typischer <sup>1</sup>H-Banden in einem NMR-Spektrum

Die Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft stellen eine relevante Einflussgröße dar und können Signale deutlich verschieben (shift) oder verändern (z.B. Aufspalten des Signals - coupling).

#### 4.3.2. Oberflächenphysikalische Methoden

#### 4.3.2.1. Tensiometer

Das Oberflächenspannungsmessgerät, auch Tensiometer genannt, erlaubt die Bestimmung der Oberflächenspannung  $\sigma$  an der Luftgrenzfläche einer Flüssigkeit.

Bei dieser Untersuchung wird mittels einer Kraftmessdose die Kraft gemessen, die nötig ist, einen Prüfkörper aus einer Flüssigkeit zu ziehen [122]. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\sigma = \frac{F}{L\cos(\Theta)} \tag{21}$$

wobei F die gemessene Kraft ist, L die benetzte Länge und  $\theta$  der Kontaktwinkel zwischen Testflüssigkeit und Probekörper. Abbildung 27 zeigt das Messprinzip.

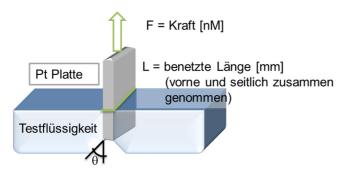


Abbildung 27 – Messprinzip Wilhelmyplatte.

Im Allgemeinen wird der Probekörper aus Platin gefertigt. Platin verfügt über exzellente Benetzungseigenschaften, wodurch der Kontaktwinkel mit vielen Flüssigkeiten gleich null ist.

Der Probekörper, eine gerade oder gebogene Platte, wird in beiden Fällen als Wilhelmy-Platte bezeichnet [123].

Nach jeder erfolgten Messung muss der Probekörper kurz zur Rotglut erhitzt werden, um gegebenenfalls Rückstände zu entfernen. Diese Rückstände könnten das Ergebnis stark verändern. Der Probekörper darf jedoch nicht mechanisch gereinigt werden, um die Länge der benetzten Platte nicht zu verändern.

## 4.3.2.2. Porometer

Das Porometer wird verwendet, um die Oberflächenporosität einer Probe zu untersuchen [124]. Porosität ist in diesem Fall die Verteilung der an der Oberfläche gelegenen Poren. Es werden sowohl die Größe der Poren, der mittlere Porendurchmesser als auch jeweils die Anzahl der Poren gleicher Größe erfasst.

Für die Bestimmung der Oberflächenporosität wird die Young-Laplace-Gleichung herangezogen.

$$\Delta p = \frac{4\sigma\cos\left(\Theta\right)\tau}{d} \tag{22}$$

wobei  $\Delta p$  der Druck ist, der nötig ist, eine bestimmte Flüssigkeit aus der Pore zu drücken,  $\theta$  ist der Kontaktwinkel der Flüssigkeit mit dem Porenmaterial,  $\sigma$  ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\tau$  ist der Formfaktor der Pore und d ist der Porendurchmesser.

Wird die Gleichung nach d umgestellt, ist die Bestimmung der Porengröße möglich bei Kenntnis der Druckentwicklung während des Entweichens der Benetzungsflüssigkeit. Der Formfaktor  $\tau$  gibt mit einem Parameter zwischen 0 und 1 an, wie stark die Poren einen Kreis approximieren.  $\tau=1$  ist ein Kreis,  $\tau=0$  ist ein längliches Gebilde; normalerweise wird ein Faktor von 0,7 angenommen. Ursprünglich wurde als Benetzungsflüssigkeit Quecksilber

eingesetzt, allerdings findet diese Technik aufgrund der toxikologischen Eigenschaften von Quecksilber immer weniger Anwendung.

Als alternative Benetzungsflüssigkeit bieten sich perfluorierte Kohlenwasserstoffe an, da die Benetzung mit fast allen Materialien sehr gut ist. Somit wird der Kontaktwinkel  $\theta=0^\circ$  angenommen, der Term  $\cos\theta=\cos(0^\circ)=1$  verschwindet und die Gleichung vereinfacht sich. Durch die niedrige Oberflächenspannung vieler dieser Benetzungsflüssigkeiten [17-23 mN/m] ist nur ein geringer Druck nötig, um die Flüssigkeit auch bei kleinen Porenradien zu verdrängen. Die meisten Geräte arbeiten bis zu einem Druck von 35 bar und nutzen Stickstoff als Verdrängungsgas.

Durch die Beschränkung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten ist es mit dieser Methode nicht möglich, Porenradien von unter 14 nm zu untersuchen. Bei der Untersuchung von Membranen mit kleinen Porenradien ist darauf zu achten, ein perfluoriertes Benetzungsfluid mit hohem Dampfdruck zu verwenden, da die Untersuchung bei kleinen Radien oft mehrere Stunden dauert und das Messprinzip nicht die Unterscheidung zwischen Verdunstung und Verdrängung erlaubt. Eine Verfälschung des Messergebnisses wäre die Folge.

Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abbildung 28 dargestellt.

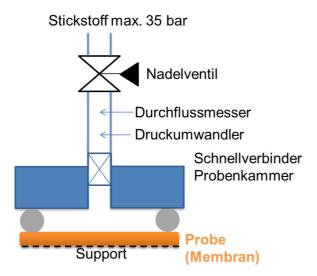


Abbildung 28 – Schematischer Aufbau eines Porometers [125].

Zuerst wird die Membran ausreichend lange mit dem Verdrängungsfluid benetzt, sodass alle Poren gefüllt sind. Dann wird die Membran in den Probenhalter eingespannt und langsam der Druck über ein steuerbares Nadelventil erhöht. Gleichzeitig wird der Druck über der Probe gemessen.

Beim Erreichen des Bubblepoints öffnet sich die größte Pore und es kommt zu einem messbaren Druckabfall. Ab diesem Zeitpunkt stehen Druckerhöhung und Druckverlust durch Öffnen von Poren in einem Konkurrenzkampf, bis die Membran vollkommen entleert ist. Die druckabhängige Entwicklung des Gasflusses durch die Membran nach dem Benetzen heißt Feuchtkurve (wet curve). Haben sich alle Poren geöffnet, wird die Trockenkurve (dry curve) aufgenommen. Hierbei wird der Druck wieder schrittweise bis zum Atmosphärendruck abgesenkt. In Abbildung 29 wird der typische Verlauf der Messung vorgestellt.

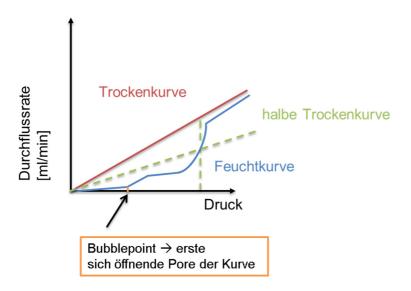


Abbildung 29 – Kurvenverlauf zur Bestimmung der Porenverteilung [126].

Der Schnittpunkt zwischen "halber Trockenkurve" (grün) und der Feuchtkurve gibt die mittlere Porengröße an. Bei einer erfolgreichen Untersuchung muss der letzte lineare Abschnitt der Nasskurve mit dem Beginn der Trockenkurve überlappen bzw. zumindest parallel verlaufen, da sonst die Leerung aller Poren am Ende der Feuchtkurve nicht gegeben war und es keinen regulären Endpunkt der Untersuchung gab.

## 4.3.2.3. Dichtemessung

Durch die Dichte  $\rho$  wird die Masse eines Stoffes relativ zu seinem Volumen beschrieben. Die Einheit der Dichte ist Kilogramm pro Kubikmeter (häufig auch Gramm pro Liter). Es gibt verschiedene Methoden zur Dichtebestimmung, wobei meist mit Pyknometer, Aräometer oder Archimedischen Auftriebswaagen gemessen wird.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde ein U-Rohrschwingdichtemessgerät, auch als Biegeschwinger bezeichnet, eingesetzt.

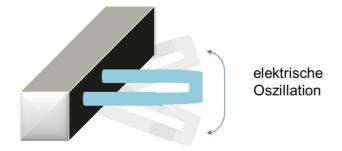


Abbildung 30 – Aufbau eines U-Rohrschwingers.

Bei dieser Methode wird die Änderung der Schwingung eines mit Flüssigkeit gefüllten U-Rohrs gemessen (Abbildung 30) [127]. Zuerst werden mindestens zwei Materialien mit bekannter Dichte gemessen und deren Oszillation aufgezeichnet. Als Referenzmaterialien dienen häufig Wasser und Luft.

Danach wird die die Änderung der Schwingung bei Beschickung mit der Testflüssigkeit gemessen (Abbildung 31).

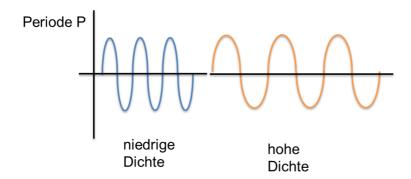


Abbildung 31 – Änderung der Oszillation bei Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dichten.

Sind die Periodendauer *P* und die Korrekturfaktoren *A* und *B* aus der Messung bekannter Materialien bestimmt, wird die Dichte über folgenden Zusammenhang ermittelt:

$$\rho = AP^2 - B \tag{23}$$

Da die Messung der Dichte temperaturabhängig ist, muss das Gerät temperiert werden. Typische Messtemperaturen sind 20 °C oder 25 °C.

## 4.3.2.4. Kontaktwinkelbestimmung

Die Bestimmung des Kontaktwinkels  $\theta$  erlaubt Aussagen über die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer gegebenen Flüssigkeit. Zumeist wird die Benetzbarkeit durch die Ähnlichkeit der Stoffe hinsichtlich ihrer Hydrophobie gesteuert. Eine hydrophobe Flüssigkeit benetzt einen hydrophoben Untergrund sehr gut. Eine hydrophile Oberfläche wird hingegen kaum benetzt.

Die Messung des Kontaktwinkels erfolgt über ein Kamerasystem, bei dem die Ausbildung des Tropfens auf der Oberfläche bewertet wird. An die Kanten des Tropfens wird eine Tangente angelegt, die dann zur Berechnung des Kontaktwinkels  $\theta$  dient (Abbildung 32). Es gilt die Young-Gleichung für eine planare Beobachtung [128], wobei  $\sigma$  die Oberflächenspannung (vgl. 4.3.2.1) ist:

$$\cos\left(\Theta\right) = \frac{\sigma_{\text{Oberflächenenergie}} - \sigma_{\text{Grenzflächenenergie}}}{\sigma_{\text{Flüssigkeit}}} \tag{24}$$



Abbildung 32 – Graphische Visulaisierung des Young-Zusammenhangs zur Bestimmung der Kontaktwinkels.

Je nach Interesse kann die Benetzungsflüssigkeit variiert werden. Typische Flüssigkeiten sind Wasser und Dijodmethan.

Mit Hilfe des Kontaktwinkels wird die Benetzbarkeit untersucht, wie in Abbildung 33 dargestellt.

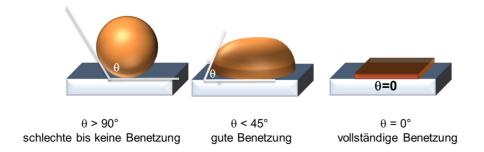


Abbildung 33 – Einteilung des Kontaktwinkels hinsichtlich der Benetzung.

Der Kontaktwinkel kann sich über die Zeit verändern und gibt Informationen über die Rauigkeit der benetzten Oberfläche.

#### 4.3.2.5. Rheometer

Die dynamische Viskosität  $\eta$  ist ein Maß für den Widerstand, den Flüssigkeiten oder Polymere einer mechanischen Belastung/Bewegung (z.B. einer Scherung) entgegenbringen [129].

Die dynamische Viskosität kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{v}{h} \tag{25}$$

wobei *F* die auf die Flüssigkeit wirkende Kraft ist, *A* die Fläche, *v* die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit bewegt wird, und *h* die Höhe der Flüssigkeit (Abbildung 30).

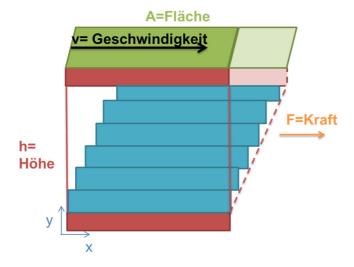


Abbildung 34 – Vereinfachte Beschreibung der Einflussparameter zur Viskositätsermittlung im Kartesischen Koordinatensystem [130].

Alternativ kann die dynamische Viskosität auch durch die Schubspannung  $\tau_{xy}$  und die Scherrate  $\dot{\gamma}_{xy}$  in xy-Richtung beschrieben werden:

$$\tau_{x,y} = \eta \dot{\gamma}$$
 (26)

wobei  $\tau$  der Schubspannung (N/m²) der Kraft entspricht, die über eine definierte Fläche von 1 m² übertragen wird und die Flüssigkeit in Bewegung versetzt. Die Schubspannung ist ein Maß für die Deformation der Flüssigkeit. Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  (s-¹) ist die Rate der Deformation und als solche zeitunabhängig.

Ist dieser Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate linear, wird die Flüssigkeit als Newtonsche Flüssigkeit bezeichnet. Es kann aber auch ein abweichendes Verhalten auftreten, wie in Abbildung 35 gezeigt. Bei ionischen Flüssigkeiten, die als pseudoplastische Fluide bzw. Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten gelten, wird ein abweichendes Verhalten beobachtet. Dies wird durch intermolekulare Kräfte, in diesem Fall durch Ladungen, verursacht.

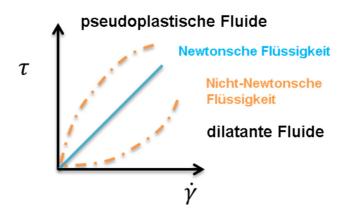


Abbildung 35 – Unterschiedliches Viskositätsverhalten von Newtonschen und Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten unter mechanischer Belastung [131].

Somit kann mit Hilfe rheologischer Untersuchungen die Unterscheidung zwischen Newtonschen und Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten getroffen werden.

Rotationsrheometer werden verbreitet zur Untersuchung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten und Polymeren eingesetzt.

Für die Messung ionischer Flüssigkeiten kann das zylindrische Bechermodell eingesetzt werden. Hierbei wird entweder der Messkörper (Searl-Geometrie) oder der Becher (Couette-Geometrie) bewegt. Beim Einsatz der Searl-Geometrie kommt es vermehrt zur Ausbildung von Strömungsinstabilitäten, genannt Taylor-Wirbel. Daher wurde für diese Arbeit die Couette-Geometrie gewählt.

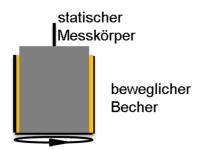


Abbildung 36 – Couette-Geometrie-Aufbau [132].

Die Viskositätsmessung beim Einsatz der Couette-Geometrie wird durch das Drehmoment M, die Winkelgeschwindigkeit ω, die Höhe h und die Geometrie des Zylinders beeinflusst

$$\eta = \frac{M}{\omega 4\pi h} \cdot \left(\frac{1}{R_{innen}^2} - \frac{1}{R_{aussen}^2}\right) \tag{27}$$

So kann die Viskosität bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten, wie sie zum Bespiel während der Beschichtung auftreten, oder unter Verwendung unterschiedlicher Lösemittelkonzentrationen ermittelt werden (vgl. 4.2.3.3.3 und 7.3.3.2).

## 4.3.3. Thermische Untersuchung

## 4.3.3.1. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse ermöglicht es, die Masseänderung einer Substanz unter Temperatureinfluss zu untersuchen.

Kommt es bei einer bestimmten Temperatur zu einer chemischen Reaktion und damit verbundene zu einem Gewichtsverlust, wird dieser erfasst.

Zur korrekten Auswertung muss ein oxidativer Abbau durch Sauerstoff aus der Atmosphäre durch den Einsatz von Inertgasen ausgeschlossen werden. Ausnahme ist die Beobachtung von Oxidationsprozessen. Hierbei wird unter Normalbedingungen gearbeitet.

Für den Gewichtsverlust können der Austritt von Gasen (z.B. CO<sub>2</sub> bei der Decarboxylierung) oder flüchtige Substanzen wie Lösemittel verantwortlich sein [133]. Auch kann die Tendenz zur Wassereinlagerung, die Hygroskopie, untersucht werden. Hierbei wird der Gewichtsverlust bis ~150 °C bewertet. Darüber hinaus kann die Zersetzungstemperatur bestimmt werden (starker Gewichtsverlust von 25 - 100 % der Probe).

Für die Untersuchung wird das Probenmaterial in einen Tiegel aus inertem Material eingewogen. Für Polymere werden häufig Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel eingesetzt, für andere Stoffe kommen auch Platintiegel zum Einsatz [134].

Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 37 dargestellt. Das Messprinzip untersucht die Gewichtsänderung unter Temperatureinfluss.

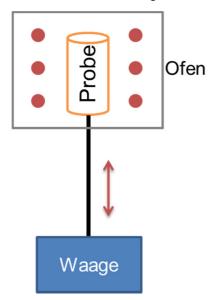


Abbildung 37 – Aufbau einer TGA-Anlage.

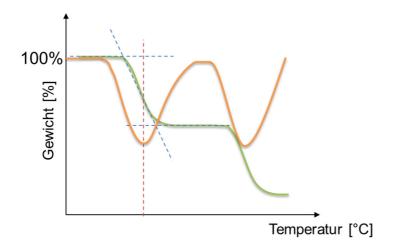


Abbildung 38 – Exemplarische TGA-Kurve (grün) mit erster Ableitung (orange).

Der schematische Kurvenverlauf in Abbildung 38 zeigt eine temperaturabhängige Gewichtsveränderung und die Zersetzungstemperatur.

Eine TGA-Untersuchung wird häufig vor DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) vorgeschaltet, um etwaige Zersetzungseffekte zu identifizieren [135].

## 4.3.3.2. Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie oder Differential Scanning Calorimetry ist eine Methode, die es erlaubt, reversible und irreversible Effekte, die sich während des Aufheizens und Abkühlens einer Probe zeigen, zu untersuchen [136].

Für Polymere und ionische Flüssigkeiten kann die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) identifiziert werden.

Hierbei zeigen sich Kristallisationseffekte gegenüber dem Verhalten eines leeren Referenztiegels als exothermer Effekt. Bei der Aufzeichnung der Änderung des Wärmestroms wird eine Abweichung der horizontalen Entwicklung des Wärmestroms relativ zur Temperaturerhöhung beobachtet. Bei endothermen Effekten, wie z.B. Schmelzen, wird Wärme gebunden, was sich ebenfalls als Abweichung in entgegengesetzter Orientierung zeigt.

Abbildung 39 zeigt einen typischen Kurvenverlauf. Von Bedeutung ist hierbei, dass normalerweise mehrere Heizkurven aufgenommen werden, um einmalige irreversible Effekte von reversiblen zu unterscheiden. Da Wasser einen Peak zwischen 80 °C und 120 °C verursacht, wird häufig zuerst ein Heizzyklus durchlaufen, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden Heizkurven unterhalb der Zersetzungstemperatur aufgenommen.

Bei DSC-Untersuchungen ist es relevant, den Einfluss der Heiz- und Kühlrate zu berücksichtigen (typische Temperaturraten sind 5 K/min - 20 K/min). Zum Beispiel ist die Glasübergangstemperatur abhängig von der Heiz- und Kühlrate.

Die Intensität von exo- oder endothermen Effekten kann durch eine Veränderung der Heizrate beeinflusst werden [135]. Die Peaks können durch größere Temperaturschritte intensiver aber auch breiter werden. Je niedriger die Heizrate ist, desto besser die Auflösung. Die Peaks erscheinen kleiner, aber mit geringem Abstand aufeinander folgende Peaks können erfolgreich getrennt werden.

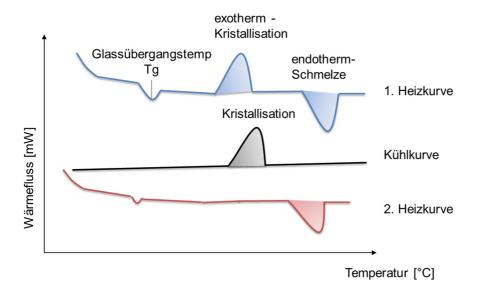


Abbildung 39 - Exemplarische DSC-Kurve.

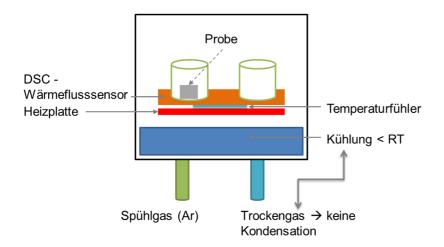


Abbildung 40 – typischer Aufbau eines DSC-Geräts mit Kühleinheit zur Bestimmung von niedrigen Glasübergangstemperaturen, wie sie bei ILs auftreten.

Das Messprinzip beruht auf der Messung des Wärmeflusses zweier identischer Probenhalter, wobei einer der beiden leer und der andere mit Probe gefüllt ist. Bei Umwandlungsreaktionen exo- oder endothermer Natur ändert sich der Wärmefluss des Probetiegels und der Unterschied wird als Signal aufgezeichnet.

Für DSC-Tiegel werden möglichst inerte Materialien mit guter Wärmeleitung (zumeist Aluminium, aber auch Platin oder Kupfer) eingesetzt.

## 4.3.4. Bildgebende Verfahren

#### 4.3.4.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt die Betrachtung von Strukturen, die mit gewöhnlichen Lichtmikroskopen nicht mehr charakterisiert werden können. Im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop (Auflösung bei ~1  $\mu$ m) kann die Auflösung bei leistungsfähigen Geräten bei einem Nanometer liegen.

Mit dem REM ist es möglich sowohl die Morphologie, Topologie wie auch die Zusammensetzung eines Materials zu untersuchen.

In Abbildung 41 wird der grundsätzliche Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops vorgestellt. Zur Untersuchung werden in einer Strahlenquelle Elektronen erzeugt, die anschließend fokussiert werden und auf das Probenmaterial treffen.

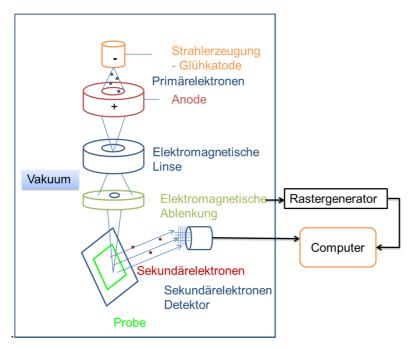


Abbildung 41 – Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [137].

Um die Morphologie im Querschnitt oder die Oberfläche zu untersuchen, werden mittels der Elektronen Sekundärelektronen (SE) aus dem Material geschlagen. Diese können von einem Detektor aufgefangen und in einen Bildpunkt umgerechnet werden. Als Information über den Hell-Dunkel-Kontrast dient die Anzahl der aufgefangenen SE. Um ein vollständiges Bild einer Probe zu erhalten, muss die gesamte Oberfläche abgerastert werden. Die Abrasterung wird durch die magnetische Ablenkung des Elektronenstrahls erzielt. Bei niedriger nichtdestruktiver Bestrahlung können nur die obersten Schichten für die Morphologie untersucht werden.

Ändert sich die Intensität der Strahlung, können auch weitere Parameter wie Struktur, Topographie (vgl. Backscattered electrons BSE³) oder Zusammensetzung, identifiziert werden.

Bei Auftreffen eines Elektrons auf ein kernnahes Elektron der Probe kann materialspezifische Röntgenstrahlung (EDX) emittiert werden, die eine Aussage über die elementare Zusammensetzung der Probe erlaubt. Für jede Klasse der emittierten Strahlung muss ein spezieller Detektor verwendet werden.

47

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Rückstreuelektronen (back scattered electrons BSE) werden durch Strahlung mittlerer Energie [148] erzeugt. Durch unterschiedliche Streuung der BSE ist es möglich Höhenunterschiede in der Probe darzustellen.

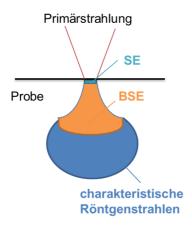


Abbildung 42 – Charakteristische Streuungsarten einer Probe bei Elektronenbeschuss [138].

## 4.3.5. Gastransportuntersuchungen

# 4.3.5.1. "Time-Lag"-Methode zur Diffusions- und Permeationsmessung

Die "Time-Lag"-Methode erlaubt die Untersuchung von Permeation und Diffusion von Gasen (vgl. Kapitel 4.2.4.2) in Membranen unter isothermen Bedingungen. Es können Flüssigkeiten und nicht-poröse Polymermembranen untersucht werden.

Bei der "Time-Lag"-Methode wird die Ausbildung eines Druckgradienten zwischen einem Gasvorlagebehälter und einer evakuierten Membran mit Aufnahmebehälter bis zur Ausbildung des Steady-State-Zustands aufgezeichnet. Dieser Druckgradient wird für die Bestimmung von Permeations- und Diffusionsverhalten eingesetzt.



Abbildung 43 – Schematisches Wirkprinzip "Time-Lag"-Methode [139].

Diese Methode wurde erstmals 1939 durch Richard Barrer unter Verwendung des zweiten Fickschen Gesetzes vorgestellt [140].

Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt die Diffusion bzw. den Fluss *J* in einer Membran als Verteilung der Konzentration *c* aufgelöst nach Ort (Änderung der *x-Koordinate*) und Zeit *t*:

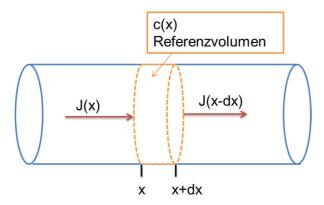


Abbildung 44 – Referenzgrafik für das zweite Ficksche Gesetz.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{1}{D} = 0 \tag{28}$$

Dieser Zusammenhang kann unter folgenden Bedingungen genutzt werden, um die Diffusion und die Permeation zu messen:

- Die Membran muss vor der Messung vollständig evakuiert sein.
- Der Feeddruck muss konstant sein.
- Zwischen Feed und Permeat muss ein Druckgefälle herrschen (häufig durch ein Vakuum erzielt).

Löst man das zweite Ficksche Gesetz auf, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\frac{Q_{t}}{lc_{i}} = \frac{Dt}{l^{2}} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi} \sum_{i} \frac{(-1)^{n}}{n^{2}} \exp\left(\frac{-Dn^{2}\pi^{2}t}{l^{2}}\right)$$
(29)

 $Q_t$  ist hierbei der Volumenfluss (auch  $\dot{V}$ ), I ist die Dicke der Membran,  $c_i$  ist die Konzentration auf der Feedseite, D die Diffusion, n ist eine ganzzahlige Variable und t ist die Zeit.

Nähert sich t → ∞, kann man den Ausdruck vereinfachen:

$$Q_{t} = \frac{Dc_{i}}{t} \cdot \left(t - \frac{l^{2}}{6D}\right) \tag{30}$$

Trägt man den Ausdruck  $Q_t/l \cdot c_i$  gegen die Zeit auf, so erhält man durch lineare Extrapolation folgenden Zusammenhang für die Diffusion D:

$$D = \frac{l^2}{\theta} \tag{31}$$

Der Parameter  $\theta$  ("Time-Lag"-Zeitverzögerung) kann aus dem Plot für  $Q_t / l \cdot c_i$  in Abhängigkeit von der Zeit t abgelesen werden. Darüber hinaus kann die Permeation, welche aus dem Gleichgewichts-Bereich der "Time-Lag"-Grafik extrahiert wird (Abbildung 45), ermittelt werden:

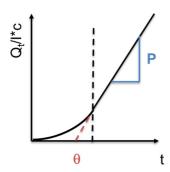


Abbildung 45 – Graphik zur Ermittlung "Time-Lag"-Wert für die Diffusion D und der Gaspermeation P aus der Steigung der Kurve.

Die Bestimmung von Diffusion D und Permeation P erlaubt die Ermittlung der Löslichkeit S über den Zusammenhang aus Gl. 13 [115].

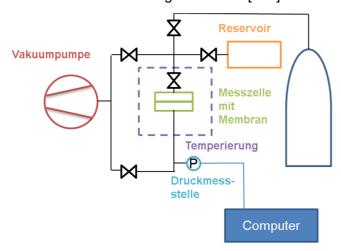


Abbildung 46 – Exemplarischer Aufbau eines "Time-Lag"-Permeationsmessgerätes.

Die vereinfachte Darstellung in Abbildung 46 zeigt, wie mittels einer Turbomolekularvakuumpumpe das gesamte System inklusive der Messzelle mit Membran evakuiert wird.

Der Messablauf erfolgt folgendermaßen: Zuerst wird das System vollständig evakuiert. Anschließend wird die Messzelle vom Rest des Aufbaus entkoppelt und aus der Gasquelle (z.B. Gasflasche mit CO<sub>2</sub>) eine definierte Gasmenge in das Reservoir gepumpt. Im nächsten Schritt wird dann das Gas abrupt auf die Membran aufgeschlagen. Auf der Unterseite der Membran wird dann zeitabhängig der Druck gemessen und die Daten werden aufgezeichnet, bis es zu keiner Änderung der Permeationstangente mehr kommt. Erst dann wird Theta bestimmt und die Messung ist abgeschlossen

Meist wird ein Probekörper mehrmals gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Zur Verringerung von Grenzflächeneffekten werden Proben von mehr als ~25  $\mu$ m Schichtdicke verwendet. Das System eignet sich nicht zur Beurteilung einer Dünnschichtkompositmembran.

Die Ermittlung der Permeation (Einheit: Barrer) erlaubt auch die Gasselektivitäten zu ermitteln und diese Daten auf dem Robeson-Plot wiederzugeben.

Der Robeson-Plot ist eine doppelt-logarithmische Darstellung der Permeationsdaten der gängigsten Polymermembranen gegenüber der relativen Selektivität hinsichtlich eines bestimmten Gaspaares (z.B. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Die Standardmesstemperatur ist 30 °C.

Es hat sich gezeigt, dass es eine Austauschbeziehung zwischen der Permeation eines Gases und der Trennselektivität gibt. Dieser mathematische Zusammenhang wurde durch Robeson erstmals 1991 vorgestellt und 2008 nochmals aktualisiert [141]. Die Grenze wird als "Robeson upper bound" bezeichnet. Datensätze, die diese Grenze überschreiten, sind von großem Interesse, da diese Membransysteme als besonders performant gelten. Eine ausführlichere Betrachtung zur Leistungsfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten im Kontext der "Robeson upper bound" ist in Kapitel 4.2.3.2 und 6.3.4 zu finden.

## 4.3.5.2. Permeanzmessung mittels Druckanstiegsanlage

In der Druckanstiegsanlage wird im Gegensatz zur "Time-Lag"-Anlage die Permeanz gemessen. Dabei wird die individuelle dicken- und temperaturabhängige Leistung der Membran bestimmt.

Die Probe wird in einem abgeschlossenen System mit fester Temperierung in einer Messzelle dicht eingespannt. Anschließend wird im System ein Feeddruck angelegt und die nichtverbundene Permeatseite evakuiert

Zu Beginn der Messung ist die Membran evakuiert. Öffnet man alle Ventile, reduziert sich der vorgegebene Feeddruck und der Permeatdruck erhöht sich durch das Bestreben, die Konzentrationsdifferenz zu überwinden. Sobald ein definierter Permeatdruck erzielt ist, wird das System wieder vom Feed entkoppelt und die Permeatseite evakuiert. Der Feeddruck in der Gasvorratskammer bleibt reduziert.

Der Prozess der Beladung mit Gas aus der Vorratskammer wird solange wiederholt, bis sich Feed und Permeatdruck annähern. Aus den erhaltenen Kurven kann man dann die Pemeanz  $L_n$  für jedes getestete Gas bei definierter Temperatur ermitteln [142]

$$L_{n} = 8,07 \cdot 10^{6} \frac{V_{P}}{A_{Membran}RTt} \ln \frac{p_{F} - p_{P}(t_{0})}{p_{F} - p_{P}(t)},$$
(32)

wobei  $V_P$  das Permeatvolumen ist,  $p_F$  und  $p_P$  sind Feed- und Permeatdruck,  $A_{Membran}$  ist die Membranfläche, R ist die universelle Gaskonstante, T ist die absolute Temperatur und t ist die Zeit.

# 4.3.5.3. Sorptionsmessung in der Magnetschwebewaage - Magnetic suspension balance (MSB)

Die Magnetschwebewaage (trivial "Sorptionswaage") ist eine ultrapräzise Waage, welche die Gewichtszunahme einer Probe durch die Sorption von Gasen und Flüssigkeiten detektieren kann. Darüber hinaus kann sie auch zur Bestimmung der Dichte genutzt werden.

Die Probe kann als vakuumstabiler Feststoff (Film oder Pulver) oder Flüssigkeit vorliegen.

Zur Bestimmung der Sorption wird die Probe evakuiert und ihr Gewicht im Vakuum festgelegt. Im Anschluss wird mit einem nicht-sorbierenden Gas (z.B. Stickstoff) eine Auftriebskurve (Buoyancy) aufgezeichnet. Diese Auftriebskurve erlaubt es, nach dem archimedischen Prinzip die Dichte bei einer gegebenen Temperatur zu bestimmen [143]. Nach der Bestimmung des Auftriebs wird die Gassorption mit dem Messgas (z.B. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) bestimmt.

Hierzu wird ein Druckinkrement aufgebracht und dann bis zur Equilibrierung des Systems gewartet. So wird der erste Messpunkt ermittelt. Im Folgenden werden diese Schritte zur

Aufnahme einer vollständigen Sorptionskurve wiederholt. Anschließend kann das Gas aus der Probe unter Vakuum wieder entfernt werden.

Um chemische Reaktionen auszuschließen, sollte beim abschließenden Desorbieren das Probengewicht wieder auf den Ausgangspunkt im Vakuum zurückkehren. Tritt dies ein, können Nebenreaktionen ausgeschlossen werden.

In Abbildung 47 ist die schrittweise Gewichtszunahme unter Druckerhöhung dargestellt. Legt man an den Anfang der Druckerhöhungskurve jeweils eine Tangente an, erlaubt dies Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten. Die Werte in den Gleichgewichtsstufen werden dann zu einer Sorptionsisotherme zusammengefasst (Abbildung 48).

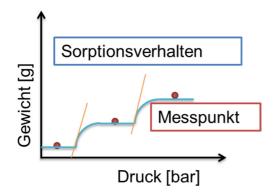


Abbildung 47 – Kurve mit druckabhängiger Gewichtszunahme als Basis für die Sorptionsmessung

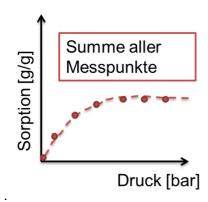


Abbildung 48 – Beispielhafte Sorptionsisotherme.

Abbildung 48 – Beispielhafte Sorptionsisotherme.

zeigt die CO<sub>2</sub>-Sorptionen einer ionischen Flüssigkeit relativ zum Druck und um den Auftrieb korrigiert. Eine detailliertere Betrachtung hinsichtlich verschiedener Sorptionsverläufe ist dem Kapitel Membrantechnik (vgl. 4.2.4.2.2) zu entnehmen.

Das Messprinzip der Magnetschwebewaage ist vergleichbar mit dem einer Federwaage. Statt der Auslenkung der Feder wird der Abstand von zwei Magneten zueinander aufgezeichnet. Als Waage dient ein Permanentmagnet, der von einem Elektromagneten in Position gehalten wird. Tritt durch eine Gewichtsveränderung eine räumliche Veränderung der Lage des Permanentmagneten ein, wird diese durch die Lagesensoren registriert. So können Rückschlüsse auf die Gewichtsveränderung getroffen werden.

Abbildung 49 stellt den schematischen Aufbau einer Magnetschwebewaage vor.

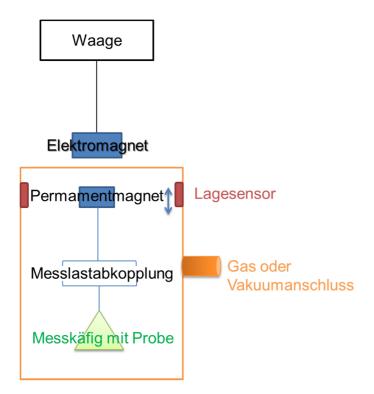


Abbildung 49 – Schematischer Aufbau einer Magnetschwebewaage [144].

Zumeist werden auf diese Weise vakuumstabile Feststoffe untersucht. Aber auch vakuumstabile Flüssigkeiten, wie ionische Flüssigkeiten es sind, können charakterisiert werden. Bei Flüssigkeiten muss eine ausreichend große Probenoberfläche gewährleistet werden. Daher wird eine Probeaufnahme mit mehreren Etagen eingesetzt.

Im folgenden Kapitel wird auf die Polymerisation ionischer Monomere zur Herstellung ionischer Polymerfilme eingegangen.

## 5. Polymerisation ionischer Flüssigkeiten

In den folgenden Abschnitten wird nach der Vorstellung der experimentell angewandten Methoden kurz die Herstellung von polymerisierbaren IL-Monomeren vorgestellt. Danach wird ein Überblick über die Ergebnisse der freien radikalischen Polymerisation gegeben und anschließend die polymeranaloge Umsetzung von 4-Methylstyrol zu einer plL beschrieben. Um Probleme bei der mechanischen Stabilität der Membranen zu lösen, wurde auch die Herstellung von Blends explorativ untersucht. Abschließend wird die Anwendbarkeit der im Rahmen der Arbeit hergestellten plLs für Gasseparationsmembranen bewertet.

#### 5.1. Materialien und Methoden

#### 5.1.1. Chemikalien

Tabelle 3 – Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	CAS
1-Chlorhexan	Sigma-Aldrich	544-10-5
1-Chlorpropan	Sigma-Aldrich	540-54-5
1-Methyl-3-(4- vinylbenzyl)imidazoliubis(trifluoromethan)sulfonimid – VBMIM Tf2N	Eigene Herstellung	n.a.
1-Methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazoliumchlorid – VBMIM Cl	Eigene Herstellung	748795-22-4
1-Methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazolium-dicyanoamid – VBMIM DCA	Eigene Herstellung	n.a.
1-Methylimidazol	Sigma-Aldrich	616-47-7
1-Vinylimidazol	Sigma-Aldrich	1072-63-5
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) – AIBN	Sigma-Aldrich	78-67-1
4,4-Azobis(4-cyanopentansäure) – ACVA	Sigma-Aldrich	2638-94-0
4-Methylstyrol	Sigma-Aldrich	622-97-9
4-Vinylbenzylchlorid – VBCI	Sigma-Aldrich	1592-20-7
Aceton	Sigma-Aldrich	67-64-1
Acetonitril	Sigma-Aldrich	75-05-8
Allylbromid	Sigma-Aldrich	106-95-6
Allylchlorid	Sigma-Aldrich	107-05-1
Benzoylperoxid – BPO	Sigma-Aldrich	94-36-0
Bis(trifluoromethan)sulfonimid Lithiumsalz	Sigma-Aldrich	90076-65-6
Chlorbenzol	Sigma-Aldrich	108-90-7
Chloroform	Sigma-Aldrich	67-66-3
Cyclohexan	Sigma-Aldrich	110-82-7
Lithiumtetrafluoroborat – LiBF <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	14283-07-9
Methanol – MeOH	Sigma-Aldrich	67-56-1
N,N-Dimethylformamid – DMF	Sigma-Aldrich	68-12-2
Natriumacetat – NaAc	Sigma-Aldrich	127-09-3
Natriumdicyanamid – Na DCA	Sigma-Aldrich	1934-75-4
N-Bromsuccinimid – NBS	Sigma-Aldrich	128-08-5
Poly(4-methylstyrol)	Sigma-Aldrich	24936-41-2
Poly(4-methylstyrol)	Scientific polymer	24936-41-2
Silbernitrat – AgNO₃	Sigma-Aldrich	7761-88-8
Tetrachlorkohlenstoff – TCC	Merck	56-23-5
Wasser deionisiert – H <sub>2</sub> O	HZG	7732-18-5

#### 5.1.2. Geräte

Tabelle 4 – Übersicht über die verwendeten Geräte.

Gerät	Gerätebezeichnung	Hersteller
Magnetschwebewaage	IsoSORP®	Rubotherm GmbH
Thermogravimetrisches Analysegerät (TGA)	TG 209 F	Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG
Dynamisches Differenzkalorimeter (DSC)	DSC 1 (Star System)	Mettler-Toledo GmbH
"Time-Lag" Gaspermeationsgerät	HZG	
Gelpermeationschromatographie (GPC)	PSS SDV Gelsäule mit VWR-Hitachi 2130 Pumpe und Waters 2410 Brechungsindexdetektor	PSS Polymers
Infrarotspektroskopie mit abgeschwächte Totalreflexion (ATR-IR)	Equinox 55	Bruker
Nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie (¹H-NMR)	Ascend 500 (NMR Magnet), AVANCE III HD	Bruker

#### 5.1.3. Methoden

#### 5.1.3.1. IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Equinox 55 FT-IR-Spektrometer mit ATR-Einheit. Die Transmissionsmessungen wurden im Spektralbereich von 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und durchschnittlich 64 Scans durchgeführt.

#### 5.1.3.2. NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden auf einem Ascend 500 (NMR Magnet), AVANCE III HD Spektrometer mit einem 90° Puls bei 298 K Probentemperatur aufgenommen.

#### 5.1.3.3. Gelpermeationschromatographie GPC

Die Molmasse wurde mittels GPC bei Raumtemperatur in Chloroform unter Verwendung einer 3 µm modifizierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk-(PSS SDV)-Gelsäule bei einer Flussrate von 1,0 ml/min (VWR-Hitachi 2130 Pumpe) durchgeführt. Als Detektor wurde ein Waters-2410-Brechungsindexdetektor (n =930 nm) mit einer Polystyrolkalibrationskurve eingesetzt.

## 5.1.3.4. Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) erfolgte mit einem TG 209 F Gerät der Firma Netzsch. Die Proben wurden in einem Aluminumoxidtiegel mit einer Heizrate von 5 K/min unter Argon-Atmosphäre im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C untersucht.

## 5.1.3.5. Sorptionseigenschaften der plLs für CO<sub>2</sub>

Die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Absorption der Poly(ionischen Flüssigkeiten) erfolgte mit Hilfe eines Pulverkörbchens in einer Magnetschwebewaage ISOSORP® der Firma Rubotherm.

Die Menge des sorbierten Gases wurde über das Volumen der Probe (abgeleitet von standardmäßigen Auftriebsmessungen bei  $28 \pm 0.8$  °C), der Massenzunahme auf Grund der Gassorption, dem molaren Volumen und der Molmasse des Gases berechnet.

Von jeder pIL-Probe wurden ~0,6 g eingewogen. Um flüchtige Verunreinigungen aus den pILs-Proben zu entfernen, wurden die Proben vor der Messung mittels einer Vakuumpumpe (p  $\leq \leq 10^{-6}$  mbar) für 2 Tage evakuiert. Stickstoff wurde als neutrales, d.h. nicht sorbierendes Gas), für die Auftriebsmessung verwendet. Die eigentlichen Sorptionsmessungen wurden bei 30 ±0,1 °C und bei CO<sub>2</sub>-Drücken von 0,01 bis 15 bar durchgeführt.

## 5.1.3.6. DSC-Untersuchung von Pebax® - Blends

Zur Herstellung der Blends wurde eine 4 Gew.-% Pebax® 1657 Mischung aus 70 Gew.-% Ethanol und 30 Gew.-% Wasser hergestellt. Anschließend wurde die Mischung bei ~90 °C gelöst und 6 Std. gerührt, bis die Lösung klar war [145]. Das Polymer pVBMIM Br wurde gewichtsequivalent zu Pebax® 1657 (Pebax®:pIL = 1:1) in Methanol gelöst. Die beiden Lösungen wurden danach zusammengeführt und nochmals für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung in eine Teflonschale® überführt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft, bis ein freistehender Polymerfilm entstand. Die Zusammensetzung des Blends war dann 50 Gew.-% pVBMIM Br - 50% Pebax® 1657. Der Film wurde bei 60 °C in einem Vakuumofen (p = ~0,1 mbar) 18 Stunden getrocknet und dann vermessen.

Analog dazu wurden auch ein Blend aus 60 Gew.-% pVBMIM Br - -40% Pebax<sup>®</sup> 1657 hergestellt.

Die Untersuchung erfolgte mit einem Differential Scanning Calorimeter DSC 1 von Mettler-Toledo unter Stickstoffatmosphäre. Die Proben wurden mit einer Masse zwischen 5 und 10 mg in einen Aluminium-Tiegel eingewogen. Die Messung erfolgte von -100 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und einer Kühlrate von 5 K/min.

## 5.1.3.7. Gastransportuntersuchung der Pebax®- Blends

Die Gastransportdaten wurden mit einer "konstantes Volumen / variabler Druck" [146] HZG-Anlage ermittelt. Die Anlage wird im Rahmen dieser Arbeit ausführlich in Abschnitt 6.2.3.6 und 4.3.5.1 diskutiert [147].

Um die Polymere zu untersuchen, wurden Einzelgasmessungen bei  $30^{\circ}$ C und einem Feeddruck von 400 mbar durchgeführt. Jedes Gas wurde innerhalb eines Messzyklus 5 mal gemessen. Die Reihenfolgen der Reingase war  $N_2$ ,  $CO_2$ , und nochmals  $N_2$ . Zu Referenzzwecken wurden auch  $O_2$ ,  $H_2$  und  $CH_4$  gemessen. Stickstoff wurde am Ende des Messzyklus nochmals gemessen, um etwaige Quellungsphänomene zu identifizieren. Jede Probe wurde vor der Gastransportuntersuchung mehrere Stunden (mind. 2 Std.) evakuiert, um flüchtige Verunreinigungen wie auch Wasser zu entfernen.

Für die Permeationsdaten wurde die Membrandicke der Stanzlinge mit Hilfe eines Wirbelstromdickenmessgeräts ISOSCOPE® FMP10 bestimmt. Hierfür wurde an 20 verschiedenen Punkten der Membran die Dicke ermittelt.

## 5.1.4. Synthesen

Alle Synthesen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, befinden sich im Appendix.

- Monomersynthese: siehe Appendix 10.1.1.1
- Anionaustausch: siehe Appendix 10.1.1.2
- IL-Polymerisation: siehe Appendix 10.1.1.3
- Polymeranaloge Modifikation: siehe Appendix 10.1.1.4

#### 5.2. Diskussion

## 5.2.1. Monomersynthese

## 5.2.1.1. Allylimidazolium Monomer

Allylmonomere sind ein guter Startpunkt für die Untersuchung von polymerisierbaren ILs. Sie sind kommerziell erhältlich, eignen sich jedoch durch die Resonanzstabilisierung der  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen im Allylrest nur in geringem Maße für die radikalische Polymerisation [148]. Auf Basis der eigenen Herstellung der Allylmonomere und die hierdurch ermöglichte Korrelation mit den Eigenschaften und spektroskopischen Daten der kommerziellen Monomere können bedeutende Erkenntnisse bezüglich der Synthese von pIL-Monomeren gewonnen werden. Andere pIL-Monomere sind nicht kommerziell erhältlich, meist sehr reaktiv und wenig stabil und müssen daher zeitnah synthetisiert werden.

Bei den Syntheseexperimenten zur Herstellung des Allylmonomers konnte festgestellt werden, dass die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion hat. Legt man das Allylhalogenid vor und tropft Methylimidazol zu, reduziert sich der Umsatz auf 60 % während sich mit der im Appendix 10.1.1.1.1. beschriebenen Methode Rohproduktausbeuten von 95 % erzielen lassen. Ausbeutenreduktion durch unterschiedliche Zugabereihenfolgen sind bereits bei der Quarternisierung von Polymeren beschrieben [149]. In diesem Fall werden die Ausbildung von polaren Domänen und der Einfluss des Lösemittels für eine Ausbeutenreduktion verantwortlich gemacht. Auch die sich verändernde Viskosität der Lösung während der Umsetzung spielt eine Rolle [150]. Eine detaillierte Betrachtung dieses Phänomens konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Chloroform wird häufig als Lösungsmittel für die Quarternisierung von ILs eingesetzt. Ob ein Lösungsmittel notwendig ist, hängt von der Viskosität des hergestellten IL-Monomers ab. Ist diese vergleichsweise niedrig, kann das Lösungsmittel wie beim der Reaktion von Allylbromid und Methylimidazol auch entfallen

Die Reinigung des entstandenen Monomers erfolgt durch Ausschütteln mit Wasser. Das Produkt wandert in die wässrige Phase und die unreagierten Eingangssubstanzen bleiben in der organischen Phase zurück. Alternativ erfolgt die Aufreinigung mittels Vakuumdestillation, da IL-Monomere über keinen Dampfdruck verfügt und die Verunreinigungen ab destilliert werden können. Neben der Extraktion Wasser, kann das Monomer auch in Methanol aufgenommen werden und dann mit Cyclohexan ausschütteln werden. Vorteilhaft ist hier, dass die Trennung zwischen Lösemittel und IL-Monomer bei deutlich niedriger Destillationstemperatur stattfinden kann. Nach der Aufreinigung sollte die langfristige Lagerung des Monomers bei max. 8 °C erfolgen.

Bei der Bewertung der Einsatzprodukte konnte der in der Literatur beschrieben Unterschied hinsichtlich des Einsatzes von Halogenalkanen mit Brom oder Chlor nicht beobachtet werden. [17]. Auch Jodid kann verwendet werden, gilt aber als reaktionsträge und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Abbildung 50 zeigt die verschiedenen Allylmonomere bei der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung.

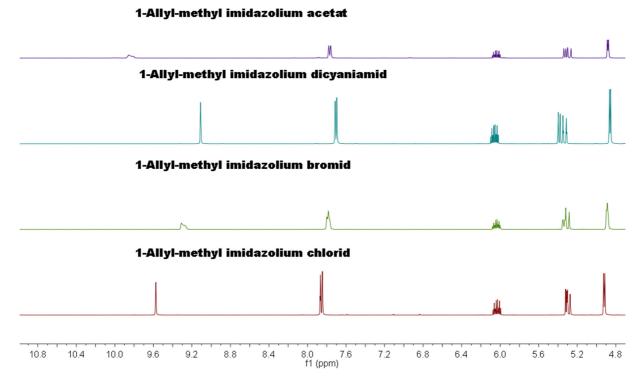


Abbildung 50 – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verschiedener ionischer Allylmonomere: 1-Allyl-methylimidazoliumacetat (lila), 1-Allyl-methylimidazoliumdicyanoamid (blau),

1-Allyl-methylimidazoliumbromid (grün) und 1-Allyl-methylimidazoliumchlorid (rot).

## 5.2.1.2. Vinylimidazolium Monomer

Nach der Synthese der Referenzmonomere wurde die Synthese vinylbasierender IL-Monomere untersucht. Hier wurde Vinylimidazol im Molverhältnis 1:1 sowohl mit Chlorpropan als auch mit Chlorhexan umgesetzt. Auf den Einsatz von Methylbromid oder Methylchlorid wurde wegen der Giftigkeit und Prozesskomplexität beim Einsatz eines gasförmigen Reaktanten verzichtet. Die im Vergleich längere Seitenkette von Chlorhexan wirkt sich viskositätserhöhend hinsichtlich des Endprodukts im Vergleich zu Allylmonomeren aus. Sonst haben sich kaum Unterschiede in der Synthese gezeigt. Details können dem Appendix entnommen werden.

Nach Abschluss der Reaktion ist das gebildete Vinylmonomer in der polaren Phase gelöst, während die unpolaren Bestandteile wiederum im Chloroform verbleiben. Die Reinigung kann erneut durch Extraktion oder Vakuumdestillation erfolgen. Allerdings ist das Vinylmonomer deutlich reaktiver im Vergleich zum Allylmonomer. Temperaturen von über 60 °C sollten vermieden werden. Daher kann die Extraktion mit Wasser problematisch werden. Um eine unerwünschte Präpolymerisation zu verhindern, muss das hergestellte Monomer bei -18 °C gelagert werden. Der Einsatz eines Inhibitors wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) wird in der Literatur zur Stabilisierung des Monomers diskutiert. Der Einsatz dieses Inhibitors

behinderte in eigenen Versuchen die Polymerisation trotz korrektem Verhältnis zwischen Initiator und Inhibitor. Ein Vorversuch ohne Initiator war bei geeigneten Einsatzparametern erfolgreich. Daher auf den Einsatz eines Inhibitors verzichtet Vinylimidazolbasierende Monomere sind zwar gut beschrieben aber hinsichtlich ihre Gastrenneigenschaften im Vergleich zum etwas weniger leistungsfähig (vgl. 4.1.4.). Daher wurde der Fokus dieser Arbeit auf 4-Vinylbenzylimidazolium Monomer gelegt. Diese sind im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 5.2.1.3. 4-Vinylbenzylimidazolium Monomer

Die Erkenntnisse aus den vorherigen Synthesen wurden übertragen und der Reaktivität der unterschiedlichen Monomere Rechnung getragen. Da Vinylbenzylchlorid (VBCI) bereits mit einem Inhibitor (0,05 Gew.-% 4-tert-Butylcatechol: 1 - 2 Gew.-% Initiator) geliefert wird, ist die Umsetzung bei 60 °C und langer Reaktionszeit z.B. über Nacht nicht problematisch. Eine Reaktion ohne Lösungsmittel stellte sich als nicht empfehlungswert heraus, da die Reaktanten nach ca. 4 Std. einen Feststoff bilden und die unreagierten Bestandteile nicht mehr interagieren können, was zu geringen Ausbeuten führt.

Neben Chloroform sind auch Dimethylformamid (DMF) oder Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN) geeignete Lösungsmittel für die Reaktion. Bei den letzten Beiden ist allerdings keine Phasenseparation mit Wasser zu beobachten, weshalb Chloroform zu bevorzugen ist.

Die Entfernung der letzten unreagierten Bestandteile über Vakuumdestillation ist schwierig, da das gebildete Monomer sehr zähflüssig ist und es zu Siedeverzügen kommt. Außerdem siedet VBCI erst bei 229 °C, die Verunreinigungen von VBCI teilweise erst bei 250 °C (Quelle: Eine Entfernung i. Vak. bei Temperaturen ABCR-Chemikalien). Polymerisationstemperatur ist beinahe ausgeschlossen. Analog der Aufarbeitung der Bromierung (vgl. 10.1.1.4.2) wurde eine Trennung über eine Säulenchromatographie bewertet. Es konnten zwar die Verunreinigungen abgetrennt werden, das Monomer konnte von der Phase nicht stationären aber rückgewonnen werden. Daher wurden auch Polymerisationsexperimente ohne vorherige Reinigungsschritte durchgeführt. Es konnte gezeigt werden dass eine Polymerisation auch ohne Vorreinigung möglich ist. Die Ausbeute wird dadurch zwar reduziert, die Verluste sind aber kleiner als beim Einsatz der beschriebenen Reinigungsschritte und das Risiko der Präpolyimerisation ist ebenfalls verringert.

#### 5.2.2. Anionenaustausch

Beim Austausch des Gegenions ist darauf zu achten, dass manche Gegenionen wie zum Beispiel Tf2N, TCB oder BF4 hydrophob sind, während Acetat und DCA hydrophil sind. Daher kommt es nur bei den hydrophoben Gegenionen zur Phasenseparation zwischen Wasser und der ionischen Flüssigkeit. Erfolgt keine Phasenseparation, ist Wasser als Lösungsmittel wegen der hohen Siedetemperatur und der Ausbildung von Wasserstoffbrücken schwer zu entfernen. Um dieses Problem zu umgehen, kann Methanol anstelle von Wasser als Lösungsmittel gewählt werden. Methanol ist vorteilhaft, da es über einen niedrigeren Siedepunkt verfügt und somit leichter zu entfernen ist. Nach Absaugung der Silbersalze und Entfernung des Methanols liegt die reine IL vor.

Beim Austausch des Halogens zur funktionellen IL kann ein Farbumschlag von gelb nach transparent im Falle von Tf2N oder aber von gelb auf braun im Fall von DCA festgestellt werden. Ein vergleichbares Verhalten konnte auch bei den polymerisierbaren Monomeren beobachtet werden. Auf Basis der IR-Spektroskopie konnte der Erfolg der Reaktion abschließend nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 117).

Durch den Austausch des Gegenions wird auch die Viskosität des pIL-Monomers stark beeinflusst. Tf2N und Cyano-Gegenionen sind viskositätserniedrigend, während sowohl das Acetat als auch die Halogen-Monomere sehr dickflüssig sind. Auch hier wurden für den Nachweis des Erfolges der Reaktion IR-Spektren aufgenommen. Die Viskositätserhöhung durch den Einfluss des Anions ist ausführlich in Abschnitt 4.1.2 bzw. 6.2.3.6 diskutiert.

Eine qualitative Einschätzung des Erfolgs des Austauschs kann nur mittels IR-Spektroskopie erfolgen (Ausnahme Acetat), da die meisten Gegenionen nicht mit der NMR-Spektroskopie (¹H sowie ¹³C) nachweisbar sind (Abbildung 51). Versuche, ¹⁵N oder ³⁵Br per NMR zu untersuchen, waren nicht erfolgreich, da das Rauschen-zu-Signal-Verhältnis zu groß war. Auch die ¹9F-NMR trotz internem Standard NaF konnte nicht für fluorierte Gegenionen eingesetzt werden, da keine Referenzpeaks vor und nach der Umsetzung in der ionischen Flüssigkeit zur Verfügung standen. Die ladungsinduzierte Verschiebung der ¹H-NMR-Spektren war nicht ausreichend spezifisch, um die Effizienz der IL-Umsetzung zu bewerten.

Daher wurde über Titration mit AgNO<sub>3</sub> wurde die Vollständigkeit des Salzaustauschs überprüft. Die Umsetzung erfolgte immer solange, bis kein weiterer Niederschlag in der Titration nachzuweisen war, also kein freies Halogenid mehr vorlag.

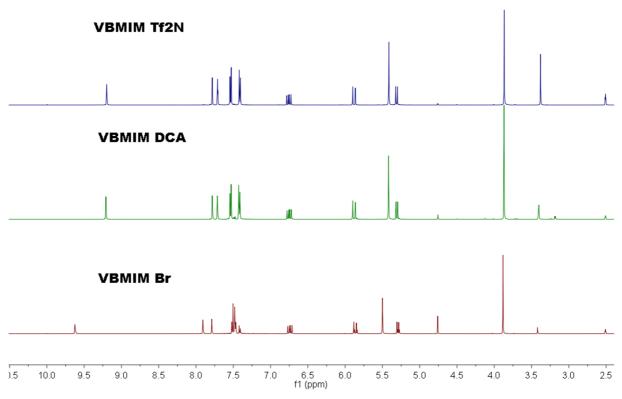


Abbildung 51 – Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von VBMIM Tf2N (blau), VBMIM DCA (grün) und VBMIM Br (rot). Es gibt keine gegenionspezifischen Signale, solche sind nur im IR nachzuweisen.

#### 5.2.3. Freie radikalische Polymerisation von ionischen Monomeren

Die freie radikalische Polymerisation von plLs wird in der Literatur umfänglich diskutiert [44, 151-153]. Daneben werden auch kontrollierte radikalische plLs-Polymerisationsmechanismen wie ATRP oder RAFT erwähnt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Fokus auf die freie radikalische Polymerisation gelegt werden. Sie gilt als robuste Methode, die ein hohes Scale-up-Potential verspricht, und mit der die benötigte Menge an Polymer für die Membranherstellung erzeugt werden kann. Weiterhin ist für die Anwendung als Membran eine

enge Molekulargewichtsverteilung nicht erforderlich, wie es mit dieser Methode schwer zu realisieren ist.

Obwohl die Methode robust ist, sollte auf den Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Begasen mit Stickstoff oder Argon erzielt werden. Sauerstoff bildet Radikale, welche reaktionsträge sind und als Hemmstoff agieren (O₂+ I•→ I-O-O• I). Wasserfreiheit ist hingegen keine Grundvoraussetzung.

Verschiedene Lösungsmittel werden im Zusammenhang mit der freien radikalischen Polymerisation von plLs diskutiert, wobei sich die Auswahl des Lösungsmittels stark an der Löslichkeit der Monomere orientiert. Die Löslichkeit wird durch das Gegenion beeinflusst. Die meisten ILs lösen sich in organischen Lösemitteln. Stark fluorierte Gegenionen (z.B. Tf2N, BF4, ...) lösen sich aber nicht mehr in Wasser, dafür in einem deutlich unpolaren Lösemittel wie Toluol. Aliphatische Lösemittel können in keinem Fall ILs lösen. Die polymerisierbare funktionelle Gruppe (Vinyl, Acryl oder Vinylbenzyl) spielt für die Auswahl des Lösungsmittels eine untergeordnete Rolle.

Für die Polymerisationsexperimente wurde VBMIM benutzt. VBMIM beansprucht durch die sterisch anspruchsvolle Struktur des Styrols ein größeres freies Volumen als Acrylate, welches zu einer besseren Gaspermeation in Bezug zu CO<sub>2</sub> führen sollte. VBMIM ist allerdings schwerer zu polymerisieren als vergleichbare Acrylate [154]. Für eine gute Filmbildung sind erfahrungsgemäß relativ hohe Molmassen notwendig, was erhebliche Ansprüche an die Polymerisation stellt.

### 5.2.3.1. Polymerisation in organischen Lösungsmitteln

Im Folgenden sollen zunächst wichtige Einflussfaktoren für die Polymerisation erläutert werden. In Tabelle 5 wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die freie radikalische Polymerisation am Beispiel von Styrol vorgestellt. Die Daten geben einen Hinweis auf das Polymerisationsverhalten von VBMIM, da es sich um ein Derivat von Styrol handelt.

Tabelle 5 – Übertragungskonstanten von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln [155].

Lösungsmittel	Übertragungskonstante @ 60 °C - C <sub>T</sub> , 10⁴⁺
Acetonitril	0,44
Chloroform	0,41
DMF	4
Methanol	0,3-0,7
Wasser	0,006-0,31

<sup>\*</sup> Lösemittel werden als Überträger (Transferagentien) bezeichnet, daher der Index T

Die Übertragungskonstante C<sub>T</sub> ergibt sich aus dem Verhältnis von Transferrate der aktivierten Zentren des Monomers zu Propagationsrate der Polymerisation. Eine hohe Übertragungskonstante (> 1) wirkt sich negativ auf die Molekulargewichte der Polymerisation aus. Es gibt auch Lösungsmittel wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff welche über eine so hohe Übertragungskonstante verfügen, dass sie nur zur Steuerung von schlecht regelbaren Polymerisationen eingesetzt werden. Somit spielt neben der Löslichkeit auch die Übertragungskonstante eine wichtige Rolle bei der Auswahl des Lösemittels.

Die hauptsächlich genutzten Initiatoren aus Tabelle 6 sind in geringen Konzentrationen gut geeignet, um die gewünschte Polymerisation zu erzielen, wie an der Übertragungskonstante zu sehen ist.

Tabelle 6 – Übertragungskonstanten von Styrol beim Einsatz verschiedener Initiatoren [156].

Initiator	Übertragungs- konstante	Halbwertszeit 10 Std,	H₂O löslich	MeOH löslich	CHCl₃ löslich	DMF löslich
	Styrol @ 60 °C - C <sub>l*</sub>	Temperatur / Lösungsmittel				
AIBN	0,09-0,14	64 °C / Chlorbenzol	-	+	+	+
BPO	0,101	70 °C / Benzol	-	~	+	+
ACVA	n.a.	69 °C / Wasser	+	+	-	+

<sup>\*</sup> Initiatorübertragungskonstante, daher Index I

Je nachdem, in welchem Lösungsmittel man arbeitet, muss der Initiator variiert werden. Obwohl DMF sich für viele Initiatoren und pIL-Monomer als Lösungsmittel eignet, verfügt es über eine schlechtere (d.h. zu große) Übertragungskonstante (siehe Tabelle 5). Dies wurde in späteren Polymerisation berücksichtigt.

Für die Polymerisation wurde das Monomer VBMIM DCA ausgewählt. Die Literatur [68] und eigene Screeningversuche (vgl. Kapitel 6.2.2) mit ionischen Flüssigkeiten zeigen, dass das Gegenion DCA über eine sehr hohe CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität verfügt und daher für den Einsatz in Membranen sehr interessant ist. Ein Großteil der literaturbekannten Untersuchungen hinsichtlich der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Separation fokussiert sich auf ionische Polymere mit Tf2N als Gegenion [157-159]. Das weniger diskutierte Ion DCA stellt somit einen neuen interessanten Ansatz für weitere Untersuchungen dar.

Tabelle 7 – Übersicht der Polymerisationen mit VBMIM DCA. Aufgeführt sind die verwendeten Reaktionsbedingungen, sowie die verwendeten Konzentrationen der Reaktanten.

Monomer	Initiator	Initiator- Konzentration	Lösungsmittel	Monomer- konzentration	Reaktions- temperatur
		Gew% bez. Monomer		Gew% bez. Lösung	
VBMIM- DCA	AIBN	2	MeOH	20	60 °C
VBMIM- DCA	AIBN	2	MeCN	20	60 °C
VBMIM- DCA	BPO	1	MeCN	10	70 °C
VBMIM- DCA	AIBN	1	MeCN	10	60 °C
VBMIM- DCA	AIBN	1	DMF	10	RT/60 °C

Alle Polymerisationsversuche mit Monomeren mit DCA-Gegenionen, dargestellt in Tabelle 7, waren nicht erfolgreich. Es hat sich entweder kein Polymer bei der Fällung in kaltem Aceton oder aber ein vollständig unlösliches Gel gebildet, welches sich eventuell durch die Bildung

eines Ionenclusters erklären lässt. Anhand eines Festkörper-NMR-Spektrums des unlöslichen Rückstandes konnte kein Rückschluss auf die gebildete Verbindung gezogen werden.

In der Folge wurden, um den Einfluss des Gegenions zu untersuchen, Tf2N und BF4 als Gegenionen untersucht. In Tabelle 8 sind die Rahmenparameter der Polymerisation vorgestellt.

Tabelle 8 – Übersicht der Polymerisationen mit hydrophoben plL-Monomeren.

Monomer	Initiator	Initiator- Konzentration	Lösungsmittel	Monomer- konzentration	Reaktions- temperatur
		Gew% bez. Monomer		Gew% bez. Lösung	
VBMIM- BF4	AIBN	2	DMF	80	60 °C
VBMIM- Tf2N	AIBN	2	DMF	80	60 °C
VBMIM- Tf2N	ВРО	2	DMF	90	70 °C

Bei der Polymerisation von VBMIM BF4 konnte ein Polymer hergestellt werden, welches aber nicht filmbildend und daher nicht für Gaspermeationsversuche geeignet war. Im NMR-Spektrum, gezeigt im Appendix, Abbildung 125, ist eine Peakverbreiterung im Bereich der aromatischen Verbindungen, die typisch für Polymerisate ist, zu beobachten. BF4 ist aufgrund der geringen CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität der entsprechenden plLs als Gegenion weniger interessant als Tf2N oder DCA und wurde verwendet, um einen Vergleich mit Literaturdaten herzustellen.

Abbildung 52 – Strukturformel des Polymers pVBMIM BF4.

Versuche mit VBMIM Tf2N führten ebenfalls zu keinem festen Polymer sondern zu einem Gel, welches aber wieder löslich war. In der NMR-Untersuchung konnte eine Peak-Verbreiterung nachgewiesen werden, was einen Teilerfolg darstellt (Appendix Abbildung 126). Das Material war nicht filmbildend, was auf eine zu niedrige Molmasse zurückzuführen sein könnte. Eine Verfahrensänderung hinsichtlich des Einsatzes von Frost-Tau-Zyklen zur Entgasung oder der Einsatz einer druckstabilen Kapsel, um Sauerstoffkontamination während der Reaktion zu reduzieren, haben zu keiner Verbesserung des Ergebnisses geführt. In der Literatur wird erwähnt, dass besonders VBMIM Tf2N schwer zu hohen Molmassen zu polymerisieren ist [160]. Ein Grund hierfür könnte die Größe des Gegenions sein, das die Reaktion hemmt.

Die Molmasse der gebildeten Polymere war in allen Fällen wahrscheinlich als relativ gering einzuschätzen. Das Polymer hat sich trotz anfänglicher Ausbildung eines Niederschlags

während des Lösemittelaustauschs teilweise wieder gelöst. Dies hat zu sehr geringer oder keiner Ausbeute geführt. Der nur teilweise erscheinende Niederschlag konnte nicht abgenutscht werden, weil sich das Polymer wieder rückgelöst hatte und nicht mehr von den anderen Reaktionsprodukten abgetrennt werden konnte.

Abbildung 53 – Strukturformel des Polymers pVBMIM Tf2N.

Da die direkte Polymerisation von pIL-Monomeren nach Anionaustausch nur in geringem Umfang erfolgreich war, wurde die Polymerisation des Ausgangsprodukt der Quarternisierung VBMIM CI untersucht.

Tabelle 9 – Überblick der Polymerisationsbedingungen von VBMIM CI.

Monomer	Initiator	Konzentration Gew% bez. Monomer	Lösungsmittel	Monomer- konzentration Gew% bez. Lösung	Reaktions- temperatur
VBMIM- Cl	AIBN	2	Chloroform	80	60 °C

Bei der Polymerisation konnte ein farbloses Polymer (Abbildung 54) hergestellt werden, welches aber nicht filmbildend war. Die Ausbeute an Polymer war jedoch deutlich höher (20 %) und die Fällung weitgehend problemlos. VBMIM CI ist daher als Startpunkt für weitere Polymerisationsversuche vielversprechend. Um ein filmbildendes Polymer zu erreichen, wurde beschlossen, auf eine wasserbasierte Polymerisation umzusteigen.

Abbildung 54 – Struktur des Polymers pVBMIM Cl.

Im <sup>1</sup>H-NMR (Appendix Abbildung 127) sind im Bereich des Aromaten (vgl. Nr. 1, 2, 4, 5) im Vergleich zum Monomer eine Peakverbreiterung zu beobachten, die auf eine Polymerisation hindeutet.

Generell ist die Bestimmung der Molmasse von plLs anspruchsvoll [161]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Überlegungen angestellt, die aber abschließend keine belastbaren Ergebnisse gezeigt haben.

Die Bestimmung der Molmasse konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, da explorative Light-scattering-Versuche nicht erfolgreich waren. Darüber hinaus stand keine geeignete GPC-Säule zur Verfügung. Die Möglichkeit in die GPC-Lösung passende Salze, z.B. NaCl beim der Bewertung von pVBMIM Cl einzubringen und so eine vollständige Anhaftung auf dem Säulenmaterial zu unterbinden, wurden nach internen Diskussionen als zu risikoreich hinsichtlich einer Beschädigung der Säule verworfen. Die Untersuchung der Änderung der Viskosität verschiedener Polymerlösungen war ebenfalls nicht erfolgreich, da die Tendenz zur Wasserbrückenbildung mit polaren Lösemitteln die Ergebnisse verfälschte (vgl. Kapitel 7). Als einziger Parameter wurde im Rahmen dieser Arbeit die Filmbildungseigenschaft identifiziert.

Für die mangelnden Filmbildungseigenschaften der bisher hergestellten Polymere könnte es folgende Erklärungsmodelle geben:

 Die Reaktionslösung war zu stark verdünnt, da Methylstyrol besonders gut im Bulk oder bei sehr niedrigen Lösungsmittelgehalten polymerisiert [162]. Eine gewisse Menge an Lösungsmittel ist im Fall von plLs aber notwendig, da aufgrund der hohen Viskosität des Monomers sonst keine gleichmäßige Verteilung gewährleistet werden kann.

- Die Initiatorkonzentration spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, da es bei zu hoher Konzentration zu Retardierungseffekten kommen kann, beziehungsweise der Steady-State-Punkt der Polymerisation überschritten wird. Eine Konzentration von einem Gewichtsprozent und darunter resultiert bei der Methylstyrolpolymerisation aus hohen Molmassen, welche positiv für die Filmbildung sind.
- DMF ist, obwohl in der Literatur diskutiert [48, 163], nicht vollumfänglich als Lösungsmittel geeignet, da die Kettenübertragungskonstante tendenziell zu hoch ist.
- Ein sterisch anspruchsvolles Anion wie z.B. DCA oder Tf2N ist bei der Polymerisation hinderlich. Ein kleines Gegenion wie Chlorid führt zu den besten Polymerisationsergebnissen.
- Auf Grund der polaren Natur der plLs scheint Wasser eine gute Wahl als Lösungsmittel zur Durchführung der Polymerisation zu sein.

All diese Überlegungen sind in die Planung einer neuen Polymerisationsmethode, die im folgenden Abschnitt diskutiert wird, eingeflossen.

## 5.2.3.2. Polymerisation in Wasser

Als Konsequenz aus den bisherigen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen, wird die Polymerisationsmethode geändert. Als Lösungsmittel ist Wasser in den Fokus gerückt, da es über exzellente Lösungseigenschaften für VBMIM CI verfügt und bereits als Lösungsmittel für die Extraktion des Monomers nach der Quarternisierung dient. Beim Einsatz von Wasser kann also auf weitere Reinigungsschritte verzichtet werden und das Risiko für eine Präpolymerisation ist reduziert.

Wird Wasser benutzt, muss der Initiator gewechselt werden. Bei den Azoinitiatoren kommt z.B. 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (ACVA) in Frage, welches hinsichtlich Zerfallstemperatur und Halbwertszeit mit AIBN und BPO vergleichbar ist (vgl. Tabelle 6).

Um den Einfluss von Sauerstoff während der Polymerisation zu minimieren, wurden drei Frost-Tau-Zyklen implementiert. Der Feststoffgehalt der Polymerisation wurde von 20 Gew.-% auf 60 Gew.-% erhöht und der Initiator bei 1 Gew.-% festgelegt. Diese Parameter wurden auf Basis der Ergebnisse der Bulkpolymerisation von 4-Methylstyrol (vgl. 5.2.4 und 10.1.1.4.1.1) und Literaturstudium gewählt. Der vom Hersteller beigefügte Inhibitor (0,05 Gew.-%) im VBCI konnte nicht durch eine Säule entfernt werden, da es in der Säule zu einer Präpolymerisation führte. Daher liegt die effektive Initiatormenge bei 0,95 Gew.-%.

Da die Monomerkonzentration nun erstmals so hoch angelegt wurde, konnten Viskositätsänderungen während der Polymerisation beobachtet werden, so dass die Reaktion nach 8 Stunden als beendet betrachtet werden konnte. Die Polymerisation war erfolgreich und von den eingesetzten 4 Gramm Monomer konnten beinahe 3 Gramm des Polymers pVBMIM CI gewonnen werden. Die Ausbeute betrug ~73 % bezogen auf den Einsatz von VBMIM CI. Das <sup>1</sup>H-NMR ist identisch mit dem in Abbildung 54 gezeigten Spektrum.

Da Chlorid ein wenig interessantes Gegenion für die  $CO_2/N_2$  Separation darstellt, wurde das Gegenion gegen Tf2N und TCB analog der Vorgehensweise zum Austausch des Gegenions am Monomer ausgetauscht. Die Rohproduktausbeute lag bei 95 %.

Von allen drei Polymeren (pVBMIM Tf2N, pVBMIM TCB und pVBMIM CI) wurden aus einer Lösung durch langsames Abdampfen des Lösemittels dicke Filme hergestellt (Abbildung 55), um Gaspermeationsmessungen durchzuführen.

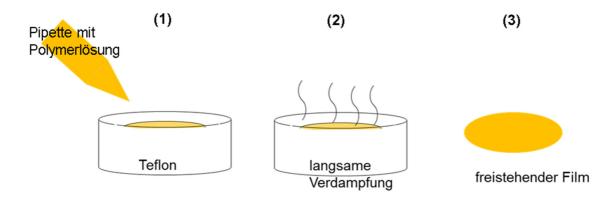


Abbildung 55 – Vorgehen zur Herstellung von dicken Filmen (bis zu 50 µm) für die Messung von Permeation und Diffusion in diesen Polymeren. (1) blasenfreie Dosierung der Polymerlösung nach Gazefilterung, (2) langsames Abdampfen über mehrere Tage, (3) freistehender Film

Die erhaltenen Filme zeigten keine ausreichende mechanische Stabilität im "Time-Lag"-Apparat. Während der Vakuumtrocknung wurde im Film eingeschlossenes Restwasser entfernt und die Filme zerbrachen. Es liegt die Vermutung nahe, dass eine höhere Molmasse zu besseren mechanischen Ergebnissen führen kann [164]. Grund hierfür ist die höhere Wahrscheinlichkeit für Verschlaufungen (engl. entanglements) der langen Polymerketten.

Daher wurde die polymeranaloge Modifikation an Poly(4-methylstyrol) mit hoher Molmasse als mögliche Lösung untersucht (vgl. Kapitel 5.2.4).

## 5.2.4. Polymeranaloge Modifikation von Poly(-4methylstyrol)

Um den mechanischen Stabilitätsproblemen aus der Polymerisation von pIL-Monomeren zu begegnen, wurden Polymere mit hoher Molmasse synthetisiert, bromiert, mit Imidazol quarternisiert und so filmbildende pILs hergestellt (vgl. 5.2.4 und 10.1.1.4).

#### 5.2.4.1. Bromierung

Bei Recherchen zur Bromierung findet man häufig die weitgehend unselektive Bromierung mit elementarem Brom. Um eine selektivere Bromierung an der Methylgruppe des 4-Methylstyrols durchzuführen, wird *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Verwendung eines radikalischen Initiators eingesetzt [165].

Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist darauf zu achten, dass nur Lösungsmittel gewählt werden, die nicht bromierbar sind. In der Literatur wird der Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff (TCC) diskutiert. Dieses Lösungsmittel hat gute Lösungseigenschaften, wird nicht bromiert und der Siedepunkt von 78 °C passt gut zur Aktivierungstemperatur von AIBN und BPO (50-70 °C).

In einem Initialversuch mit TCC konnte durch die Auswertung der NMR-Spektren ein sehr guter Bromierungsgrad (> 90 %) nachgewiesen werden. Da TCC aber stark kanzerogen und die Verwendung in der EU faktisch verboten ist [166], ist der später angestrebte Einsatz im großtechnischen Maßstab nicht möglich und von dieser Vorgehensweise wurde Abstand genommen. Chloroform und Dichlormethan sind als Lösungsmittel ungeeignet, da sie über einen zu niedrigen Siedepunkt für die radikalische Initiation verfügen (max. 61 °C). Dichlorethan kam auf Grund seiner Kanzerogenität ebenfalls nicht in Frage. Daher wurde Chlorbenzol aufgrund des geeigneten Siedepunkts (132 °C), der relativen Ungefährlichkeit und der Empfehlungen aus der Literatur [167] eingesetzt.

Die Reaktion konnte mit leicht reduziertem Bromierungsgrad (~85 %) erfolgreich durchgeführt werden. Sowohl BPO als auch AIBN können in gleicher Weise erfolgreich als Initiator eingesetzt werden. Für die Reaktion wurde nach den Vorversuchen aber BPO eingesetzt, da es weniger empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen ist.

NBS wurde entsprechend der Untersuchungen von Katzfuss [167] mit einem vierfachem Überschuss eingesetzt. Ein höherer Überschuss hinsichtlich der Rührbarkeit wurde als nicht zielführend erachtet, da sich NBS kaum in Chlorbenzol löst. Die Bromierung wurde immer über Nacht durchgeführt [168].

Die Bromierung wurde für alle selbstsynthetisierten Poly(4-methylstyrol)e erfolgreich durchgeführt. Der Erfolg wurde mittels NMR-Spektren untersucht (Abbildung 58). Für die Quarternisierung wurde nur das Polymer mit der höchsten Molmasse (JG 011, vgl. Tabelle 44) eingesetzt. Vorversuche zur Bromierung mit kommerziellen Polymeren (Aldrich und Scientific Polymer) mit niedriger Molmasse haben bereits mechanische Defizite nach der Bromierung angezeigt, da die Herstellung freistehender Filme nicht möglich war.

### 5.2.4.2. Quarternisierung mit Methylimidazol

Die Reinigung der bromierten Polymere wurde über Säulenchromatographie durchgeführt und das Produkt für die Quarternisierung eingesetzt. Die Quartenerisierung selbst wurde immer mit Methylimidazol in Chloroform durchgeführt. Chloroform eignet sich als Lösungsmittel sehr gut, da das quarternisierte Polymer nicht mehr darin löslich ist, ausfällt und abgesaugt werden kann.

Bei der Interpretation der NMR-Spektren ist die Verschiebung des Signals der Methylgruppe am Styrol gut zu beobachten (Abbildung 56).

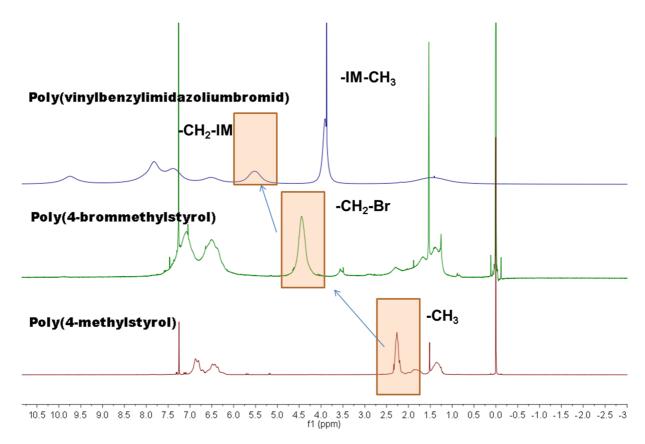


Abbildung 56 – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von pVBMIM Br, dem bromierten Methylstyrol und dem ursprünglichen Methylstyrol. Veränderung des NMR-Signals nach Bromierung (grün) und Quarternisierung (blau) und Verschiebung der Methylgruppe am Benzolrings (rot).

Jeder Modifikationschritt am Polymer veränderte das Löslichkeitsverhalten. Die chemische Veränderung verursachte auch eine mechanische Veränderung. Um ein tieferes Verständnis für die modifizierten Polymere zu entwickeln wurde zuerst eine thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt (TGA). Ziel war es etwaige flüchtige Verunreinigungen zu identifizieren (Abbildung 57) und Grenzen der thermischen Belastbarkeit zu ermitteln.

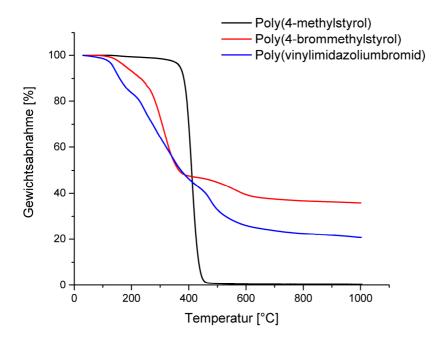


Abbildung 57 – TGA-Kurven der modifizierten Poly(Vinylbenzylimidazoliumbromid) und Poly(4-brommethylstyrol) und des unmodifizierten Poly(4-methylstyrol) im Bereich von RT-1000 °C.

Abbildung 57 zeigt, dass das bromierte und das quarternisierte Polymer mehr Wasser gegenüber dem unmodifizierten Polymer enthalten, was an dem Abfall bei 120 °C zu erkennen ist und zu der Veränderung der Löslichkeit passt.

Die thermische Zersetzung des unmodifizierten Polymers setzt bei 450 °C ein, während die modifizierten Polymere schon bei 220 - 350 °C Gewichtsverluste zeigen. Ein Teil des Gewichtsverlustes kann auf Reaktionsnebenprodukte zurückgeführt werden. Das Lösungsmittel und auch Imidazol sind trotz Trocknung (72 Std., Vakuumtrockenschrank p < 0,01 bar bei 60 °C) nachweisbar. Auch längere Trocknungszyklen konnten diese Gewichtsverluste im Bereich zwischen 200 °C und 400 °C Grad (Abbildung 57) nicht reduzieren. Zusätzliche Extraktionszyklen, Vakuumdestillation oder Fällung in einer mit NaCl gesättigten wässrigen Lösung haben keine signifikanten Verbesserungen hinsichtlich der Entfernung der Verunreinigung bzw. des sorbierten Wassers ergeben. Daher wurde in weiterer Folge auf diese die Ausbeute reduzierenden Reinigungsschritte verzichtet.

Dennoch ist der Weg über die Bromierung mit anschließender Quarternisierung grundsätzlich als geglückt zu bewerten da das Endprodukt von der "upper route" (radikalische Polymerisation mit geladenen Monomeren) und "lower route" (polymeranaloger Modifikation), NMR-ident sind, wie Abbildung 58 zeigt.

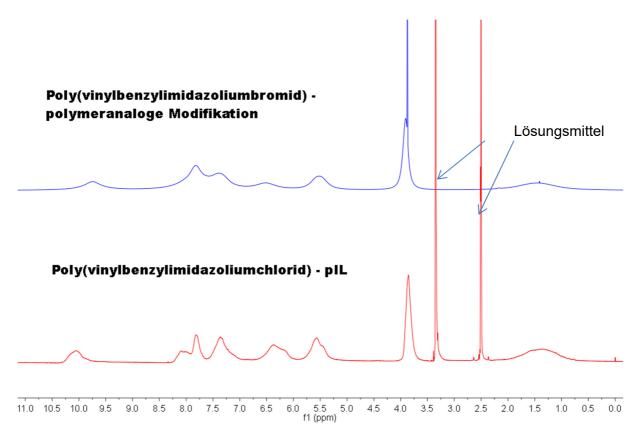


Abbildung 58 – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Vergleiches der polymeranalogen Modifikation (blau) mit dem Ergebnis der radikalischen Polymerisation von IL-Monomeren (rot) [Peaks 3,5 und 2,5, nicht entfernbare Lösungsmittelverunreinigung].]

Da die Molmasse eines Polymers eine wichtige Größe für die Filmbildungseigenschaften darstellt, sollte eine höhere Molmasse zu stabileren freistehenden Filmen führen. Diese verbesserte mechanische Stabilität wurde bei den bromierten Polymeren und den daraus folgenden plLs beobachtet. Im Vergleich zur direkten Polymerisation brachen diese Filme deutlich später im Messprozedere. Eine Molmassenuntersuchung mittels GPC für die finalen plLs stand wie bereits diskutiert nicht zur Verfügung.

Eine mögliche Erklärung für die Instabilität ist die Reduktion der Molmasse durch den Bromierungsschritt oder die Quarternisierung [169]. Interne Versuche im Rahmen eines anderen Projekts haben gezeigt, dass bei ungünstiger Auswahl der Parameter während der Bromierung, die Molmasse um bis zu 60% reduziert wird. Für weitere Untersuchungen sollte die Molmasse unbedingt nach dem Bromierungsschritt bewertetet werden und gegebenenfalls das Prozedere angepasst werden.

Neben der potentiellen Molmassenreduktion ist das Entfernen des im Film eingeschlossenen Restwassers während der Vakuumtrocknung unter Umständen für die mechanische Stabilität problematisch. Da Wasser als Weichmacher in polaren Polymeren wirken kann [170], könnte die Entfernung zum Bruch führen. Das Ausgangspolymer Poly(4-methylstyrol) ist mit einer  $T_g$  von 110 °C [171] vergleichsweise spröde. Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC bestimmt und es zeigte sich, dass die Modifizierung zu einer Erhöhung der  $T_g$  auf 112 °C (vgl. Abbildung 61) führt. Dies kann die Sprödigkeit des Endprodukts verstärken.

Um dennoch die Gastrenneigenschaften der hergestellten Polymere untersuchen zu können, wurden CO<sub>2</sub>-Sorptionsexperimente durchgeführt. Hierzu wurden das ursprüngliche pVBMIM Br und das modifizierte pVBMIM Tf2N untersucht.

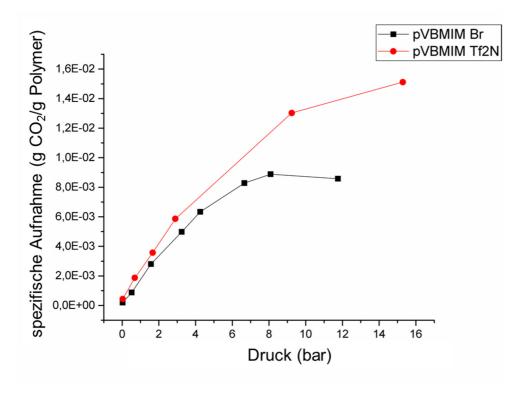


Abbildung 59 – Vergleich pVBMIM Br (schwarz) und pVBMIM Tf2N (rot) hinsichtlich ihrer CO<sub>2</sub>-Sorption.

Abbildung 59 zeigt, dass der Austausch des Gegenions von Br zu Tf2N wie erwartet zu einer CO<sub>2</sub>-Sorptionsverbessung führt. Die ist besonders relevant, da Tf2N über eine Molmasse von 280 g/mol verfügt, während Brom nur 78 g/mol besitzt. Bei gleicher Einwaage besitzt pVBMIM Br also mehr aktive Zentren, die mit CO<sub>2</sub> interagieren könnten als pVBMIM Tf2N. Das heißt, pVBMIM Tf2N hat Potential als Separationsmaterial. Dennoch ist die mechanische Stabilität für die Anwendung als Membranmaterial weiterhin ein großes Problem.

Daher wurde der Versuch unternommen, einen Blend aus plL-Material und einem gummiartigen, CO<sub>2</sub>-selektiven Polymer herzustellen. Hierzu wurde Pebax<sup>®</sup>, ein kommerziell erhältliches Blockcopolymer aus Polyether und Polyamid, eingesetzt.

Abbildung 60 - Strukturformel von Pebax® 1657 [172].

## 5.2.4.3. Herstellung und Untersuchung von plLs mit Pebax® 1657 als Blendmaterial

Alle Blockcopolymere der Pebax-Familie bestehen aus einem harten Polyamid und einem weichen Polyether-Block. Im Fall von Pebax $^{\$}$  1657 besteht der Weichblock aus Polyethylenoxid (60 %) [173], welches für gute Gaspermeationseigenschaften hinsichtlich CO<sub>2</sub> bekannt ist. Bei 25 °C verfügt es über eine CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität von 71 bei einer Permeabilität von 122 Barrer [174]. Der Glasübergang des reinen Blockcopolymers liegt bei ~-60 °C [175] und ist damit deutlich niedriger als die T<sub>g</sub> von pVBMIM Br von ~112 °C (Abbildung 61).

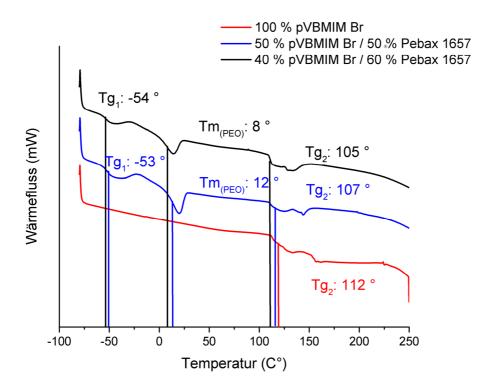


Abbildung 61 – DSC-Kurven pVBMIM Br (rot), Blend aus 40 Gew.-% pVBMIM Br / 60 Gew.-% Pebax® 1657 (schwarz) und Blend aus 50 Gew.-% pVBMIM Br / 50 Gew.-% Pebax® 1657 (blau). Für die Ermittlung der Tg's wurde das Maximum der ersten Ableitung des Stufenabschnitts benutzt. Durch das Mischen von plL und Pebax verändert sich die Tg und auch der Schmelzbereich der PEO-Phase wird beeinflusst.

Abbildung 61 zeigt, dass sich die  $T_g$  der plL durch die Beimischung von Pebax® wie zu erwarten reduziert, während sich die  $T_g$  des reinen Pebax® 1657 von -60 °C auf ~-55 erhöht [176]. Der Schmelzbereich des Polyamidblocks konnte nicht identifiziert werden. Er liegt bei ca. 208 °C [177]. Auch der Schmelzbereich der PEO Phase ändert sich unter dem Einfluss der Poly(ionischen Flüssigkeit). Die grundsätzliche Mischbarkeit und die Erniedrigung der  $T_g$  geben Hinweise auf eine mögliche mechanische Stabilisierung.

Die hergestellten Filme aus 40 bzw. 50 Gew.-% pVBMIM Br-Pebax® 1657 waren im Gegensatz zur reinen plL mechanisch stabil genug, um eine Messung in der "Time-Lag"-Anlage durchzuführen.

Dennoch konnte trotz langer Messzyklen (bis zu einer Woche) keine stabile Permeationstangente (vgl. 4.3.5.3.) identifiziert werden. Daher konnte keine Information zum Permeationsverhalten von CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> gewonnen werden. In der Literatur konnte keine zufriedenstellende Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden. Allerdings hat sich bei internen Messungen ein vergleichbares Verhalten bei Polymeren mit intrinsischer Microporosität (PIM-IL) und Thermisch umgelagerten Polymeren (engl. thermally rearranged polymes) (TR-IL) in Kombination mit ILs gezeigt. Es ist also möglich, dass die "Time-Lag"-Messmethode nicht geeignet ist, stark polare Blends zu untersuchen. Eine Alternative könnten "Time-Lag"-Messungen in feuchter Atmosphäre sein.

Für zukünftige Untersuchungen von plL-Filmen sollte bei der Bromierung ein größeres Augenmerk auf das Problem der Reduktion der Molmasse gelegt werden. Zusätzlich könnten zur mechanischen Stabilisierung statt der dicken Filme dünne Filme hergestellt werden [178],

die weniger brüchig sind. Auch die Auftragung einer dünnen Schicht Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stabilisierungshilfe ohne Gastransporteigenschaften könnte zur Stabilisierung beitragen. So könnten auch kleinste Defekte korrigiert werden und die Selektivität der Membran gemessen werden. Die Messmethodik in der "Time-Lag"-Apperatur sollte für polare Polymere weiter evaluiert und gegebenenfalls angepasst werden.

#### 5.3. Fazit

Sowohl die Polymerisation ionischer Monomere als auch die polymeranaloge Modifikation zur Herstellung von plL-Homopolymeren konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Dabei hat sich gezeigt, dass die freie radikalische Polymerisation polarer Monomere am besten in Wasser funktioniert. Das Produkt dieser Reaktion weist aber bei der Verwendung als dicker Film mechanische Defizite auf, die durch die niedrige erzielte Molmasse erklärt werden könnten.

Daher wurde auch die polymeranaloge Modifikation von unpolaren Polymeren mit initial höherer Molmasse untersucht. Hierdurch konnten die mechanischen Eigenschaften verbessert werden und das Versagen des Films trat später im Messprozess auf. Jedoch führten die ständigen Druckwechselbedingungen in der "Time-Lag"-Apperatur schlussendlich doch zum Versagen des Films. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Methoden der Herstellung so wie sie in dieser Arbeit gewählt wurde, nicht ausreichend stabile plLs für eine Membrananwendung produziert.

Um dieses Problem zu umgehen, könnte die Herstellung von Blends z.B. Pebax® eine vielversprechende Option sein. Obwohl der hergestellte Blend mechanisch stabil war, konnten keine stabilen Gaspermeationsergebnisse erzielt werden. Eine systematische Untersuchung der Messmethode mit vergleichbaren polaren Membranen könnte Ergebnisse in dieser Hinsicht bringen. Die Evaluation einer neuen Messmethode war nicht Ziel dieser Arbeit, stellt aber ein sehr interessantes Aufgabengebiet für weitere Untersuchen dar.

Eine Alternative zur Herstellung von Blends könnte eine Copolymerisation sein. Durch die Kombination von mechanisch stabilen Weichblöcken mit rigiden ionischen Blöcken könnten mechanische Probleme überwunden und neue Polymerarchitekturen realisiert werden. Für diese könnten andere Polymerisationstechniken (z.B. RAFT oder die anionische Polymerisation), welche ausführlich in der Literatur diskutiert werden, eingesetzt werden. Bei der Herstellung solcher Polymere sollte besonders die Untersuchung des Diffusionsverhaltens im Fokus stehen, da pIL-Polymere zwar über sehr gute Sorptionscharakteristika verfügen, hinsichtlich der Diffusion aber Defizite zu erwarten sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten plL-Materialien sind mechanisch zu anfällig. Daher wurde in dieser Richtung nicht weiter gearbeitet und ein neuer Ansatz für die weiteren Arbeiten gewählt.

Um die größtmögliche CO<sub>2</sub>-Permeation in Membranen zu erreichen, wird in den folgenden Kapiteln der Einsatz von gestützten IL Membranen bewertet. Der Fokus liegt auf der Stabilität sowie dem Potential für die Anwendung in einem Membranmodul.

## 6. Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit isoporösen Membranen

## 6.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird der Einsatz von isoporösen Membranen für SLM-Konzepte untersucht. Hierzu wurden eine anorganische Membran und zwei in-house hergestellte PS-*b*-P4VP Membranen unterschiedlicher Porengröße mit verschiedenen ILs getestet. Darüber hinaus wurden wichtige physikalische Parameter der ILs etabliert und die Kompatibilität zwischen Membran und IL untersucht. Abschließend wurden Gastransportdaten ermittelt und das Konzept bewertet.

#### 6.2. Materialien und Methoden

#### 6.2.1. Chemikalien

Tabelle 10 – Verwendete Chemikalien.

Name	Hersteller	CAS
1-Ethyl-3- methylimidazoliumdicyanoamid (EMIM DCA)	Sigma-Aldrich	370865-89-7
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM Tf2N)	Sigma-Aldrich	174899-82-2
1-Butyl-3-methylimidazolium acetat (BMIM Ac)	Sigma-Aldrich	284049-75-8
1-Butyl-3- methylimidazoliumhexafluorophosphat (BMIM PF6 )	Sigma-Aldrich	174501-64-5
Porwick™ Flüssigkeit	PMI	n.a.
2-Propanol	Sigma-Aldrich	67-63-0
Wasser	HZG	7732-18-5

Tabelle 11 – Eingesetzte Polymere.

Polymer	Hersteller	CAS	Molmasse (1000 g/mol)
PS-b-P4VP	HZG	821788-33-4	78
PS-b-P4VP	HZG	821788-33-4	191
Poly(4-vinylpyridin)	Sigma-Aldrich	25232-41-1	160

#### 6.2.2. Materialien

Tabelle 12 – Verwendete Materialien.

Name	Lieferant	Charakteristik
Aluminiumoxid Membran Anodisc <sup>®</sup>	GE Healthcare GmbH	Ringförmig mit mechanischer Stabilisierung, 47 mm, 0,02 µm Porengröße

Die ionischen Flüssigkeiten (Tabelle 10), genauso wie die Referenz IL BMIM PF6, wurden ohne zusätzliche Trocknungsschritte eingesetzt. Die verwendeten Gase wurden über die Hausleitung von der Linde AG bereitgestellt. Die Blockcopolymere und die daraus resultierenden Membranen wurden im HZG, wie in vorherigen Arbeiten diskutiert [82], synthetisiert und charakterisiert. Die morphologischen Charakteristika aller verwendeten Membranen (polymer und anorganisch, Abbildung 62) wurden mittels REM-Bildanalyse etabliert (vgl. Tabelle 14). Die Molekulargewichte der Blockcopolymere wurden ebenfalls in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Nomenklatur der Zusammensetzung der Blockcopolymere ist wie folgt: PS<sub>83</sub>-P4VP<sub>17</sub>: 83 wt% Polystyrol und 17 wt% Poly(4-vinylpyridin).

Tabelle 13 – Ausgewählte physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten.

Abkürzung	Struktur	Molmasse (g/mol)	Viskosität 25°C (cP)	Molares Volumen (cm³/mol)
EMIM DCA	t N C N	177,1	21 [179]	161
EMIM Tf2N	T S F F F F F F F F F F F F F F F F F F	391,3	37 [180]	257
BMIM Ac	H <sub>3</sub> C — C	198,1	441 [181]	187

Tabelle 14 – Charakteristika der porösen Membranen für die Herstellung von SLM.

Material	Abkür- zung	Molmasse (1000 g/mol)	Poly- dispersität Index	Dicke (µm)	Poren- größe (nm)	Oberflächen- porosität (%)
Anodisc®	Anodisc®	-		50 <sub>a</sub>	20 <sub>a</sub>	40± 5 <sub>a</sub>
PS <sub>83</sub> -P4VP <sub>17</sub>	M17	78	1,05	35± 3	17± 5	15± 5
PS <sub>78</sub> -P4VP <sub>22</sub>	M40	191	1,05	35± 3	40± 5	30± 5

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Herstellerinformation

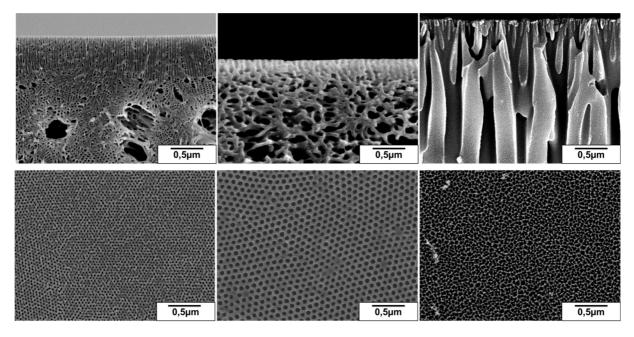


Abbildung 62 – REM-Bilder des Membranquerschnitts (oben) und der Oberfläche (unten), REM-Bilder von M17, M40 und Anodisc® (von links nach rechts).

#### 6.2.3. Methoden

Tabelle 15 – Verwendete Geräte.

Gerätetyp	Gerätebezeichnung	Hersteller
Magnetschwebewaage (MSB)	IsoSORP®	Rubotherm GmbH (Germany)
Tensiometer	K100	Krüss(Germany)
Kontaktwinkelmessgerät	DSA100 Droplet Investigator	Krüss (Germany)
Rasterelektronenmikroskop	LEO 1550 VP	Carl Zeiss (Germany)
Porometer	POROLUX 1000	Porometer nv (Belgium)
"Time- Lag"-Gaspermeationsgerät	HZG	

6.2.3.1. Sorptionseigenschaften von  $CO_2$  ermittelt mit einer Magnetschwebewaage (MSB)

CO<sub>2</sub>-Sorption der ionischen Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines speziellen Messkäfigs (vgl. 4.3.5.3) in einer Magnetschwebewaage bestimmt.

Die Menge des sorbierten Gases wurde über das Volumen der Probe (abgeleitet von standardmäßigen Auftriebsmessungen bei 28±0.8 °C), der Massenzunahme auf Grund der Gassorption, dem molaren Volumen und der Molmasse des Gases berechnet.

Jede IL wurde als gleichmäßiger Film auf allen drei Böden des Messkäfigs verteilt. Um eine Vergleichbarkeit der Untersuchung zu garantieren, wurde die Menge der ionischen Flüssigkeit bei annähernd 0,6 g konstant gehalten. Flüchtige Verunreinigungen wurden aus den IL-Proben vor der Messung mittels einer Vakuumpumpe (p  $\leq 10^{-6}$  mbar) für 2 Tage entfernt. Stickstoff wurde als neutrales (nicht sorbierendes Gas) für die Auftriebsmessung verwendet. Die eigentlichen Sorptionsmessungen wurden bei 30  $\pm$  0.1 °C und in einem Druckumfang von 0,01 bis 8 bar durchgeführt. Zum Vergleich mit Literaturdaten wurde auch eine Messung mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat durchgeführt (BMIM PF6 Molmasse = 722,06 g/mol, molares Volumen = 424 cm³/mol, Viskosität = 207 cP).

## 6.2.3.2. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungsbestimmung der ionischen Flüssigkeiten wurde bei Umgebungsbedingungen mit einem Wilhelmy-Plattenmesskopf durchgeführt. Zur Validierung der Daten wurde vor jeder Messung die Oberflächenspannung von Wasser bestimmt.

## 6.2.3.3. Kontaktwinkel der ILs mit Poly(4-vinylpyridin)

Der Kontaktwinkel wurde mittels eines Kamerasystems aufgenommen und über Bildauswertung unter Verwendung der Standardanordnung ("Liegender Tropfen") für gutbenetzende Fluide bestimmt. Da sich bei PS-b-P4VP-Membranen die P4VP-Phase auf der Innenseite der Pore befindet [182], wurde P4VP als Substrat ausgewählt. Hierzu wurde eine 20 %-wt. P4VP-Lösung (Mw ~160.000 g/mol) in Methanol hergestellt und in einer Teflon®-Schale langsam abgedampft, um einen uniformen Film zu erhalten. Die ILs wurden mittels einer Glas-Metall-Spritze zur Vermeidung von Anlösungseffekten manuell auf dem P4VP-Film platziert und der Kontaktwinkel der Benetzung innerhalb der ersten 30 Sekunden an 6 Messpunkten bei Umgebungsbedingungen bestimmt. Zu Referenzzwecken wurde der Kontaktwinkel mit Wasser ermittelt.

## 6.2.3.4. Porengrößenbestimmung und Oberflächenporositätsbestimmung von PS-*b*-PV4VP mittels Rasterelektronenmikroskop

Zur Aufnahme aller REM-Bilder wurden die Proben mit ~2,0 nm Platin als leitfähige Schicht besputtert. Für die Querschnittsbrüche der ungefüllten Membranen wurden die Proben zuerst im 2-Propanol getaucht, bevor sie in flüssigem Stickstoff abgeschreckt wurden, um sie dann zu brechen. Membranen, die mit ILs gefüllt waren, konnten nicht mit 2-Propanol vorbehandelt werden, da wegen der guten Löslichkeit von 2-Propanol eine Entfernung der IL zu befürchten war. Daher wurden die Proben ohne Vorbehandlung gebrochen. Generell wurde darauf geachtet, das Auftauen der Proben möglichst langsam unter einem steten Stickstofffluss durchzuführen, um etwaige Kondensation von Wasser aus der Umgebung zu minimieren. Für die Bestimmung der Oberflächenporosität wurden die erhaltenen REM Aufnahmen mittels Bildanalysesoftware ImageJ 1.46 (Wayne Rasband, National Institute of Health, USA) ausgewertet.

#### 6.2.3.5. Porometer

Die Druckstabilität der ILs in der Matrixmembran wurde mit Hilfe eines Porometers untersucht. Hierzu wurde die Bubble-Point-Methode verwendet. Alle SLM-Proben wurden im 25 mm Probenslot unter Umgebungsbedingungen gemessen. Als Referenz wurden

Membranen, welche mit Porwick™ gefüllt waren, gemessen. Hierbei handelt es sich um ein kommerzielles, für Bubble-Point-Bestimmungen entwickeltes Verdrängungsfluid auf Basis verschiedener fluorierter Kohlenwasserstoffe mit einer eingestellten Oberflächenspannung von 16 mN/m. Überschüssiges Fluid wurde vorsichtig abgetupft und nach der Befüllung wurde die Probe für 5 Minuten auf einem Laborgewebe platziert. So wurde die Befüllung des stabilisierenden PET-Vlieses (PET-Nonwovens) auf der Unterseite ausgeschlossen. Dann erfolgte die Messung, bei der der Gasfluss langsam durch Erhöhung des Drucks auf maximal 35 bar bis zur Leerung aller Poren zunahm. Dabei wurde das Leerungsverhalten aufgezeichnet. Jeder Druckpunkt wird aufgezeichnet und die Sammlung der Daten als Nasskurve bezeichnet. Anschließend wurde der Druck wiederum langsam auf 0 bar Überdruck reduziert, um die sogenannte Trockenkurve zu ermitteln. Diese Vorgehensweise wurde auch bei der Befüllung der Membran mit EMIM DCA verwendet. Allerdings wurde hier auf Grund der Drucklimitierung nur eine Nasskurve aufgezeichnet.

## 6.2.3.6. "Time-Lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und Diffusion

Die Gastransportdaten wurden auf einer mit einer "konstantes Volumen/ variabler Druck" [146]-HZG-Anlage ermittelt. Die Anlage wurde bereits im Rahmen früherer Arbeiten [147] und im Abschnitt 4.3.5.1 diskutiert. Um die ILs zu bewerten, wurden die einzelnen ILs in einer porösen Stützstruktur analog der Arbeiten von Ferguson *et al.* [183] aufgenommen und anschließend vermessen. Die Einzelgasmessungen wurden bei 30 °C und einem Feeddruck von 400 mbar durchgeführt. Jedes Gas wurde innerhalb eines Messzyklus fünfmal gemessen und für jede IL-Membrankombination (SLM) wurden drei individuelle Stanzlinge untersucht. Die Reihenfolge der Reingase war N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, und nochmals N<sub>2</sub>. Zu Referenzzwecken wurden auch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gemessen. Stickstoff wurde am Ende des Messzyklus nochmals gemessen, um etwaige Quellungsphänomene und gegebenenfalls Drucksensitivitäten der IL in den Poren zu identifizieren. Jede SLM-Probe wurde vor der Gastransportuntersuchung für mindestens 2 Stunden evakuiert, um flüchtige Verunreinigungen wie auch Wasser zu entfernen.

Die für die Permeationsdaten wichtige Membrandicke wurde mit Hilfe eines Wirbelstromdickenmessgeräts ISOSCOPE® FMP10 bestimmt. Hierfür wurde an 20 verschiedenen Punkten der Membran die Dicke ermittelt.

Die Permeabilität P, die Diffusion D, Sorptions/Löslichkeits-S-Koeffizienten und die ideale Selektivität  $\alpha$  der Gase i und j wurden mittels folgender Gleichungen [184] ermittelt:

$$P = D \cdot S = \frac{V_{p} l (p_{p_{2}} - p_{p_{1}})}{ART\Delta t \left(p_{f} - \frac{p_{p_{2}} + p_{p_{1}}}{2}\right)}$$
(33)

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde die "Time-Lag"-Gleichung (vgl. 4.3.5.1 G. 34) eingesetzt

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} \tag{34}$$

wobei  $V_p$  das konstante Permeatvolumen, R die Universelle Gaskonstante, I die Dicke der porösen Matrix, A die effektive Membranfläche,  $\Delta t$  die Zeit, die benötigt wird, um den Druck von  $p_{p1}$  nach  $p_{p2}$  zu erhöhen,  $p_f$  der Feeddruck und  $\theta$  der "Time-Lag" Wert ist (vgl. 4.3.5.1). Das Löslichkeits-Diffusionsmodell wurde für die Bestimmung von S benutzt (vgl. 4.2.4.2.1) [185].

## 6.3. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Abschnitt werden die Untersuchungen an den ionischen Flüssigkeiten selbst vorgestellt. Danach wird ihre Verträglichkeit mit den Membranmatrixmaterialien (Kompatibilität) untersucht. Abschließend werden Ergebnisse der Gastransportkennzahlen  $(CO_2/N_2)$  des SLM Aufbaus diskutiert.

### 6.3.1. CO<sub>2</sub>-Sorption

Die CO<sub>2</sub>-Aufnahme/Sorption ist maßgeblich durch die Temperatur gesteuert. Daher muss bei Sorptionsmessungen immer die Referenztemperatur, hier 30 °C, gewährleistet werden, um vergleichbare Daten zu generieren [186, 187]. 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat (BMIM PF6) wurde als externe Referenz gemessen, da aufgrund des großen Zeitaufwands für eine Untersuchung (bis zu 2 Wochen pro Messzyklus) keine Mehrfachbestimmung im Rahmen der Auslastung möglich war.

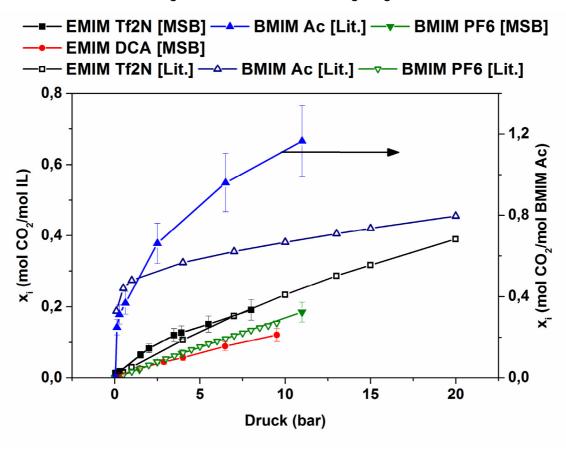


Abbildung 63 – CO<sub>2</sub>-Aufnahme verschiedener ionischer Flüssigkeiten bei 30 °C gemessen: geschlossene Symbole: im Rahmen der Arbeit untersuchte ILs / offene Symbole: Vergleich mit Literaturdaten bei 25 °C (Yokozeki [188]).

Abbildung 63 präsentiert eine Übersicht über die CO<sub>2</sub>-Sorptionsdaten aller untersuchten ILs und vergleichend dazu Literaturdaten. Die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit stimmen mit den Literaturdaten überein, insbesondere im Niedrigdruckbereich. Nur BMIM Ac offenbart eine deutlich höhere CO<sub>2</sub>-Aufnahme als Yokozeki *et al.* [188] vorstellen. Daher wurde hier auch eine Doppelbestimmung durchgeführt, doch die Diskrepanz blieb erhalten. Möglicherweise ist der Unterschied durch unterschiedliche Probenmenge in der hier präsentierten Untersuchung zu erklären. Horn *et al.* [189] legen im Rahmen ihrer Arbeit dar, dass ein großes Probenvolumen Einfluss auf die gemessene CO<sub>2</sub>-Sorption haben kann. Die hier eingesetzte Probemenge entspricht einer Probenmasse, wie sie in typischen MSB-Experimenten an

Filmen oder Pulvern sowohl von Polymeren als auch anorganischen Materialien verwendet wird. Zur Absicherung der ermittelten Sorptionsdaten wurde die Dichte der ILs aus den Sorptionsisothermen ermittelt und erfolgreich abgeglichen.

Um die Aufnahmekapazität von BMIM AC zu bewerten, gibt es einige Ansätze. BMIM Ac zeichnet sich durch ein vergleichsweises großes molares Volumen aus. Dies gibt einen Hinweis auf eine generell hohe CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität. Zusätzlich wurde in der Literatur [190, 191] diskutiert, dass das Acetat-ILs mit CO<sub>2</sub> einen Komplex bildet (Chemisorption). Die Bildung des Komplexes erfolgt über die Zwischenstufe eines Carbens [192, 193] und ist nur teilweise reversibel. Die Komplexbildung zeichnet sich durch eine geringe Aktivierungsbarriere [194, 195] aus und tritt folglich sehr wahrscheinlich auf. Der Acetat-CO<sub>2</sub>-Komplex kann sich unabhängig von Wasserspuren ausbilden [194]. Daher ist auch das Arbeiten unter Inertbedingungen kein Garant für die Unterdrückung des Komplexes. Bei den hier gezeigten Arbeiten wurde folglich unter Raumbedingungen gearbeitet. Im Gegensatz dazu interagieren die meisten anderen ionischen Flüssigkeiten nur über Dipolwechselwirkungen mit CO<sub>2</sub> (Physisorption). Zusammenfassend ist die CO<sub>2</sub>-Sorption von BMIM Ac größer als bei den anderen untersuchten ILs, da hier neben Physisorption auch Chemisorption stattfindet. Dieses Verhalten gilt für alle acetatartigen Gegenionen (z.B. Lactat).

Neben Physi- und Chemisorption gibt es noch weitere Einflussfaktoren, die die Sorption von Gasen an ILs beeinflussen. Die wichtigsten sind das molare Volumen, wie bereits vorgestellt, (Tabelle 13) und Form und Typ des Gegenions (Anion). Ein großes molares Volumen erlaubt das Anlagern vieler  $CO_2$ -Moleküle. Gerade eher längliche bzw. flexible Gegenionen vergrößern das molare Volumen und erlauben die Ausbildung einer größeren Anzahl ionischer Kavitäten (Hohlräume, vgl. 4.1.2), die mit  $CO_2$  belegt werden können. Ein weiterer wichtiger Faktor sind spezifische Gruppen am Anion. Das  $CO_2$ -Quadrupel [27] interagiert gut mit  $CF_3$ -Gruppen [196], während Cyanogruppen sowohl die  $N_2$ - als auch die  $CO_2$ -Sorption reduzieren. Dafür erhöhen Cyanogruppen die  $CO_2$ -Selektivität gegenüber Stickstoff [197].

Die ermittelten Sorptionsdaten auf Basis der MSB-Daten wurden mit Ergebnissen von "Time-Lag"-Experimenten verglichen (Tabelle 17). Hierzu wurden die passenden Henry-Konstanten der ionischen Flüssigkeiten ermittelt. Da der reine Flüssigkeitsfilm nicht apparativ im Hause gemessen werden konnte, wurden die ILs in eine Stützmatrix eingebracht und an der "Time-Lag"-Anlage gemessen. Hierfür wurden Aluminiumoxid- und PS-*b*-P4VP-Membranen gewählt, die in vorrausgegangenen Untersuchungen selbst keine CO<sub>2</sub>-Selektivität gezeigt haben. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Abbildung 64 dargestellt.

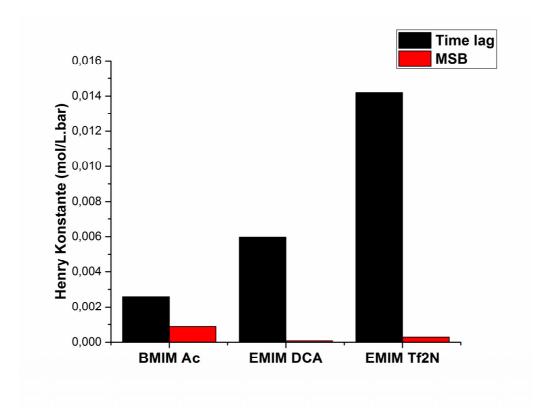


Abbildung 64 – Unterschied der Henry-Konstanten von CO<sub>2</sub> an verschiedenen ILs, ermittelt durch Sorptionsexperimente mit MSB (schwarz) und "Time-Lag"-Anlage (rot) bei 30 °C

Obwohl sich die Ergebnisse der Untersuchung in derselben Größenordnung befinden, ist der Trend der Daten, welchen die "Time-Lag" Experimente zeigen, irreführend. Die Differenz der Ergebnisse könnte durch den Unterschied hinsichtlich der Messzeit erklärt werden. Die "Time-Lag"-Resultate werden während des Gleichgewichtszustands (Steady State) der Permeation ermittelt. Besonders ausschlaggebend ist hier, dass die Diffusion schnell vonstattengeht, sodass die Messung schon nach wenigen Sekunden (~20 Sekunden) beendet ist. Im Gegensatz dazu werden die Magnetschwebewaageergebnisse im Equilibriumszustand aufgenommen.

Es handelt sich um zwei grundsätzlich unterschiedliche Messmethoden, wobei die "Time-Lag"-Untersuchung gerade bei sehr schnellen Diffusionsprozessen ( $\Theta$ -Werte < 1 Sekunde) scheinbar nicht immer vergleichbare Daten zu MSB liefert. Diese Beobachtung wird durch die Tatsache gestützt, dass nur bei der Ermittlung der "Time-Lag"-Daten von BMIM Ac, welche deutlich länger (mehr als 120 Minuten für  $CO_2$ ) gedauert hat, annähernd übereinstimmende Ergebnisse mit MSB-Daten gefunden wurden

Da die Sorptionsdaten rechnerisch aus der Permeation und der Diffusion ermittelt werden, kann eine Messungenauigkeit im Bereich der Diffusion die Ergebnisse der Sorption in Zweifel ziehen. Die Permeationsdaten sind von diesen Ungenauigkeiten ausgenommen, da die Messzeit zu ihrer Ermittlung deutlich länger und auch im Vergleich mit Literaturdaten belastbarer ist.

Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass der Unterschied zwischen beiden Sorptionsmessungsmethoden tendenziell auf den Bereich der schnellen Prozesse, wie sie in ILs ablaufen, begrenzt ist. Referenzmessungen mit Polyimiden haben keine auffälligen Unterschiede gezeigt.

## 6.3.2. Oberflächenspannung und Matrixverträglichkeit mit den untersuchten ILs

Die SLM-Stabilität ist maßgeblich durch die Viskosität der aktiven Flüssigkeit beeinflusst. Eine hohe Viskosität der Flüssigkeit kann das Befüllungsverhalten negativ beeinflussen. Auf der anderen Seite bewirkt eine hohe Viskosität, dass die SLM sehr stabil ist, da die Flüssigkeit kaum aus der Pore gedrückt werden kann. Ionische Flüssigkeiten zeigen auf Grund ihrer höheren Viskosität ein gutes Stabilitätspotential. Dies gilt besonders im Vergleich zu dünnflüssigen Aminen und im Zusammenhang mit den sich ausbildenden Kapillarkräften in kleinen Poren.

Genauso wichtig für die Stabilität der SLM-Membranen sind die chemischen Eigenschaften der Aufnahmematrix. Sowohl IL als auch Matrix müssen optimal aufeinander abgestimmt sein, um langfristig die Funktionalität der Membran zu gewährleisten. Um die Eignung von PS-b-P4VP-Membranen zu bewerten, wurden daher Kontaktwinkelmessungen zwischen Matrix und Flüssigkeit durchgeführt. Da sich auf der Innenseite der selbstorganisierenden Poren [182] P4VP befindet, wurde nur dies als Substrat benutzt (vgl. 6.2.3.3). In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Untersuchung mit allen drei ILs dargestellt. Die Daten zeigen, dass die Benetzung in allen drei Fällen sehr gut und sogar besser als mit Wasser ist.

Tabelle 16 – Kontaktwinkel der drei ionischen Flüssigkeiten und deren Einfluss hinsichtlich des sich ausbildenden Kapillardrucks (Messungen bei Raumbedingungen durchgeführt).

Abkürzung Ionische Flüssigkeit	Oberflächen- spannung (mN/m)	Kontaktwinkel auf P4VP (°)	Kapillardruck in einer an 17nm Pore <sup>a</sup> (bar)
EMIM DCA	61,0	29°	64,0
EMIM Tf2N	36,8	37°	35,3
BMIM Ac	39,6	36°	38,0
H <sub>2</sub> O	73,4	62°	41,4

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Berechnet auf Basis der Young-Laplace-Gleichung

Neben dem Kontaktwinkel wurde auch die Oberflächenspannung der ILs gemessen, da diese Daten ebenfalls eine relevante Größe bei der Berechnung des Kapillardrucks entsprechend der Young-Laplace-Gleichung darstellen.

$$p_{c} = \frac{2\gamma \cos{(\Theta)}}{r} \tag{35}$$

 $p_c$  ist der sich ausbildende Kapillardruck [Pa],  $\gamma$  ist die Oberflächenspannung (N/m),  $\theta$  der Kontaktwinkel [rad] und r ist der Porenradius [m]. Bei gleicher Porengröße gilt: Je höher die Oberflächenspannung, desto höher der Kapillardruck, den man überwinden muss, um die Flüssigkeit aus der Matrix zu pressen.

Werden die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel betrachtet (vgl. Tabelle 16), zeigt sich, dass EMIM DCA etwas bessere Ergebnisse bringt als die übrigen zwei Flüssigkeiten. Daher ist anzunehmen, dass diese Flüssigkeit besonders gute Stabilitätseigenschaften in der PS-b-P4VP-Membran innehat. Folglich ist bei der Kombination dieser Komponenten eine erhöhte Lebensdauer zu erwarten.

Um diese Annahme weiter zu untersuchen, wurden SLM-Proben mit Hilfe eines Porometers auf ihre Druckstabilität untersucht. Diese Methode wurde ursprünglich entwickelt, um die Porenverteilung zu untersuchen. Da Stickstoffüberdruck in ansteigendem Maße angelegt wird, kann man verfolgen, bei welchem Druck sich die Poren öffnen. So kann die Leistungsfähigkeit der IL-Membran bewertet werden.

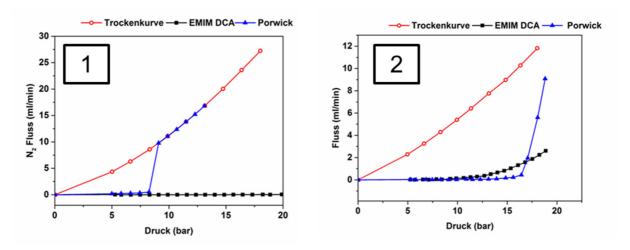


Abbildung 65 – Porometerergebnisse der Nasskurven mit Referenzlösung Porwick™ (blaue Symbole) und EMIM DCA (schwarze Symbole) gefüllten Membrane (1) M40 und (2) M17, sowie Trockenkurve (rot) - gemessen bei Umgebungsbedingungen.

Abbildung 65 gibt den direkten Vergleich der mit EMIM DCA gefüllten Membranen M40 (40 nm) und M17 (17 nm) wieder. Als Referenz wurden Trocken- und Nasskurven mit der Standardflüssigkeit Porwick™ ermittelt.

Wie bereits vorgestellt, wird mit dieser Methode der Minimaldruck, bei dem sich die größte Pore öffnet, ermittelt. Der Bubblepoint gibt den maximalen Arbeitsdruck für die SLM-Membran an. Als Referenz wurde Porwick™ gemessen, da es über eine niedrige Oberflächenspannung und somit einen geringen Widerstand gegen die Entleerung verfügt. Die Messungen mit Porwick™ haben für M40 einen Bubblepoint bei 8 bar und für M17 bei 11 bar gezeigt (Vergrößerung von Abbildung 69 und Abbildung 70 − hier nicht inkludiert - Reproduktion). Neben dem Bubblepoint, ist der Kurvenverlauf ein guter Indikator für eine erfolgreiche Messung von M40. Dank der schmalen Porenverteilung, wie bei isoporösen Membranen zu erwarten, zeigt sich ein guter Cut-Off. Darüber hinaus ist die Überlagerung von Trocken- und Feuchtkurve im Bereich über 10 bar ein Hinweis auf eine erfolgreiche Messung.

Ein vergleichbares Übereinanderliegen von Trocken- und Nasskurve konnte für M17 nicht realisiert werden, da die Druckbelastung von mehr als 20 bar kritisch für die mechanische Membranstabilität gewesen wäre. Daher musste die Messung früher abgebrochen werden.

Abbildung 65 machen deutlich, dass EMIM DCA in beiden Membranen, M17 und M40, stabiler verankert ist als Porwick™. Erfolgt eine gleichmäßige Befüllung der Membran wie im Fall von M40, ist diese bis mindestens 15 bar druckstabil.

Bei der Befüllung von M17 zeigten sich im Bereich ab 11 bar Druckinstabilitäten. Gerade der Vergleich der Nasskurven von Porwick™ und EMIM DCA macht deutlich, dass die ionische Flüssigkeit schon bei geringem Druck langsam herausgedrückt wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte das problematische Befüllen kleiner Kapillaren mit viskosen Flüssigkeiten sein. Dies tritt besonders bei kleinen Porenradien und druckloser

Befüllung auf. Die drucklose Befüllung der Proben wird als Standardverfahren für die Porometrie eingesetzt.

Obwohl die Messungen nicht bis zur vollständigen Entleerung durchgeführt wurden, lassen sich Rückschlüsse auf die mechanische Stabilität der SLM ziehen. Liegt eine Beschädigung vor, erfolgt ein steiler Druckverlust während der Aufnahme der Trockenkurve (→ Porwickmessung<sup>™</sup>). Um neben einem Membranbruch auch eine druckinduzierte Membrankompaktierung auszuschließen, wurde mittels REM-Querschnittsaufnahmen die Morphologie untersucht. Hierzu wurden Aufnahmen vor und nach der Druckbelastung gemacht (Abbildung 66).

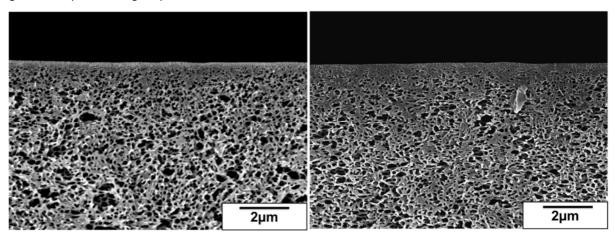


Abbildung 66 – REM-Aufnahmen des Querschnitts der Membran M40 vor (links) und nach (rechts) Druckexposition, IL vor REM-Untersuchung ausgewaschen.

Abbildung 66 zeigt den Startzustand der Membran M40 vor (links) und nach der Druckbelastung (rechts). Bei der Bewertung der rechten Aufnahme ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass die IL vor den Aufnahmen mittels Methanol wieder aus der Matrix gelöst wurde und EMIM DCA auf den Bildern nicht zu erkennen ist. Die REM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass auf Grund des Druckes weder eine Dickenreduktion der Matrix noch eine Verdichtung der Schwammstruktur aufgetreten ist. Allerdings könnte die eingelagerte IL in der Schwammstruktur einen positiven Effekt auf die mechanische Stabilisierung der SLM haben. Der Druck könnte besser auf das darunterliegende PET-Vlies übertragen worden sein. Dies könnte sich anders darstellen, wenn nur ein Teil der Membran, z.B. die oberste Schicht, gefüllt ist. Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass die Komponenten in dieser Untersuchung gut aufeinander abgestimmt sind und eine gute Langzeitstabilität zu erwarten ist.

# 6.3.3. Probenvorbereitung der flüssigkeitsgestützen Membranen (supported liquid membrane SLM) für die Gastransportversuche

In der Literatur werden vier verschiedene Füllmethoden purer ILs in Membranmatrizen vorgestellt: Immersion (triebkraftloses Versenken der Matrix in der IL) [70] - die weitverbreitetste Methode, Druckapplikation [198], Vakuumimprägnierung [71] und Ultraschallimprägnierung [35].

lonische Flüssigkeiten, die tendenziell niedrigviskos sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit ( $\eta$  < 26 cP) für die einseitige Immersion auf der isoporösen Seite benutzt. Das bedeutet, dass die Membran in Kontakt mit einem regelmäßigen Film der IL gebracht wurde und die IL mittels Kapillarkräften in die Membran transportiert wurde. Der Erfolg dieser Befüllmethode wurde visuell durch das Erscheinen der IL auf der anderen Seite der Membran bewertet.

Überschüssige IL wurde vorsichtig abgetupft. Die Imprägnierung sowohl von Anodisc® als auch von M17 und M40 wurde auf diese Weise durchgeführt.

Für höherviskose ILs hat sich gezeigt, dass die drucklose Befüllung zu keinen reproduzierbaren SLMs führt.

Daher wurde die Membran zuerst in einer Ultrafiltration-Zelle von Millipore (47 mm Durchmesser) eingespannt und an der isoporösen Oberfläche 2 mL IL als uniformer Film platziert. Anschließend wurde die Zelle gasdicht verschlossen und ein Stickstoffstrom von 2 bar angelegt, um die Flüssigkeit in alle Poren zu drücken (Abbildung 67).

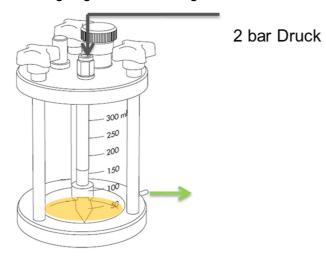


Abbildung 67 – Ultrafiltrationszelle zum Befüllen isoporöser Membranen mit viskosen ILs mittels Stickstoffbeaufschlagung (grüner Pfeil bezeichnet den Austritt der IL).

Nach maximal 30 Minuten (Variation der Zeit entsprechend der Viskosität, BMIM Ac benötigte fast 25 Minuten zum Austritt) verließ die IL die Zelle (Abbildung 67, grüner Pfeil). Allerdings muss bei dieser Methode von einer vollständigen Imprägnierung des Vlieses ausgegangen werden. Auch sind noch immer Tropfen der IL an der Oberfläche der Membran visuell zu detektieren, die es zu entfernen gilt. Daher wurden die vorbereiteten SLM-Proben nach der Präparation vorsichtig mit leichtem Vakuum abgesaugt. Die Probe wurde anschließend auf einem Labortuch zum Entfernen der IL aus dem Vlies platziert und über Nacht equilibriert. So konnten sich auch eventuell gebildete Luftbläschen setzen. Mit dieser Methode wurden alle drei Matrix-Materialien untersucht.

Um die Reproduzierbarkeit beider Befüllmethoden zu bewerten, wurde von allen Proben vor und nach der "Time-Lag"-Untersuchung das Gewicht bestimmt und Proben mit einer Gewichtsänderung von mehr als 2 Prozent verworfen.

Exemplarische Querschnitts-REM-Aufnahmen der ungefüllten und gefüllten Membran M40 zeigen, dass eine homogene Befüllung von sowohl der isoporösen als auch der schwammartigen Schicht erzielt wurde (Abbildung 68).

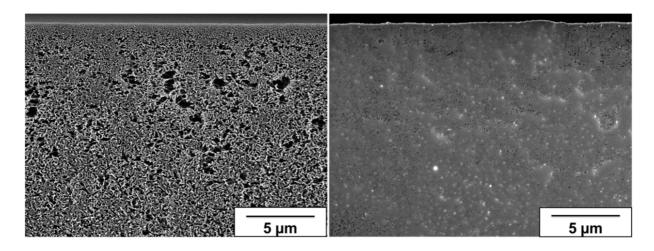


Abbildung 68 – REM-Aufnahmen des Querschnitts der PS-*b*-P4VP-Membrane M40 ungefüllt (links) und druckgefüllt mit IL EMIM DCA (rechts).

Wie in Abbildung 69 zu sehen ist, konnte mit dieser Befüllmethode nur die Membran, nicht aber die mechanische Stützstruktur (Vlies) gefüllt werden. Der Raum zwischen den Fasern im Vlies ist zu groß, um die Flüssigkeit durch Kapillarkräfte gegen das Vakuum zu halten.

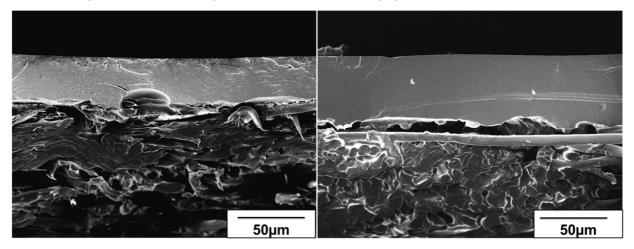


Abbildung 69 – REM-Aufnahmen des Querschnitts der PS-b-P4VP-Membrane M40 ungefüllt (links) und gefüllt mit IL EMIM DCA (rechts). Auf beiden Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Stützstruktur (PET Vlies) nicht gefüllt ist.

## 6.3.4. Gastransportmessungen

Die physikalischen Gastransporteigenschaften verschiedener Materialien werden häufig in einer "Time-Lag"-Anlage gemessen. Darin können sowohl Permeation als auch Diffusion gleichzeitig bestimmt werden: Die Anlage ist auch geeignet flüssige Materialien zu untersuchen, sofern sie vakuumstabil und so gut in einer Matrix verankert sind, um messbedingten Druckschwankungen standzuhalten.

Die Rohdaten aus den "Time-Lag"-Experimenten bezüglich Diffusion und Sorption sind in Tabelle 17 dargestellt. Bereits in 6.3.1 wurden die Sorptionseigenschaften der ILs und die Diskrepanz der Daten aus MSB und "Time-Lag" diskutiert.

Tabelle 17 – Rohdaten der "Time-Lag"-Messungen bei 30 °C zur Bestimmung der Löslichkeit (Sorption) und der Diffusion von CO<sub>2</sub> in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten in den unterschiedlichen Membranmatrizen.

Poröser Support	lonische Flüssigkeit	Diffusion CO <sub>2</sub> (cm²/s)	Löslichkeit CO <sub>2</sub> (cm³(STP))/(cm³ cm Hg)
M17	EMIM DCA	7,9E-08	3,4E-02
	EMIM Tf2N	1,1E-07	1,3E-02
	BMIM Ac	8,3E-10	9,9E-01
M40	EMIM DCA	4,7E-07	3,0E-02
	EMIM Tf2N	8,7E-08	4,4E-02
	BMIM Ac	5,6E-10	1,5E+00
Anodisc <sup>®</sup>	EMIM DCA	5,3E-06	4,7E-03
	EMIM Tf2N	2,6E-06	1,0E-02
	BMIM Ac	5,7-08	4,04E-01

Abbildung 70(1) werden die idealen CO2/N2-Gasselektivitäten der drei getesteten ILs in allen zur Verfügung stehenden Matrixmaterialien vorgestellt. EMIM DCA zeigt die beste Selektivität aufgrund seiner guten CO2-Affinität. Die Selektivität ist auf stark delokalisierte Anionen [199] und eine reduzierte Stickstoffanbindung [200] zurückzuführen. Im Gegensatz dazu offenbaren die anderen beiden ILs – EMIM Tf2N und BMIM Ac – eine niedrigere Trennselektivität.

Ein Grund hierfür kann der deutlich geringere Unterschied hinsichtlich der Henry-Konstanten (vgl. Abbildung 63 und Abbildung 64) von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> (Tabelle 17) relativ zu ihrem molaren Volumen sein. Camper *et al.* [201] argumentieren, dass die Selektivität maßgeblich durch das Zusammenspiel von molarem Volumen und der Henry–Konstanten beeinflusst wird. Eine wichtige Rolle spielt auch die Präsenz von Cyanogruppen, da sie eine große Selektivität gegenüber Stickstoff begünstigen.

Die Selektiväten von EMIM Tf2N in M40 und M17 sind etwas niedriger als die idealen Messwerte in der Anodisc®-Membran. Dies könnte ein Hinweis auf das vereinzelte Vorhandensein von Mikrodefekten (Pinholes) durch die Immersionsbefüllung sein. In zukünftigen Arbeiten sollte die Druckbefüllung immer das Mittel der Wahl sein oder eine andere, neu entwickelte, stabile Befüllungsmethode.

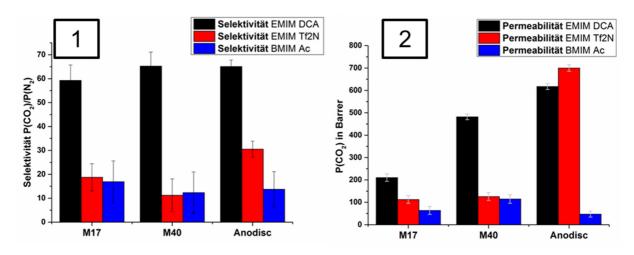


Abbildung 70 – Vergleich der der drei untersuchten ILs (EMIM DCA, EMIM Tf2N, BMIM Ac – von links nach rechts). Die Membranmatrix-Materialien sind nach ansteigender Porosität geordnet (von links nach rechts). Links (1) sind die Gasselektivitäten aufgetragen und rechts (2) CO<sub>2</sub>-Permeabilität.

Abbildung 70 (2) gibt einen Überblick über die CO<sub>2</sub>-Permeabilitäten aller hergestellten SLM. EMIM Tf2N zeigt die höchste Permeabilität, welche schon durch gute Sorptionscharakteristika (vgl. Abbildung 64) in der MSB-Untersuchung angedeutet wurde. Ferner verfügt EMIM Tf2N über symmetrische CF<sub>3</sub>-Gruppen, die flexibel sind und die unspezifische Diffusion von Gasen unterstützen [201].

Die niedrige Permeabilität von BMIM Ac ist hauptsächlich auf die stark erhöhte Viskosität zurückzuführen. Diese verursacht eine niedrige Diffusion entsprechend des Stokes-Einstein-Zusammenhangs [202] (vgl. 4.1.2).

BMIM verfügt im Vergleich zu EMIM über einen längeren Alkylrest, welcher sich ebenfalls viskositätserhöhend auswirkt. Die Ausbildung des CO<sub>2</sub>-Ac-Komplexes reduziert die Permeation noch zusätzlich [193, 203].

Die niedrige Viskosität von EMIM DCA ist ein guter Indikator für eine potentiell gute Permeabilitätsleistung. Doch obwohl sich CN-Gruppen generell viskositätserniedrigend auswirken, führen sie nicht immer zu den besten Permeabilitäten, da sich die Permeabilität aus dem Zusammenspiel von Diffusion und Sorption ergibt. Ist das molare Volumen klein, führt dies zu schlechteren Sorptionscharakteristika und kann die Leistungsfähigkeit der IL verringern.

Abbildung 70 – Vergleich der der drei untersuchten ILs (EMIM DCA, EMIM Tf2N, BMIM Ac – von links nach rechts). Die Membranmatrix-Materialien sind nach ansteigender Porosität geordnet (von links nach rechts). Links (1) sind die Gasselektivitäten aufgetragen und rechts (2) CO2-Permeabilität.

Abbildung 70 zeigt aber Unterschiede zwischen den Membranmaterialien auf. Die Permeationsdaten wurden unter Berücksichtigung der Oberflächenporosität (vgl. Tabelle 14) korrigiert. Dennoch unterscheiden sich die Werte der Permeation. Daher muss es neben der Oberflächenporosität noch weitere Einflussfaktoren auf die Permeation geben. Die Interaktion mit den Membranmaterialien PS-*b*-P4VP und Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> selbst kann als Einflussfaktor ausscheiden, da diese in vorhergehenden Experimenten gasdicht waren.

Die bessere Gaspermation ist wahrscheinlich auf morphologische Unterschiede der Matrix zurückzuführen. Anodisc® verfügt über eine grundsätzlich offene Stützstruktur (vgl. Abbildung

62), die es dem Gas erlaubt, schnell durch die Poren zu permeieren. Im Gegensatz dazu ist die Stützstruktur der Polymermembranen eher durch mäanderförmige (tortuose) Kanäle ausgezeichnet. Diese Kanäle könnten gefüllt mit IL zu Gasströmungswiderständen führen.

Jung *et al.* [83] haben in ihren Untersuchungen zeigen können, dass die unregelmäßigen Kanäle der Schwammstruktur den Wasserfluss in isoporösen PS-*b*-P2VP-Membranen reduzieren können.

Ein weiterer Faktor, der Berücksichtigung verdient, ist die Fähigkeit von ionischen Flüssigkeiten, Polymere quellen zu lassen. ILs verhalten sich diesbezüglich ähnlich wie Wasser, bei dem die Quellung von PS-b-P4VP schon beobachtet wurde [204]. Diese Quellung führt zu verringerten Porenradien, welche den Gasfluss negativ beeinflussen könnten. Beobachtungen während der Kontaktwinkeluntersuchung haben Hinweise darauf gegeben, dass ILs P4VP guellen könnten.

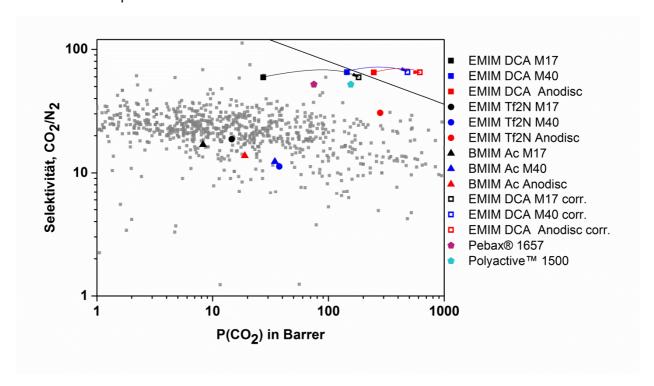


Abbildung 71 – Robeson-Plot für die CO₂/N₂-Separation (30 °C) [174]. Pebax® 1657 und Polyactive™ 1500 als gut etablierte Gasseparationsmaterialien sind als Referenz angegeben. Geschlossene Symbole: unkorrigierte Permeationsdaten. Offene Symbole: Permeationsdaten um die Porosität korrigiert.

Der Robeson-Plot (2008) [141] in Abbildung 71 zeigt den gegenwärtigen Stand der Technik zum Trade-off zwischen CO₂-Permeation und CO₂/N₂-Selektivität. Die Daten der getesteten SLM wurden sowohl als porositätskorrigierte Werte (≘ physikalische Gastransporteigenschaft der IL) als auch als unkorrigierte Permeationsdaten (≘ physikalische Gastransporteigenschaft der SLM) eingezeichnet. So kann die Eignung der ionischen Flüssigkeit wie auch die der Membranmatrixmaterialien für die Anwendung eingeschätzt werden.

Da für die Ermittlung der Gaspermeation auch die Dicke der Membranmatrix bekannt sein muss, wurde die gesamte Dicke (vgl. Abbildung 69) verwendet.

Die Daten des Robeson-Plots verdeutlichen die gute Eignung von EMIM DCA in allen drei Matrixmaterialien. Allerdings spielt die Morphologie wie bereits diskutiert eine wichtige Rolle und kann die Leistungsfähigkeit der SLM-Membranen bei Abweichung vom idealen

Kanalmodell negativ beeinflussen. Daher sind die Messergebnisse mit Anodisc<sup>®</sup> [205] immer besser als die der polymerbasierten Membranen. Der Unterschied ist morphologie-induziert.

Die Unterschiede hinsichtlich der Morphologie sind aber auch bei den Materialien M40 und M17 zu beobachten. Wie Abbildung 62 zeigt, ist die Kompaktheit der Schwammstruktur von M17 und M40 durchaus unterschiedlich. Dieser Unterschied ergibt sich aus dem unterschiedlichen Verhalten aufgrund unterschiedlichen Molmassen der eingesetzten PS-b-P4VP Polymere während des SNIPS-Prozesses.

Ein Blockcopolymer mit niedriger Molmasse ergibt kleine Poren mit tendenziell dichter Unterstruktur, während eine größere Molmasse zu großen Poren und einer lockereren Unterstruktur führt. Diese unterschiedliche Kompaktheit ist auf die Größe der Mizellen, die sich im SNIPS-Prozess (vgl. 4.2.3.1 und 4.2.3.3.1) ausbilden, zurückzuführen [206, 207]. Durch geeignete Auswahl von Lösemittel und Nichtlösemittel mit höherem Siedepunkt, z.B. γ-Butyrolacton, kann die Bildung einer lockeren Unterstruktur begünstigt werden [208]. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Prozess der Mizellenbildung nicht gestört wird. Für zukünftige Untersuchungen könnte es von Interesse sein, weitere PS-*b*-P4VP Membranen in Kombination mit anderen Lösemitteln einzusetzen, um gegebenenfalls eine lockere Stützstruktur zu erzielen.

Da die Schwammstruktur bei vollständiger Füllung mit IL zu signifikant geringerer Permeabilität im Vergleich zu anorganischen Membranen führt, ist es von Vorteil, nur die obersten isoporösen Strukturen zu füllen. Das reduziert die effektive Schichtdicke und umgeht das Problem der tortuosen Kanäle. In diesem Fall ist allerdings darauf zu achten, dass Defektfreiheit und mechanische Stabilität der IL-Schicht erhalten bleiben.

Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit im Rahmen des Robeson-Plot sind EMIM Tf2N und BMIM Ac weniger geeignet für die Anwendung in PS-b-P4VP Membranen. Wobei, wie bereits ausgeführt, die Befüllung mit EMIM Tf2N noch optimierungsbedürftig ist. Diese ILs erfüllen die Erwartungen hinsichtlich der Gasselektivität nicht und bleiben unter der "Robeson upper bound".

## 6.4. Fazit

Die Eigenschaften isoporöser Matrixmaterialien wurden an Hand von ausgewählten Membranen mit drei unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass isoporöse Polymeremembranen hinsichtlich der Robeson-Analyse mit dem anorganischen isoporösen Benchmark ähnlich gute Ergebnisse aufweisen können. Bedingung hierfür ist die defektfreie Befüllung. Bezogen auf die mechanische Stabilität sind polymerbasierte SLM anorganischen sogar deutlich überlegen (vgl. 6.2.3.5). Darüber hinaus ist es im Moment nicht möglich, anorganische Membranen in großen Maßstäben herzustellen. Daher ist Anodisc® nur im Labor von Interesse.

Mit maßgeschneiderten PS-b-P4VP-Membranen, gefüllt mit leistungsstarken ILs wie z.B. EMIM DCA (gute Permeabilität bei exzellenter Selektivität), ist eine Übertragung auf einen industriellen Prozess denkbar. Dies scheint gegenüber Anodisc rohstoffseitig wie auch in der Fertigung kostengünstiger zu sein. Bedingung hierfür ist die Skalierung des SNIPS-Prozesses.

Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Limitierungen bei dem Einsatz von Polymermembranen identifiziert. Die gängige Druckbefüllung erlaubt zwar die Herstellung einer defektfreien Membranschicht, verringert allerdings die Gaspermeabilität aufgrund des großen Querschnitts im Vergleich zu Polymerdünnschichtkompositen. Im Gegensatz dazu

kann triebkraftfreie Befüllung (Immersion) zu Stabilitätsverlusten (vgl. Porometrieuntersuchung M17) oder reduzierter Selektivität (Gastransport bei EMIM Tf2N) führen. Deshalb muss für die Befüllung noch ein robuster und reproduzierbarer Dünnschichtbefüllungsprozess entwickelt werden. Ein möglicher Ansatz dazu wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

## 7. Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Polyacrylnitrilmembranen (PAN) Membranen

## 7.1. Einleitung

Wie bereits in Kapitel 6 ausgeführt, ist die Verwendung ionischer Flüssigkeiten für gestützte Flüssigmembranen [209-211] von großem Interesse. Da der Einsatz von isoporösen Membranen zu unwirtschaftlichen Permeationsdaten geführt hat, wird im folgenden Abschnitt ein Dünnschichtkonzept mit einer kommerziellen Membranmatrix untersucht (vgl. 4.2.3.3.2).

Im Rahmen dieser Arbeit werden Möglichkeiten und Limitierungen zweier Dünnschichtbeschichtungskonzepte (vgl. 4.2.3.3.3) bewertet. Es soll ein Prozessfenster für die Dünnschichtbeschichtung der ILs gefunden werden. Besonders die Stabilität der finalen Membran und der Einfluss der morphologischen Charakteristika der Matrix auf die Beschichtung sollen untersucht werden. Abschließend wird noch ein Gerüst für eine mögliche Dickenberechnung der IL-Schicht in der porösen Struktur vorgestellt.

#### 7.2. Materialien und Methoden

#### 7.2.1. Chemikalien

Tabelle 18 – Verwendete Chemikalien.

Name	Hersteller	CAS
1-Ethyl-3- methylimidazoliumdicyanoamid (EMIM DCA)	Sigma - Aldrich	370865-89-7
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM Tf2N)	Sigma - Aldrich	174899-82-2
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborat (EMIM TCB)	Merck	742099-80-5
Methanol (MeOH)	Sigma - Aldrich	67-56-1
Dimethylformamid (DMF)	Sigma - Aldrich	68-12-2
Cyclohexan	Sigma - Aldrich	110-82-7
Wasser	HZG	7732-18-5

Tabelle 19 – Verwendete Polymere.

Polymer	Hersteller	CAS	Molmasse (1000 g/mol)
Polyacrylnitril (PAN)	n.a.	26658-88-8	~300

Die ionischen Flüssigkeiten (Tabelle 20) wurden ohne zusätzliche Trocknungsschritte eingesetzt: Die verwendeten Gase wurden über die Hausleitung durch die Linde AG bereitgestellt. Die Polyacrylnitrilmembranen (PAN) wurden am HZG hergestellt [212]. Die unterschiedliche Morphologie wurde durch Variationen hinsichtlich Lösemittelzusammensetzung und Konzentration der Beschichtungslösung erreicht. Die morphologischen Charakteristika aller verwendeten Membranen wurden mittels REM-Bildanalyse etabliert (vgl. Abbildung 72). Die ionischen Flüssigkeiten methylimidazolium dicyanoamid (EMIM DCA), 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid (EMIM Tf2N) und alle verwendeten Lösemittel wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH gekauft und wie erhalten eingesetzt. 1-Ethyl-3methylimidazolium tetracyanoborat (EMIM TCB) war bei Merck erworben worden und wie erhalten eingesetzt.

Tabelle 20 – Ausgewählte physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten.

Abkürzung	Struktur	Molekular- gewicht (g/mol)	Viskosität 25°C (cP)	Dichte 25°C (g/ml)
EMIM DCA		177,1	21 [179]	1,10[213]
EMIM Tf2N	O F F	391,3	37 [180]	1,51[213]
EMIM TCB	$ \begin{array}{c c}  & N \\  & N \\  & C \\  & N \\  & C \\  & C \\  & D \\  & C \\  & D \\  & C \\  & D \\$	226,1	15 [214]	1,04[215]

Unterschiedliche morphologische Strukturen innerhalb der untersuchten PAN-Membranen sind in Abbildung 72, Abbildung 73 und Abbildung 74 dargestellt. Tabelle 21 zeigt typische Membran-Charakteristika der verwendeten Membranen.

Tabelle 21 – Wesentliche PAN-Membran-Charakteristika.

PAN	Gesamtdicke (μm)	Gesamtporosität (%)
M1	62	84,4
M2	53	74,4
M3	43	67,3
M4	40	76,4
M5	24	50,3

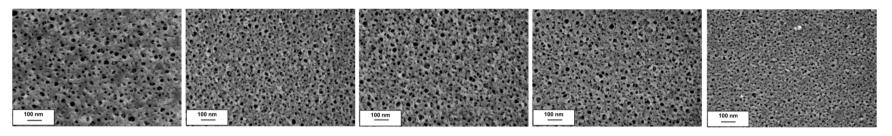


Abbildung 72 – REM-Aufnahmen der Membranoberfläche (links nach rechts) M1-M5.

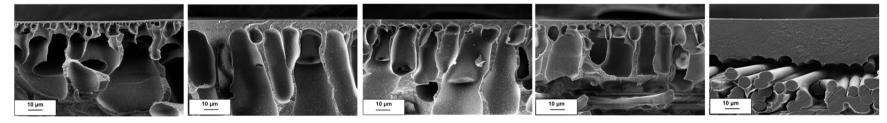


Abbildung 73 – REM-Aufnahmen des Membranquerschnitts (links nach rechts) M1-M5.

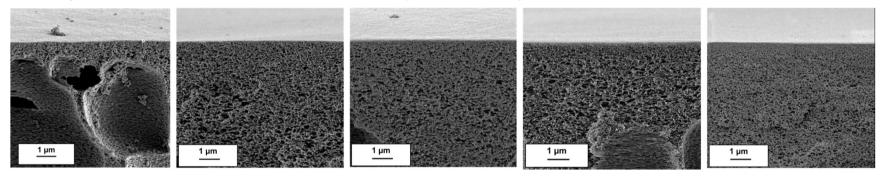


Abbildung 74 – vergrößerter Ausschnitt der REM-Aufnahmen (Abbildung 73) des Membranquerschnitts (links nach rechts) M1-M5.

#### 7.2.2. Methoden

Tabelle 22 – Verwendete Geräte

Gerätename	Gerätebezeichnung	Lieferant
Viskosimeter	MCR 502 Rheometer mit Couettegeometrie (DG26.7/Q1)	Anton Paar (Germany)
Tensiometer	K100	Krüss(Germany)
Kontaktwinkelmessgerät	DSA100 Droplet Investigator	Krüss (Germany)
Rasterelektronenmikroskop	LEO 1550 VP	Carl Zeiss (Germany)
U-Rohr-Dichtemessgerät	DA-300M	Mettler Toledo(USA)
"Time-Lag"-Gaspermeationsgerät	HZG	-
Wasserflusszelle	n.a.	Berghofzelle
Waage	MS 1003 S	Mettler Toledo (Germany)
Spincoater	G3 Spincoater	Specialty Coating Systems SCS (USA)
Dipcoater	HZG	-

#### 7.2.2.1. Viskosität

Die dynamische Viskosität wurde mit einem Anton Paar MCR 502 Rheometer (Germany) mit Couettegeometrie (DG26.7/Q1) durchgeführt. 4 ml der Beschichtungslösungen mit jeweils 10, 20, 30 und 50 Gew.-% EMIM DCA in Methanol wurden vor der Messung kurz homogenisiert (Magnetrührer) und dann sofort gemessen. Die Scherrate wurde zwischen 0,1 s<sup>-1</sup> – 1000 s<sup>-1</sup> bei 25 °C unter Atmosphärenbedingungen ermittelt.

## 7.2.2.2. Oberflächenspannung

Die Messungen wurden wie in Kapitel 6.2.3.2 durchgeführt. Untersucht wurden die reine ionische Flüssigkeit EMIM TCB und die unter 7.2.2.1 beschriebenen binaren Mischungen von 10, 20, 30 und 50 Gew.-% EMIM DCA und Methanol.

#### 7.2.2.3. Dichtemessung

Die Dichtemessung wurde mit einem Mettler Toledo DA-300M U-Rohr-Dichtemessgerät (USA) bei 25 °C durchgeführt. Die unter 7.2.2.1 beschriebenen binären Mischungen von EMIM DCA und Methanol wurden untersucht, indem 6 mL der Lösung luftblasenfrei mittels einer Spritze in das Gerät injiziert wurden. Dann wurde bis zur Stabilisierung des Messwertes gewartet und der Wert dokumentiert. Als Referenz wurde die Dichte der puren ILs und Wasser gemessen.

#### 7.2.2.4. Kontaktwinkel auf PAN

Die Messungen wurden wie in Kapitel 6.2.3.3 durchgeführt. Ein Substrat wurde aus einer Lösung als uniformer Film hergestellt. Hierzu wurde eine 20 % wt.-PAN-Lösung aus Dimethylformamid (DMF) hergestellt und in einer Teflon®-Schale langsam abgedampft, um einen uniformen Film zu erhalten. Die Mischungen von EMIM DCA und Methanol wurden

zeitnah untersucht, aber da die Benetzung außergewöhnlich gut war, konnten die Daten nur per Videomitschnitt analysiert werden.

# 7.2.2.5. Bestimmung der Porengröße und Oberflächenporosität

Die REM-Bilder wurden wie in Kapitel 6.2.3.4 aufgenommen. Da die Porenverteilung der PAN-Membranen deutlich heterogener als bei PS-b-P4VP-Membranen ist, musste die Bildauswertung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit angepasst werden: Zuerst wurde ein defektfreier Anteil einer Aufnahme ausgewählt und mittels der ImageJ-Option ein Bandpass-Filter mit "filter small structures up to 3 pixels and large structures down to 20 pixels"-Option ausgewählt. Anschließend wurde der Schwellwert (threshold) des Bildes auf 100 normiert und abschließend die "Analyze-particles"-Funktion unter Nichtberücksichtigung von Strukturen unter 5 nm² verwendet.

### 7.2.2.6. Gesamtporosität und Wasserfluß

Die Gesamtporosität (≠ Oberflächenporosität) wurde gravimetrisch ermittelt. Dafür wurden 4 Muster (Stanzlinge) von allen 5 Membranmaterialien ausgestanzt (Durchmesser 4,7 cm) und gewogen. Anschließend wurde der unbeschichtete stützende PET-Nonwoven gewogen und vom Gewicht der PAN-Membran abgezogen, um so das Gewicht der reinen PAN-Membran ohne Stützstruktur zu erhalten (m<sub>membrane</sub>).

Im Vergleich dazu wurde das Gewicht eines Bulk-PAN-Stanzlings ohne Hohlräume unter Berücksichtigung der Dicke und der Dichte von PAN ( $\rho$  = 1,184 g/cm³) ermittelt ( $m_{bulk}$ ). Die Dicke wurde wie in Kapitel 6.2.3.6 bestimmt. Aus dem Verhältnis von  $m_{membrane}$  zu  $m_{bulk}$  wird die prozentuale Porosität bestimmt.

Porosität (%) = 
$$\left(1 - \frac{m_{\text{membran}}}{m_{\text{bulk}}}\right) \cdot 100$$
 (36)

Der Reinwasserfluss F wurde in einer Wasserrückhaltezelle (Berghofzelle – Germany) bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 rpm und einem Druck von 0,5 bar (Druckluft) gemessen. Die Zeit bis zum Austritt von 50 ml Wasser wurde gemessen und mittels der folgenden Formel der Fluss berechnet, wobei V das Volumen, t die Zeit, p der Wasserdruck und 947 ein zellenspezifischer Parameter ist:

$$F(l/m^{2}hbar) = \frac{V(ml)}{t(sec) \cdot p(bar)} \cdot 947$$
(37)

7.2.2.7. "Time-lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und Diffusion Die Messungen wurden wie in Kapitel 6.2.3.6 durchgeführt

## 7.2.3. Präparation der SL-Membranen mit Dünnschichtbeschichtungsmethoden

## 7.2.3.1. Spincoating

Die Dünnschichtbeschichtung wurde an einem G3 Spincoater, Specialty Coating Systems SCS (USA) durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde zwischen 1000 / 2500 / 5000 rpm (rounds per Minute, SI-Einheit: 1 min<sup>-1</sup>) variiert. Lösungen von EMIM DCA und Methanol wurden mit einem Gewichtsanteil von 1, 10 und 50 Gew.-% EMIM DCA beschichtet. Die getestete PAN-Membran wurde auf einer Glasplatte (Objektträger 2,4 x 2,4 cm) aus

Stabilisierungsgründen mit Klebeband (tesa SE) fixiert. Die Muster wurden unter Atmosphärenbedingungen 24 Stunden getrocknet.

## 7.2.3.2. Dipcoating

Alle Dipcoating-Experimente wurden an einer HZG-eigenen Anlage durchgeführt. Die technischen Details sind in Abbildung 75 dargestellt. Beim Dipcoating wird normalerweise ein uniformer Kontakt (Vorder- und Rückseite) mit dem Substrat hergestellt. Bei dieser Anlage wurde aber nur einseitig beschichtet. In diesem Fall wurde das Reservoir an den sich bewegenden PAN-Film (Membran) herangeführt und so eine uniformere Beschichtung von nur einer Seite über den Meniskus realisiert. Da die Beschichtungsgeschwindigkeit Einfluss auf Qualität und Dicke der Beschichtung haben kann, wurde die Geschwindigkeit leicht variiert (0,7 - 1,4 m/min). Diese Unterschiede führten aber zu keiner signifikanten Änderung der Permeation (Indikator für die Schichtdicke). Daher wurde in allen weiteren Experimenten die Geschwindigkeit 0,7 m/min gewählt. Um ein mögliches Einsinken der Beschichtungslösung in die Membran zu reduzieren, wurde das Substrat mit Cyclohexan als Blocking Liquid vorimprägniert (keine Mischbarkeit mit Methanol oder EMIM DCA bei Raumtemperatur). Für die vorliegende Arbeit wurden Membranbänder mit einer Breite von 10 cm und einer Länge von einem Meter beschichtet und Probekörper (Membranstanzlinge) in regelmäßigen Abständen für die Gastransportuntersuchung gezogen.

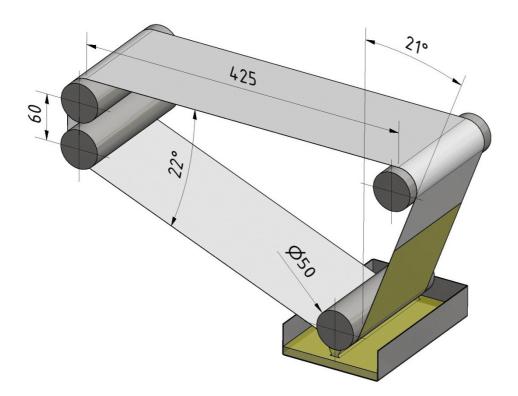


Abbildung 75 – Technische Zeichnung der Dipcoatinganlage (Flüssigkeitsmeniskus in der Bild sichtbar – CAD-Software-Darstellung). Größenangaben in Millimeter.

## 7.3. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Abschnitt der Diskussion werden die Matrixeigenschaften der PAN-Membranen und der verwendeten ionischen Flüssigkeit nochmals vorgestellt. Danach folgen die

Ergebnisse der Coatingexperimente und eine Betrachtung zu einer möglichen Dickenberechnung unter Verwendung der Landau-Levich Gleichung.

# 7.3.1. Matrix Untersuchung

Tabelle 23 – Vergleich der Morphologie der Membranen M1 bis M5.

PAN	Porengrößen- verteilungsgraph	Durchschnit -tliche Porengröße (nm)	Standard- abweichung (%)	Schiefe z	Oberflächen- porosität (%)
M1	And Gauss fit Ga	11	17	0,33	11,9
M2	Out of the second of the secon	10	6	0,49	13,7
M3	Gauss fit  O 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50  Pore diameter [nm]	14	9.	0,37	14
M4	200 Gauss ft  175 Gauss ft  176 Gauss ft  177 Gauss ft  178 Gauss ft  178 Gauss ft  179 Gauss ft  170 Gauss ft  17	15	13	0,39	15,2
M5	MS Cause ft  O	11	7	0,56	12,3

In Tabelle 23 wird die durchschnittliche Porengröße, die Verteilung und die Oberflächenporosität der Membranen M1 bis M5 dargestellt. Obwohl die durchschnittliche Porengröße bei allen Materialien ähnlich war, ist ein Unterschied hinsichtlich der Verteilung zu

beobachten. M4 hat beispielsweise eine relativ große Verteilungsweite, während bei M2 die Verteilung eher eng ist. Obwohl die Porenverteilung generell einem Gaußschen Trend folgt, ist eine Schiefe (z) in der Verteilung zu beobachten. Die Daten sind alle rechtsschief (z < 1), was ein typisches Verhalten für natürliche Verteilungen ist. Daten der Porenfläche von < 5 nm² wurden bei der Bildanalyse nicht berücksichtigt. So kleine Porenflächen können bei der gegebenen Auflösung nicht von Verunreinigungen oder Bildartefakten unterschieden werden.

Die Regelmäßigkeit der Poren gilt als kritisch für die Stabilität gegenüber Druckfluktuationen [76] (vgl. Kapitel 6.3.2). Daher sind die Membranen M5 und M2 potentiell gut geeignet für den Einsatz mit ILs.

Neben der Oberflächenstruktur stellt auch die Querschnittsmorphologie ein wichtiges Auswahlkriterium für die Eignung dar. Neben REM-Aufnahmen kann der Wasserfluss einen wichtigen Baustein für das Verständnis der Permeation liefern. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, verursacht eine dichte Unterstruktur zusätzlich Strömungswiderstände, die sich negativ auf die Permeanz auswirken können. Auf der anderen Seite erlaubt eine schwammartige Stützstruktur eine gute Verankerung der IL in der Matrix. Der Wasserfluss ist eine gute Möglichkeit, potentielle Strömungswiderstände der Membranen zu identifizieren (Tabelle 24).

Tabelle 24 – '	Wasserflussre	elevante PAI	N-Membran-	Charakteristika.

PAN-Membran	Wasserfluss (I/m²*h*bar)	Dicke der Schwammstruktur ohne Makrohohlräume (µm)
M1	2560	1,1
M2	683	3,67
M3	951	3,44
M4	1566	2,06
M5	174	24

Tabelle 24 unterstreicht die unterschiedliche Membranmorphologie und Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Flusses. Makrohohlräume (marcovoids), wie sie in M1 stark auftreten, reduzieren die Schichtdicke der schwammartigen Struktur und führen zu einem sehr guten Wasserfluss. Im Gegensatz dazu gibt es bei Membran M5 keine Makrovoids, was zu erhöhter Schichtdicke der dichteren Schicht und geringem Wasserfluss führt.

Versuche, den Hagen-Poiseuille-Zusammenhang hier (vgl. Appendix 10.5 und 6.3.4) zu nutzen, um weitere Hinweise zur Tortuosität (vgl. 4.2.1) zu gewinnen, waren nicht erfolgreich. Ein Grund hierfür ist das Fehlen von regelmäßigen kapillaren Poren (Tortuosity = 1). Auch die Verwendung von Tortuositätsfaktoren von 2 oder 3, wie in der Literatur für Phaseninversionsmembranen empfohlen [216], konnten keine Übereinstimmung mit den gemessenen Wasserflüssen bringen. Daher ist davon auszugehen, dass die Unterstruktur noch deutlich komplexer ist. Dieser Tortuositätseinfluss könnte für die Unterschiede im Wasserfluss der Membranen M1-M5 verantwortlich sein [217], obwohl die durchschnittliche Porengröße annähernd gleich ist.

## 7.3.2. Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten

Auf Basis von Literaturempfehlungen [57, 68] und eigenen Experimenten wurde eine Auswahl an potenziell geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennaufgabe au

sgewählt. Die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten und ihre Trennleistung sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25 – Ergebnisse der idealen Gasselektivität CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> für die in diesem Abschnitt verwendeten ionischen Flüssigkeiten (eigene Messung, "Time-Lag"-Anlage vgl. 4.3.5.1 und 6.3.3).

Abkürzung	ideale Gasselektivität CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> bei 30 °C	
	("Time-Lag"-Methode)	
EMIM DCA	~55	
EMIM Tf2N	~30	
EMIM TCB	~45	

Die Materialien weisen unterschiedliche Trennselektivitäten auf. Der Einsatz einer geringer trennselektiven IL kann trotzdem angezeigt sein, wenn bei ihrer Verwendung hohe Gaspermeanzen beobachtet werden können. Zusammenfassend zählt die Gesamtleistung der untersuchten ionischen Flüssigkeiten im Zusammenspiel mit der Matrix im Spannungsfeld zwischen Permeation und Selektivität.

Um lange Standzeiten der SL-Membranen zu garantieren, ist das Zusammenspiel aus Matrix und IL von großer Wichtigkeit. Folglich wurde die Verträglichkeit von IL und Membran, wie in Kapitel 6.3.2 bereits beschrieben [218], mittels der Young-Laplace-Gleichung untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Kontaktwinkel zwischen PAN und der IL und sowie die Oberflächenspannung der IL ermittelt. Beide Parameter erlauben die Ermittlung des notwendigen Kapillardrucks, um die Flüssigkeit aus der Pore zu pressen. Dieser Druck gibt das Maximum des Anwendungsdrucks wieder. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26 – Oberflächenspannung der ILs, Kontaktwinkel zwischen PAN und IL und der daraus resultierende Kapillardruck für eine definierte Pore (Porendurchmesser = const.).

Abkürzung	Oberflächenspannung (mN/m)	Kontaktwinkel auf PAN (°)	Kapillardruck bei 15nm Porendurchmesser (bar)
EMIM DCA	61,0	40	64
EMIM Tf2N	36,8	32	42
EMIM TCB	49,5	8	67

Auf Basis dieser Daten kann davon ausgegangen werden, dass die PAN-Membran mit allen drei ILs gut harmoniert und druckstabil ist. Dies gilt besonders, da der Anwendungsdruck (Transmembrandruck) des Postcombustiontrennprozesses [219] durchschnittlich 1,1 bar beträgt. Für den Porendurchmesser wurde 15 nm angenommen, da dies der größte durchschnittliche Membrandurchmesser entsprechend der REM-Aufnahmen (vgl. Tabelle 23) ist.

## 7.3.3. Ergebnisse der Coatingexperimente

## 7.3.3.1. Spincoating

Spincoating ist eine verbreitete Technik, um dünne Polymerfilme von wenigen hundert Nanometern defektfrei herzustellen [104]. Typischerweise wird eine dünnflüssige Polymerlösung eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen meist rasch verdampfende Flüssigkeiten wie Chloroform oder Methanol. Die Lösung wird auf einem glatten (poliert und gereinigt) Silikonwafer platziert und rotiert bei definierter Geschwindigkeit, häufig zwischen 1000 und 5000 rpm (Abbildung 76). Während der Drehung dampft das Lösungsmittel rasch ab und es bildet sich ein dünner Film aus.

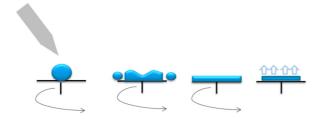


Abbildung 76 - Genereller Spincoating- Ablauf.

Entsprechend der Konzentration, der Viskosität und der Geschwindigkeit variieren die Filme in der Schichtdicke [220-222].

Vorversuche mit der IL-Beschichtung eines Wafers haben keinen durchgängigen IL-Film sondern nur Tropfenbildung gezeigt. Ein Transfer der dünnen Schicht auf die Membran war also nicht möglich. Daher musste für diese Arbeit von der beschriebenen Vorgehensweise abgewichen werden. Der IL-Film wurde direkt auf das poröse Substrat aufgebracht. Um direkt auf die Membran abscheiden zu können, wurde diese mechanisch mit einem Glasträger stabilisiert (Abbildung 77). Die Lösungen aus EMIM DCA und MeOH wurden direkt auf die favorisierte Membran M5 appliziert.

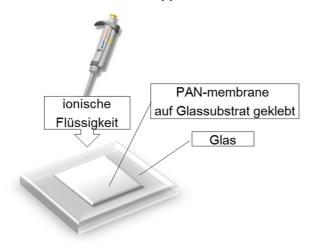


Abbildung 77 – Spincoating Set-up für poröse Substrate

Für die Untersuchung wurde sowohl die statische Dosierung (vor der Rotation) als auch die dynamische Dosierung (während der Rotation) eingesetzt.

Die Ergebnisse der Beschichtung sind im folgenden Abschnitt mittels REM-Aufnahmen bewertet worden.

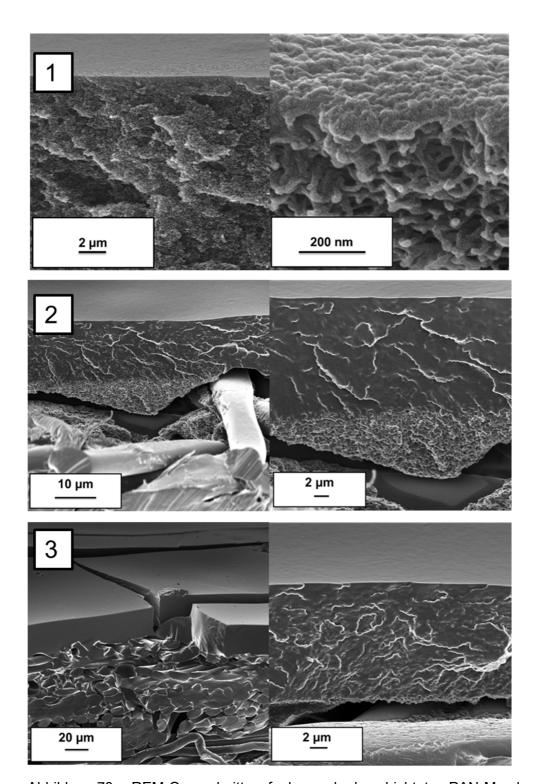


Abbildung 78 – REM-Querschnittsaufnahmen der beschichteten PAN-Membran M5 mit unterschiedlichen Beschichtungslösungen: (1) 1 Gew.-% EMIM DCA (links: niedrige Auflösung / rechts: hohe Auflösung). (2) 10 Gew.-% EMIM DCA (links: niedrige Auflösung / rechts: hohe Auflösung). (3) 50 Gew.-% EMIM DCA (links: niedrige Auflösung / rechts: hohe Auflösung). In allen Fällen ist eine scheinbar gleichmäßige Beschichtung zu erkennen.

Abbildung 78 zeigt für Zeile 1 eine regelmäßige dünne Schicht der IL an der Oberfläche an. Die Eindringtiefe der IL in die Schwammstruktur konnte visuell nicht ermittelt werden. In der zweiten Zeile sieht man gut sowohl beschichtete als auch unbeschichtete Bereiche, sodass sich eine definierte Schichtdicke ausgebildet hat. Für diese teilweise Beschichtung wurde ein

Lösung mit 10 Gew.-% EMIM DCA gewählt. Die dritte Zeile deutet auf eine vollkommene Penetration der gesamten Stützmembran hin. Dies steht jedoch dem Ziel einer Dünnschichtbeschichtung entgegen. Folglich sind bereits Konzentrationen von mehr als 10 Gew.-% nicht mehr für die Herstellung dünner Filme mittels Spincoating geeignet.

Im Zuge der Untersuchung konnte auch gezeigt werden, dass die statische Beschichtung im Gegensatz zur dynamischen Abschneidung nicht geeignet ist. Die Flüssigkeit wird sofort nach dem ersten Kontakt in die Kapillaren gesaugt. Eine gleichmäßige Verteilung ist somit nicht möglich ist.

In einem weiteren Untersuchungszyklus wurde die Rotationsgeschwindigkeit zwischen 1000 / 2500 / 5000 rpm variiert. Darüber hinaus wurden weitere Konzentrationen (2 / 3 / 5 Gew.-%) der Beschichtungslösung untersucht. Explorative Gastransportuntersuchungen haben für ersten Beschichtungen eine inhomogene Materialverteilung angezeigt, obwohl die REM-Untersuchung ein homogenes Bild vermittelt hat. Daher wurde für die Charakterisierung des zweiten Teils der Untersuchung direkt Gastransportuntersuchung eingesetzt. Da die ideale Gasselektivität von EMIM DCA hinsichtlich  $CO_2/N_2$  bei ~55 liegt (vgl. 7.3.2), würde eine niedrigere Selektivität auf eine nicht-defektfreie Schicht hinweisen.

Für Permeabilitätsuntersuchungen im Rahmen der "Time-Lag"-Experimente ist es notwendig, die Dicke der Membran zu kennen. Für die hier gezeigte Untersuchung war nur die Gesamtdicke der Membran, nicht aber die Dicke der abgeschiedenen IL-Schicht bekannt. Diese konnte im Vorfeld nicht zerstörungsfrei ermittelt werden. Daher wurde die ursprüngliche Membrandicke von 24 µm für M5 als Referenzdicke angenommen. Dies führt bei Dünnschichtbeschichtung zu überproportional guten Permeabilitäten und bei kompletter Querschnittsfüllung zur physikalischen Permeabilität von 17,6 Barrer für die Membran M5 (vgl. 6.3.4). Für die folgenden Abschnitte wurden im Rahmen der "Time-Lag"-Untersuchungen immer 24 µm als Referenzdicke angegeben, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erzielen.

Die Gasselektivitäten aller neun zuletzt hergestellten Membranen zeigten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten von 1 bis 8 (Ergebnisse nicht aufgeführt). Dies legt nahe, dass entgegen der visuellen Bewertung der REM-Aufnahmen, kein defektfreier IL-Film auf den Membranen abgeschieden werden konnte. In der Literatur werden Filminhomogenitäten während des Spincoating diskutiert. Diese nivellieren sich normalerweise während des Trocknungsvorgangs [223] aus (vgl. Abbildung 76).

Im Gegensatz dazu erlauben poröse Strukturen dieses Ausgleichen nicht und selbst kleine Beschichtungsschichtdickenunterschiede führen zu Defekten. Diese so gebildeten Pinholes erlauben keine vollständige Gastrennung und die Trennselektivität nähert sich der Knudsenselektivität an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine Methode gefunden, die direktes Spincoating auf der Membran erlauben würde. Die Rauheit der Membran führt unter Umständen zu den beobachteten Defekten und kann nicht reduziert werden. Daher wurde die für die Abscheidung von ionischen Flüssigkeiten neue Methode des Dipcoatings untersucht.

#### 7.3.3.2. Dipcoating

Dipcoating ist eine verbreitete Methode für die Abscheidung dünner Schichten aus Lösungen [99, 106, 223]. Auch hier ist für die Standardmethode ein rigides Substrat vorgesehen. Für Variationen in den Beschichtungsdicken zeichnen der Abziehwinkel, die Abziehgeschwindigkeit und die Konzentration der Lösung verantwortlich. Normalerweise wird ein gleichmäßiger Film an beiden Seiten des Substrats abgeschieden. Nach dem Verlassen

der Tauchlösung verdunstet das Lösungsmittel und ein dünner Film bleibt zurück [224] (Abbildung 79).

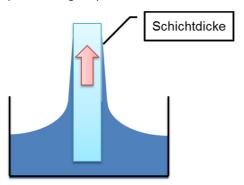


Abbildung 79 – Schematische Darstellung Dipcoating

Für diese Arbeit wurde die Standardvorgehensweise hin zu einem rollenbasierten Prozess variiert. Dabei war der Meniskus nur mit einer Seite der porösen Membran in Kontakt. So wurde nur auf einer Seite ein dünner Film reproduzierbar beschichtet. Dieser Prozess eignet sich besser für eine industrienahe Anwendung [225] (vgl. Abbildung 75).

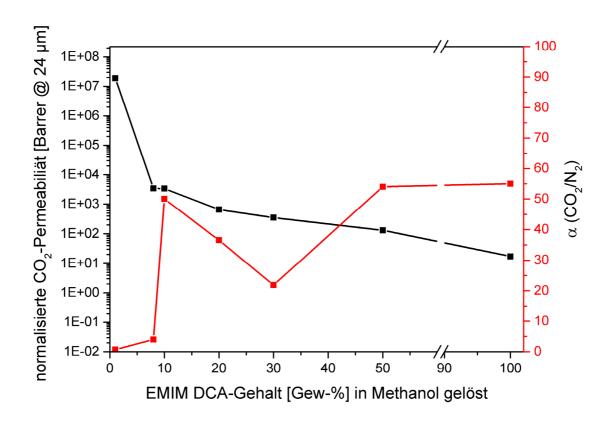


Abbildung 80 – Auf 24 µm normalisierte Permeation und Gasselektivität auf M5 von EMIM DCA aufgetragen gegen die Gewichtsprozente der IL in der Beschichtungslösung (Untersuchung bei 30 °C).

Abbildung 80 zeigt, dass eine weitgehend defektfreie Beschichtung mit einer Trennselektivität von ~ 55 bei der Verwendung einer 10-prozentigen Beschichtungslösung von EMIM DCA aus Methanol erreicht werden kann. Auch der Beschichtungsversuch mit 50 Gew.- % EMIM DCA zeigt eine fehlerfreie Beschichtung. Die Schichtdicke muss aber deutlich größer

sein, da die normalisierte Permeabilität stark sinkt und sich dem 100 %-System annähert. Die 100 %-Membran wurde mit der IL druckimprägniert, wie in Kapitel 6.3.3 vorgestellt. Eine Beschichtungslösung mit 50 Gew.-% EMIM DCA-Anteil führt also nicht mehr zu einer Dünnschichtbeschichtung (vgl. 7.3.3.1).

Auffallend sind die niedrigen Trennselektivitäten der mit 20 und 30 Gew.-% beschichteten Membranen. Dies weist auf Defekte hin. Trotz mehrmaliger Wiederholung wurde dieses Verhalten reproduziert. Grund hierfür könnte ein für das Dipcoating typischer Effekt, das Ripping, sein. Hierbei handelt es sich um einen sinuskurvenartigen Verlauf des Flüssigkeitsfilms während der Beschichtung [223]. Dieser Verlauf wird durch die Viskosität beeinflusst. Dabei kommt es zu einer Variation der Nassfilmdicke. Bei dichten Substraten sind Nassfilmvariationen nicht problematisch. Aber wie bereits im Abschnitt über Spincoating (vgl. 7.3.3.1) erwähnt, stellt dies eine Herausforderung bei der Verwendung poröser Substrate dar. Die Änderung der Dicke des Nassfilms führt zu Bereichen mit zu wenig ionischer Flüssigkeit. Es bildet sich folglich kein geschlossener IL-Film aus, sondern Mikrodefekte, die zu reduzierter Selektivität führen [226]. Bei einem hohen IL-Anteil in der Beschichtungslösung, wie im Falle der 50 Gew.-% Beschichtungslösung, scheinen diese Probleme nicht aufzutreten. Es ist vermutlich ausreichend IL an der Oberfläche, um trotz der lokalen Unterschiede bei der Schichtdicke einen defektfreien Film auszubilden.

Nach der Untersuchung mit EMIM DCA wurde überprüft, ob sich so auch andere chemisch ähnliche ILs auch mit diesen Bedingungen beschichten lassen. Es wurden Beschichtungsversuche mit EMIM Tf2N und EMIM TCB mit 10 Gew.-% in Methanol auf M5 durchgeführt und die Trennselektivität bewertet. Alle Beschichtungsparameter blieben unverändert.

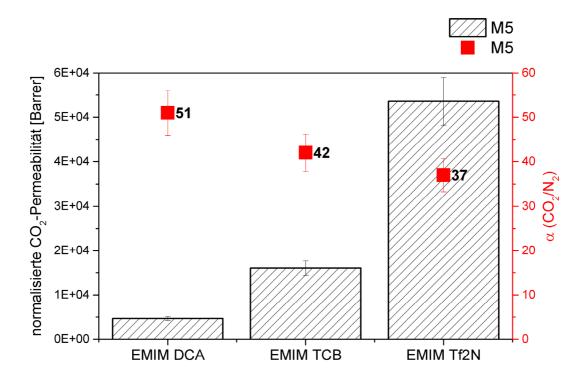


Abbildung 81 – Auf 24 µm normalisierte Permeation und Gasselektivität auf M5 von EMIM DCA, EMIM Tf2N und EMIM TCB aufgetragen gegen die Gewichtsprozente der IL in der Beschichtungslösung aus Methanol (Untersuchung bei 30 °C).

Die Gasselektivitäten der ionischen Flüssigkeiten EMIM DCA, EMIM TCB und EMIM TF2N, wie in Abbildung 81 gezeigt, sind in guter Übereinstimmung mit der "idealen" Trennselektivität (Tabelle 25). Die Permeabilitäten folgen auch dem in der Literatur gefundenen Trend: von EMIM DCA mit niedriger Permeabilität [218] über EMIM TCB [227] mit mittlerer Selektivität und Permeabilität zu EMIM Tf2N mit großer Permeabilität [218].

Zusammenfassend eignet sich Dipcoating für die Abscheidung einer dünnen defektfreien IL-Schicht. Die hergestellten Membranen waren druckstabil, da sie nicht nur im Rahmen der "Time-Lag"-Untersuchung mit CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> getestet wurden, sondern noch zusätzlich Druckzyklusmessungen mit Methan und Sauerstoff durchgeführt wurden. Dies führte zu bis zu 15 Druck- und Evakuierungszyklen pro Probenkörper, wobei über den Zeitraum der Messung keine signifikante Leistungsänderung zu beobachten war.

Im Folgenden sollten nun verschiedene PAN-Membranen untersucht werden. Die Membranen unterschieden sich wie bereits eingangs diskutiert hinsichtlich der Morphologie wie auch der Porenverteilung. Dieser Einfluss sollte in die Untersuchung einbezogen werden.

Um der Auslastung der "Time-Lag"-Anlage zu begegnen, wurde ein Vorversuch zum Ausschluss ungeeigneten Membranmaterials entwickelt. Proben der Membranen M1 / M2 / M3 und M4 wurden analog mit Beschichtungslösungen von 10 / 13 / 18 Gew.-% EMIM DCA beschichtet. Als Lösungsmittel diente wiederum Methanol.

Die Stanzlinge wurden nach der Trocknung in eine Probenhalterung eingespannt und mit einer Vakuumpumpe verbunden. Zwischen Probe und Pumpe war ein Nadelventil mit Unterdruckanzeige in fester halboffener Einstellung platziert. Dann wurde der erreichbare Unterdruck für eine defektfreie Beschichtung ermittelt. Alle Beschichtungsproben wurden gemessen und der erreichbare Unterdruck am Nadelventil ermittelt. Waren die Werte vergleichbar mit dem erreichbaren Unterdruck, so konnte von einer guten Beschichtung ausgegangen werden. War der erreichbare Unterdruck nahe dem Umgebungsdruck, lagen vermutlich Defekte vor.

Tabelle 27 – Vakuumvorversuch der verschiedenen PAN-Membranen bei der Verwendung unterschiedlicher Dipcoating-Beschichtungslösungen von EMIM DCA (+ Vakuum erfolgreich etabliert, – Vakuum nicht erfolgreich etabliert).

	Vorversuch mit EMIM DCA		
	10 Gew%	13 Gew%	18 Gew%
M1	-	-	-
M2	+	+	+
М3	+	+	+
M4	-	-	-

Die Ergebnisse in Tabelle 27 zeigen, dass es weitere Membranen mit Potential gibt. Die Membranen M2 und M3 wurden dementsprechend weiter untersucht. Zusätzlich wurden noch Beschichtungsversuche mit 20 Gew.-% EMIM DCA an diesen Membranen durchgeführt. Diese ergaben aber keine Hinweise für eine erfolgreiche Beschichtung und die Trennselektivität war unterdurchschnittlich. Wie schon bei der Membran M5 gezeigt wurde, führt eine Beschichtungskonzentration zwischen 20 und 30 Gew.-% zu Beschichtungsinhomogenitäten und somit zu Defekten.

Die Proben aus den Beschichtungsversuchen mit M2 und M3 wurden in der "Time-Lag"-Anlage weiter untersucht, um Daten für Gasselektivität und Permeabilität zu gewinnen. Um einen Vergleich mit M5 zu haben, wurde die Dicke wiederum auf 24 µm normiert, obwohl die beiden Membranen über unterschiedliche Dicken verfügten (vgl. Tabelle 23). Relevant ist allerdings nur die dünne Schicht an der Oberfläche. Daher ist die Normierung zulässig.

Tabelle 28 – Selektivität und Gastransport der Membranen M2 und M3 ermittelt durch "Time- lag"-Experimente.

	Auf 24 µm normierte	Selektivität	
	CO₂-Permeabilität (Barrer @ ₂4 μm)	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	
M2_13 Gew%	55 915	29	
M2_18 Gew%	41 514	58	
M3_13 Gew%	106 980	4	
M3_18 Gew%	41 843	9	

Wie in Tabelle 28 dargestellt, konnte an M2 mit 18 Gew.-% Beschichtungslösung ein defektfreier Film hergestellt werden. Die anderen Versuche zeigten zu niedrige Trennselektivitäten und waren daher nicht erfolgreich. M2 ist nach M5 die Membran mit der regelmäßigsten Porenverteilung (vgl. Abbildung 73). Darüber hinaus verfügt sie trotz Marcovoids über die relativ dickste Schwammstruktur und bietet sich daher als Membranmaterial an.

Bei der Membran M2 zeigt sich aber, dass im Vergleich zu M5 eine konzentriertere Beschichtung mit IL nötig ist, um alle Defekte zu korrigieren. Selbst Versuche mit M2 mit 10 Gew.-% mit zweimaliger Beschichtung haben keine Defektfreiheit gebracht. Bei zweimaliger Beschichtung ist allerdings unklar, wie sich die zweite Schicht abscheidet und ob es beim zweiten Schritt eventuell zu einem Anlösen der ersten Schicht kommt.

Auch bei M2 wurde versucht, das Beschichtungsfenster von 18 Gew.-% auf die beiden anderen ILs EMIM Tf2N und EMIM TCB zu übertragen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 82 wiedergegeben.

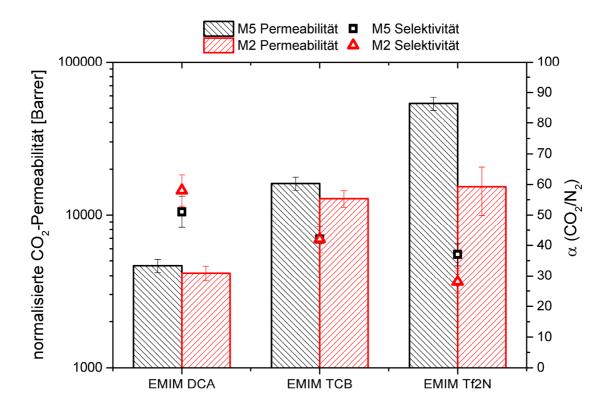


Abbildung 82 – Auf 24 μm normalisierte Permeation und Gasselektivität der Membranen M2 (18 Gew.-% Lösung) und M5 (10 Gew.-% Lösung) von EMIM DCA, EMIM Tf2N und EMIM TCB beschichtet aus Methanol (Untersuchung bei 30 °C)

Die Daten zeigen, dass in allen Fällen mit 18 Gew.-% IL-Lösung eine gute Beschichtung auf M2 erzielt werden konnte. Die Selektivitäten der Membranen M5 und M2 sind zwar nicht vollständig identisch, da sich kleinste Schwankungen in der N<sub>2</sub>-Messung schon als leichte Schwankung in der Selektivität auswirken können. Die Schwankungsbreite der "Time-Lag"-Messung von ~10% kann zu geringen Abweichungen beitragen. Dennoch ist die Vergleichbarkeit gegeben.

Obwohl die Beschichtungsparameter innerhalb der hier präsentierten Gruppe an ILs übertragbar sind, kann dies nicht auf alle verfügbaren ILs erweitert werden. Besonders relevant für die Beschichtung sind die Viskosität der IL, der Kontaktwinkel mit dem Substrat und die Auswahl des Lösemittels, aber auch die morphologischen Matrixeigenschaften. Schon eine geringe Änderung der Morphologie wie im Wechsel von M5 zu M2 macht eine andere Viskositätseinstellung erforderlich.

Eine Einstellung der Viskosität durch die Variation der IL-Konzentration führt vermutlich zu einer Änderung der erzielten Schichtdicke. Dies macht sich durch verringerte Permeanzen für M2 bemerkbar.

Für zukünftige Untersuchungen könnte es von Interesse sein, die Viskosität bei sich ändernder Morphologie beispielsweise durch gezielte Auswahl der Lösungsmittelviskosität zu beeinflussen. Um die Ausbildung der Schichtdicke der IL weiter zu bewerten, wurden im folgenden Abschnitt Berechnungen auf Basis des Landau-Levich-Zusammenhangs durchgeführt.

### 7.3.4. Abschätzung der Beschichtungsdicke des IL-Films

Ziel dieses Abschnitts ist, einen Zusammenhang zwischen Beschichtungsparameter und physikalischen Eigenschaften der IL aufzuzeigen. Damit soll eine Abschätzung der erreichbaren Schichtdicke vor dem Beschichtungsexperiment möglich sein.

Zu diesem Zweck wurden zuerst die theoretischen Grundlagen hinsichtlich des Dipcoatings bewertet und, soweit nötig, an die Fragestellung angepasst. Die Beschichtung wurde in mehrere Teilschritte unterteilt, um diese getrennt zu bewerten. Diese vereinfachte schrittweise Vorgehensweise wurde bereits in der Literatur diskutiert [228]. Der chronologische Ablauf zeigt sich folgendermaßen:

- 1. Beschichtung Nassfilm → Ermittlung der Nassfilmdicke h₀
- 2. Verdampfung des Lösemittels → Ermittlung der Trockenfilmdicke h
- 3. Eindringen des IL-Films in die Pore
  - a) Bestimmung der Restfilmhöhe nach Eindringen hres
  - b) Bestimmung des Porenvolumens
  - c) Ermittlung der IL-Filmhöhe in der Pore (hpore)

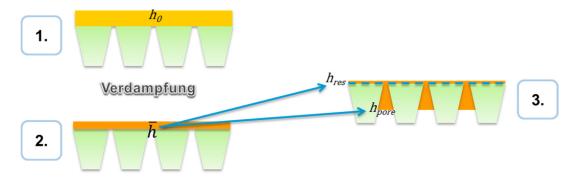


Abbildung 83 – Chronologischer Ablauf des Dipcoatingprozesses für poröse Strukturen (Schematisch): (1) Nassfilmbeschichtung  $h_0$  (2) Ausbildung des lösungsmittelfreien IL-Films  $\bar{h}$  (3) Eindringen der IL in die Pore und Ausbildung der finalen Schichtdicke  $h_{pore}$ .

## 7.3.4.1. Landau-Levich-Gleichung

Als Startpunkt für alle Überlegungen wurde die Landau-Levich<sup>4</sup>-Gleichung verwendet. Sie erlaubt die Beschreibung Newtonscher Flüssigkeiten, was bei einer Verwendung von Methanol als Hauptkomponente angezeigt ist (MeOH ist eine Newtonsche Flüssigkeit). Die Landau-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Lew Dawidowitsch Landau und Benjamin Levich veröffentlichten 1942 ihren vielbeachteten Aufsatz "Dragging of a Liquid by a Moving Plate", der sich erstmals mit dieser Fragestellung zur Fluidmechanik beschäftigt.

Levich-Gleichung wird für die Nassfilmberechnung von vertikal beschichteten Polymerlösungen oder Silikatlösungen (vgl. Sol-Gel) auf starren Substraten bei niedrigen Viskositäten [228] herangezogen:

$$h_0 = 0,944 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left(\frac{\eta \nu}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{38}$$

wobei  $h_0$  die Höhe des Nassfilms ist,  $\sigma$  ist der Kontaktwinkel,  $\rho$  ist die Dichte, g ist die Erdbeschleunigung,  $\eta$  ist die dynamische Viskosität und  $\upsilon$  ist die Beschichtungsgeschwindigkeit. Die Beschichtungsgeschwindigkeit wurde mit 0,7 m/min konstant gesetzt (vgl. 7.2.3.2). Die Beschichtungsgeschwindigkeiten 1 m/min und 1,4 m/min wurden ebenfalls bewertet, haben jedoch minimal dickere Schichtdicken gezeigt und wurden daher nicht inkludiert.

Bei der Verwendung der Landau-Levich-Gleichung wird klar, dass noch weitere Parameter für die korrekte Ermittlung der Nassfilmdicke notwendig sind. Daher wurden zusätzliche Messungen hinsichtlich der Dichte, der Oberflächenspannung, des Kontaktwinkels und der Viskosität der verschiedenen Beschichtungslösungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 84, Abbildung 85 und Abbildung 86 gezeigt.

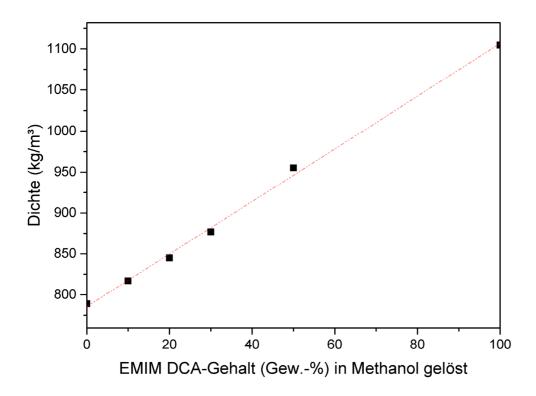


Abbildung 84 – Dichte der verschiedenen Beschichtungslösungen von EMIM DCA und MeOH bei 25 °C (schwarz: Messpunkte; rot: Trendlinie).

Abbildung 84 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Dichteentwicklung und der Konzentration des binären Gemisches aus ionischer Flüssigkeit und Methanol. Dieses Verhalten wurde bei der Verwendung von polaren Lösemitteln bereits in der Literatur beschrieben [229].

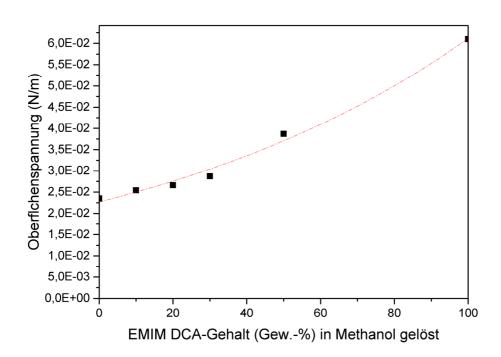


Abbildung 85 – Oberflächenspannung der verschiedenen Beschichtungslösungen von EMIM DCA und MeOH bei 25 °C (schwarz: Messpunkte; rot: Trendlinie).

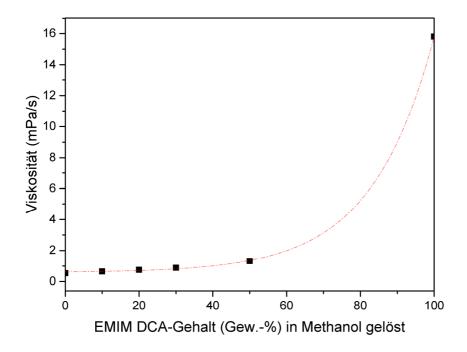


Abbildung 86 – Dynamische Viskosität der verschiedenen Beschichtungslösungen von EMIM DCA und MeOH bei 25 °C (schwarz: Messpunkte; rot: Trendlinie).

Im Gegensatz zur Dichteuntersuchung zeigen Viskositäts- und Oberflächenspannung in Abbildung 85 und Abbildung 86 keinen linearen Kurvenverlauf. Je höher der Anteil der

ionischen Flüssigkeit, desto einflussreicher wird diese. Sowohl für den Kontaktwinkel als auch für die Viskosität wird dieses Verhalten in der Literatur dokumentiert. Die Form der Kurven wird maßgeblich durch die Ausbildung von Interaktionen (Wasserstoffbrücken) zwischen IL und Lösemittel beeinflusst [230-232]. Hierbei sind auch andere Kurvenverläufe bei wechselnden Interaktionen möglich. Die Kurve wird durch die Auswahl des Anions aber auch die Polarität des Lösemittels beeinflusst [231].

Bei niedriger IL-Konzentration, wie bei den erfolgreichen Beschichtungen, ist hauptsächlich der Einfluss des Lösungsmittels zu beobachten. Dies erlaubt auch die Anwendung der Landau-Levich-Gleichung.

Wird die IL oder das Lösungsmittel gewechselt, ist für die Nassfilmbestimmung eine Neuvermessung der Viskosität und der Oberflächenspannung nötig. Ergebnisse für die Kontaktwinkeluntersuchung wurden nicht inkludiert, da alle Konzentrationen der IL-Abmischungen (Ausnahme 100 Gew.-%, vgl. Tabelle 26) eine perfekte Benetzung auf PAN gezeigt haben. Daher wird der Kontaktwinkel für alle weiteren Untersuchungen mit Null angegeben.

Neben den physikalischen Parametern wurde auch eine gerätespezifische Korrektur für die Anwendung eines alternativen Beschichtungswinkels zu  $90^{\circ}$  eingeführt. Im Falle dieser Untersuchung waren es  $111^{\circ}$  (vgl. Abbildung 75). Tallmadge [233] hat bereits eine solche Korrektur vorgestellt und einen winkelkorrigierten Term in die Landau-Levich-Gleichung eingebracht. Mittlerweile wird diese Winkelkorrektur kritisch gesehen, da sie bei großer Viskosität zu einer starken Abweichung von der realen Nassfilmdicke führt. Bei niedrigen Kapillarzahlen ( $N_{ca}$ ) [234] wie im vorliegenden Fall von 2,97E-04 bis 3,90E-04 (dimensionslos, vgl. Tabelle 29) kann dieser Zusammenhang jedoch gewählt werden.

## 7.3.4.2. Winkelkorrektur Dipcoating

Die Untersuchung von Tallmadge vergleicht zwei Methoden zur Abschätzung der Nassfilmdicke. Zum einen betrachtet er eine modifizierte Version der Navier-Stokes<sup>5</sup>-Gleichung von Derygain und Levi (Gl. 42), hier als  $h_{0,1}$  bezeichnet, und zum anderen einen an niedrige Beschichtungsgeschwindigkeiten angepassten Zusammenhang, hier als  $h_{0,2}$  bezeichnet (vgl. Gl. 45).

$$h_{0,1} = \frac{0,944}{\sqrt{(1-\cos\alpha)}} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left(\frac{\eta \nu}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}}$$
(39)

wobei  $\alpha$  der Beschichtungswinkel ist ( $\neq$  90° in rad, Term nicht in der originalen Formel vorhanden),  $\sigma$  ist die Oberflächenspannung (N/m),  $\eta$  ist die dynamische Viskosität (Pa.s), g ist die Erdbeschleunigung (m/s²) und  $\rho$  ist die Dichte (kg/m³) der Beschichtungslösung.

Um das Problem der winkelkorrigierten Nassfilmdickenberechnung zu lösen, wurde die Navier-Stokes-Gleichung dimensionslos gesetzt. Es wurden, wie Tallmage empfiehlt (Gl. 43 und Gl. 44), eine dimensionslose Dicke  $D_0$  (vgl. Gl. 44) und eine dimensionslose Beschichtungs-geschwindigkeit (Kapillarzahl  $N_{ca}$ ) anstelle des dritten Terms der Landau-Levich Gleichung (vgl. Gl. 42 bzw. Gl. 43) eingeführt und die Nassfilmdicke  $h_{0,2}$  ermittelt:

115

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Claude Louis Marie Henri Navier und George Gabriel Stokes veröffentlichten 1822 die Navier-Stokes-Gleichungen für die Bewegung einer viskosen Flüssigkeit. Bis heute gibt es nur numerische Lösungen der Gleichung für spezielle Anwendungen.

$$N_{Ca} = \frac{\eta \nu}{\sigma} \tag{40}$$

$$D_0 = \left(\frac{N_{Ca}}{1,09 (1 - \cos \alpha)^{\frac{3}{4}}}\right)^{\frac{2}{3}}$$
(41)

$$h_{0,2} = \frac{D_0}{\sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}}} \tag{42}$$

Tabelle 29 – Vergleich der ermittelten Nassfilmdicken h<sub>0.1</sub>, h<sub>0.2</sub> unter Berücksichtigung der Winkelkorrektur

Gew% EMIM DCA in der Beschichtungslösung	$N_{ca}$	h <sub>0,1</sub> (m)	h <sub>0,2</sub> (m)
10	2,97E-4	6,43E-6	6,43E-6
20	3,28E-4	7,07E-6	6,90E-6
30	3,68E-4	8,04E-6	7,61E-6
50	3,90E-4	1,02E-6	8,79E-6

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide ermittelten Werte für die Nassfilmdicke verglichen. Sie befinden sich hinsichtlich der Größenordnung in guter Übereinstimmung, wie in Tabelle 29 dargestellt. Für die weiteren Berechnungen wird aber h<sub>0.2</sub> benutzt, da diese Berechnung speziell geeignet ist für langsame Beschichtungsgeschwindigkeiten wie im vorliegenden Fall.

Die bisherigen Ergebnisse sind für die Beschichtung eines starren Substrates ermittelt worden. Um jedoch der Beschichtung flexibler Membranen in einem Rollenprozess gerecht zu werden, muss die Berechnung noch erweitert werden. Die Beschichtung wird in diesem Fall nicht klassisch als Dipcoating bezeichnet, sondern häufig als Meniskus-Coating. Dabei wird der Kontakt nur über den Meniskus und nicht durch direkten Rollenkontakt oder Eintauchen in das Beschichtungsbad hergestellt.

Häufig wird bei der Anwendung von Meniskusbeschichtungen eine Transferrolle (applicator roll) [235] benutzt. Diese nimmt die Flüssigkeit aus dem Reservoir auf und überträgt sie auf die laufende Bahn mit dem Zielsubstrat. Die Rolle, auf der sich das Zielsubstrat befindet, wird als "back-up roll" bezeichnet.

In der hier verwendeten Anlage gibt es keine Transferrolle, sondern die Lösung wird direkt auf die Bahn gebracht (vgl. Abbildung 87). Die beiden Konzepte sind jedoch sehr ähnlich und werden im Rahmen dieser Arbeit gleichgesetzt.

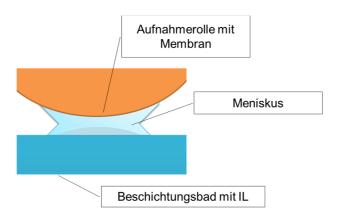


Abbildung 87 – Meniskusausbildung Dipcoating im Rahmen dieser Arbeit.

#### 7.3.4.3. Trockenfilmdicke

Im nächsten Schritt wird die Trockenfilmdicke ermittelt. Crawford *et al.* [228] diskutieren in ihrer Arbeit verschiedene Ansätze hinsichtlich der Mensiskusbeschichtung. Die abgeleitete Trockenfilmberechnung fußt ebenfalls auf der Navier-Stokes-Gleichung. Auch hier wird eine dimensionslose Version eingesetzt und zuerst eine Nassfilmdicke  $T_M$  etabliert. Für diese Arbeit wurde der Ansatz noch um eine Winkelkorrektur des Beschichtungswinkel  $\alpha$  (vgl. Gl. 46) erweitert.  $N_{Ca}$  ist die Kapillarzahl:

$$T_{M} = \frac{0,944}{\sqrt{(1-\cos\alpha)}} N_{C\alpha}^{\frac{1}{6}}$$
(43)

Weiterhin zeigen Crawford *et al.* auch die Einführung eines dimensionslosen Flusses  $Q_M$ , um die Trockenfilmdicke zu ermitteln, und beziehen sich damit auf die Arbeiten von Yang *et al.* [236]:

$$Q_{M} = T_{M} \left( 1 - \frac{1}{3} T_{M}^{2} \right) \tag{44}$$

$$\overline{h} = Q_{M} \xi \left(\frac{\eta - \eta_{s}}{\eta_{0}}\right)^{0,84} \sqrt{\frac{\eta \nu}{\rho_{s} g}} \tag{45}$$

Um die Trockenfilmdicke  $\overline{h}$  zu bestimmen, muss zuerst ein Dichteverhältnis  $\xi$  (zwischen Lösungsmittel und der ionischen Flüssigkeit) und die dynamischen Viskositäten  $\eta$  der Beschichtungslösung,  $\eta_{\mathbb{S}}$  des Lösungsmittel und  $\eta_0$  die Nullviskosität bestimmt bzw. berechnet werden. In der Gleichung ist v wie zuvor die Beschichtungsgeschwindigkeit,  $\rho_{\mathbb{S}}$  die Dichte des Lösungsmittel und g die Erdbeschleunigung:

$$\xi = \frac{\rho_s}{\rho_{\text{ionischeFlüssigkeit}}} \tag{46}$$

wobei  $\rho_s$  die Dichte des Lösemittels ist (kg/m³) und  $\rho_{IL}$  die Dichte (kg/m³) der IL.

$$\eta = \eta_S + \eta_0 w_P^{\beta} \tag{47}$$

Um die Nassviskosität ermitteln zu können, müssen der Gewichtsanteil der IL  $w_p$  (10 Gew.-%  $\stackrel{\frown}{=}$  0,1) und der Viskositätskorrekturfaktor  $\beta$  bekannt sein.

$$\eta_0 = \frac{\eta - \eta_S}{w_P^{\beta}} \tag{48}$$

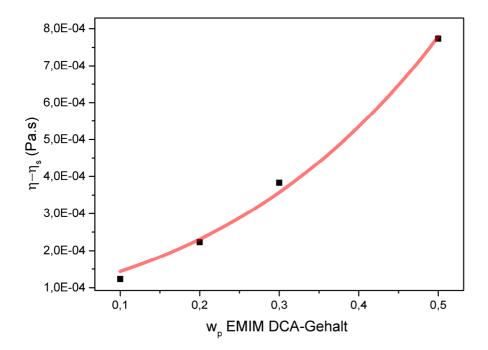


Abbildung 88 – Viskosität-Konzentration-Relation zur Bestimmung des Viskositätskorrekturfaktors  $\beta$  und der Nullviskosität  $\eta_0$ 

Die Nullviskosität  $\eta_0$  leitet sich aus der Beschichtungskonzentration  $w_p$  relativ zur Differenz aus Lösungsviskosität und Lösemittelviskosität ab, wie in Abbildung 88 gezeigt. Nutzt man nun eine Potenzfitfunktion  $y=0.0016x^{1.1431}$  mit einem  $R^2=0.9848$ , kann man  $\eta_0$  mit 0.0016 und  $\beta$  mit 1,1431 bestimmen. Nun ist es möglich  $\bar{h}$  zu ermitteln (Tabelle 30).

Tabelle 30 – Vergleich von berechnetem Trockenfilm  $\bar{h}$  und abgeschätzten Dickenwerten aus der Konzentration der Beschichtungslösung

EMIM DCA-Anteil in Beschichtungslösung (Gew%)	$\overline{h}$ (m)	Abgeschätzte Dickenwerte aus der Konzentration der Beschichtungslösung h <sub>0,2</sub> (m)
10	6,43E-6	6,43 E-6
20	7,07 E-6	6,90 E-6
30	8,04 E-6	7,61 E-6
50	1,02 E-5	8,79 E-6

Die abgeschätzte Trockenfilmdicke wurde auf Basis von  $h_{0,2}$  ermittelt. Der Wert wurde hinsichtlich der Gewichtsprozente korrigiert (z.B. für 10 Gew.-% wurde mit 0,1 multipliziert). Beide ermittelten Dicken sind in guter Übereinstimmung, für die weitere Berechnung wurde aber das Mittel  $\bar{h}$  herangezogen.

### 7.3.4.4. IL-Filmdicke in der Pore

Alle bisherigen Überlegungen sind von der Abscheidung auf einem geschlossenen Substrat ausgegangen. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Konzept auf poröse Strukturen erweitert werden. Durch die Ermittlung der Trockenfilmdicke ist bekannt, wieviel IL sich an der Oberfläche der porösen Struktur befindet. Durch die Ermittlung von  $\bar{h}$  kann die für die Füllung der Poren  $V_{Pore}$  zur Verfügung stehende Menge bezogen auf den Quadratmeter bestimmt werden (Gl. 55):

$$V_{Pore} = \overline{h} - h_{res} \tag{49}$$

Um  $h_{res}$ , zu ermitteln, muss die Höhe des an der Oberfläche bleibenden Films berechnet werden. Dies geschieht über die Eindringgeschwindigkeit  $v_{pen}$  (vgl. Gl. 53) der IL, welche über die folgende Gleichung bestimmt wird (Gl. 54):

$$\nu_{\text{pen}} = \left(\frac{2\sigma\cos\Theta}{\rho r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t \tag{50}$$

Die Gleichung wird für t = 1 sec gelöst, wodurch der Zeitterm wegfällt.

Da die Eindringtiefe auch vom Kontaktwinkel  $\theta$  abhängt, wurde dieser bereits zuvor für alle Lösungen mit Null ermittelt. Der Kosinus von Null ist eins, sodass auch dieser Term wegfällt und nur noch  $\rho$  Dichte,  $\sigma$  Oberflächenspannung und r Porenradius (ermittelt durch REM-Aufnahmen vgl. Tabelle 23) in die Gleichung einfließen.

Entsprechend der Arbeiten von De Gennes *et al.* [237] existiert ein Zusammenhang zwischen Beschichtungsgeschwindigkeit v und Eindringgeschwindigkeit  $v_{pen}$ , der es erlaubt, die Höhe des Restfilms  $h_{res}$  an der Oberfläche unter Berücksichtigung der Trockenfilmdicke  $\bar{h}$  zu bestimmen:

$$h_{res} = \frac{\overline{h}\nu}{\nu_{pen}} \tag{51}$$

Aus der Höhe  $\bar{h}$  und  $h_{res}$  unter Berücksichtigung der Fläche kann das Volumen  $V_{pore}$ , das für die Pore zur Verfügung steht, abgeleitet werden.

$$V_{Pore} = (\overline{h} - h_{res}) \cdot 1m^2 \tag{52}$$

Hierzu wird das Gesamtvolumen durch die Anzahl der Poren pro Quadratmeter  $n_{pore}$  und den Porenradius r bestimmt. Das Volumen  $V_{pore}$  einer einzigen Pore ist somit berechenbar. Kennt man die Geometrie der Pore, ist die erreichbare Höhe, also die Schichtdicke des IL-Films, zu ermitteln.

Bei der Betrachtung der Pore ist es wichtig, Überlegungen über die genaue Form anzustellen. Häufig werden Poren als ideale Kapillare angenommen, doch die REM-Aufnahmen im Rahmen dieser Arbeit empfehlen eine andere Geometrie, nämlich die des Kegelstumpfes (vgl. Gl. 56). Somit wurden der obere r und untere Radius R in die IL-Filmdicken für eine Pore in Form eines Kegelstumpfes eingeführt.

$$h_{Pore} = \frac{3\left(\frac{V_{Pore}}{n_{Pore}}\right)}{\pi} \frac{1}{(R^2 + Rr + r^2)}$$
(53)

Als oberer Radius r wurde der Porenradius aus der REM-Analysegenommen und auch R wurde auf Basis der Bildanalyse mit 80-200 nm ermittelt. Die Anzahl der Poren  $n_{pore}$  wurde über die Oberflächenporosität bestimmt. Je kleiner R gewählt wird, desto tiefer ist die Eindringtiefe.

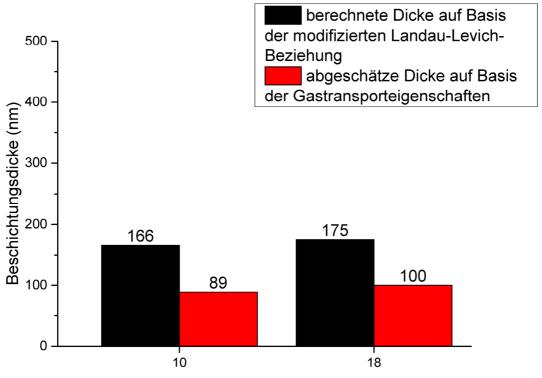
Die folgenden Berechnungsparameter wurden aus den REM-Aufnahmen ermittelt und für die finale IL-Filmdicke benutzt (Tabelle 31).

Tabelle 31 – Berechnungsparameter zur Ermittlung der finalen IL-Filmdicke.

	Beschichtungs- konzentration EMIM DCA (Gew%)	Oberer Radius r (nm)	Unterer Radius R (nm)	n <sub>pore</sub> (Anzahl der Poren/m²)
M2	18	11,4	120	1,32E15
M5	10	10,9	90	1,33E15

Um die Daten der theoretischen Betrachtung mit realen Messungen zu vergleichen, wurden folgende Überlegungen angestellt:

Da die normierte Permeabilität für M5 mit der Permeabilität einer vollgefüllten M5-Membran mit bekannter Dicke ins Verhältnis gesetzt werden kann, wird eine Ähnlichkeit bestimmt. Konkret bedeutet dies, dass bei der mit EMIM DCA vollständig gefüllten M5-Membran bei einer Schichtdicke von 24  $\mu$ m 17,6 Barrer CO<sub>2</sub>-Permeabilität gemessen wurden (Abbildung 80). Die normierte CO<sub>2</sub>-Permeabilität bei einer Beschichtung mit 10 Gew.-% EMIM DCA ist 3383 normalisierte Barrer, also beträgt die abgeschätzte Dicke der Dünnschichtbeschichtung der IL 125 nm  $\pm$  12,5 nm.



% Gewichtsprozent EMIM DCA in der Beschichtungslösung

Abbildung 89 – Abgeschätzte Beschichtungsdicke von EMIM DCA gegenüber der berechneten Dicke.

Die berechnete Schichtdicke aus Abbildung 89 erreicht trotz einer Abweichung von 40%. hinsichtlich der Größenordnung eine relativ gute Übereinstimmung mit den abgeschätzten Werten. Schon bei der gut untersuchten Dickenberechnung von Polymerdünnfilmen kommt es zu Abweichungen zwischen Theorie und praktischen Experimenten.

Außerdem muss hinsichtlich des Berechnungskonzeptes hinzugefügt werden, dass einige Vereinfachungen angewandt wurden, um eine Abschätzung zu präsentieren. Beispielsweise wurde keine Korrektur für die Oberflächenrauhigkeit [238] oder Tortuositätseffekte der Poren berücksichtigt. Auch ist ein Messfehler im Rahmen der Gastransportmessung vorhanden, der ebenfalls zu Abweichungen führen kann. Zusammenfassend kann man aber anmerken, dass die Größenordnung der Dicke gut getroffen ist und somit ein Konzept zur Abschätzung der Schichtdicke von ILs in porösen Membranen vorgestellt werden konnte.

#### **7.4.** Fazit

Bisher sind kaum großtechnisch anwendbare Konzepte zur Beschichtung von ionischen Flüssigkeiten auf porösen Substraten dokumentiert worden. Hinsichtlich der Gastransporteigenschaften sind Dünnschichtmethoden von herausragendem Interesse, welche nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht untersucht worden sind. Ein Grund, diese Methode in der Vergangenheit nicht zu berücksichtigen, könnten Bedenken hinsichtlich der Stabilität der SL-Membran sein.

Die vorliegende Arbeit konnte die Verwendung kommerzieller nichtisoporöser Membranen als Matrixmaterial für IL-Dünnschichtbeschichtungen zeigen. Durch die Verwendung von Polyacrylnitril sind Fragen hinsichtlich der Morphologie und der Porenstruktur in den Fokus

getreten. Es konnte gezeigt werden, dass eine schmale, aber nicht notwendigerweise isoporöse Porenverteilung sich sowohl auf die Stabilität wie auch auf die Beschichtbarkeit positiv auswirkt. Des Weiteren wurden drei vielversprechende ionische Flüssigkeiten sowohl mit Spincoating als auch Dipcoating beschichtet und die Vor- und Nachteile beider Konzepte diskutiert.

Außerdem konnte der Einfluss der physikalischen Parameter der Beschichtungslösung auf das Dickenergebnis gezeigt werden. Besonders der Einfluss der Viskositätsänderung und der der Änderung der Oberflächenspannung scheinen relevant. Die Landau-Levich-Gleichung bildet einen guten Ausgangspunkt zur Vorabeinschätzung der Beschichtungsdicke von ILs in porösen Substraten.

Allerdings sollte in weiteren Untersuchungen die Übertragbarkeit auf andere ILs, Lösungsmittel, wie auch Substrate untersucht werden. Ein wichtiger Aspekt für zukünftige Arbeiten ist die Frage, ob dieses Konzept auch auf einen größeren Maßstab übertragen werden kann. Im folgenden Kapitel werden erste Versuche hinsichtlich der Skalierbarkeit aber auch kommerzieller Anwendung diskutiert. Eine detaillierte kommerzielle Betrachtung ist im Appendix zu finden.

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

## 8.1. Einleitung

Für neue Materialien wie ILs ist es oft schwer, trotz einzigartiger Eigenschaften den Sprung zu einer realen Anwendung zu erzielen. Folglich kann ein skalierbarer Prozess für diese Materialien einen Entwicklungsimpuls [239] liefern.

Basierend auf den Versuchen im Modellmaßstab aus dem Abschnitt 7.3.3.2. wird der Transfer auf eine größere Beschichtungsanlage vorgestellt. Zusätzlich werden Betriebsparameter für die Produktion eines mit SLM gepackten Moduls erarbeitet. Abschließend werden Versuchsergebnisse des Betriebs einer Gaspermeationspilotanlage zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksrauchgasen vorgestellt, bei welchem das SLM-Modul verwendet wurde.

In diesem Kapitel werden grundsätzliche Überlegungen für die Eignung von SLM Flachmembranen an Hand von Prozesssimulationen bewertet. Dann werden die Ergebnisse der technischen Beschichtungsanlage diskutiert. Auf Basis der daraus resultierenden Flachmembranen wurde anschließend ein GS-Taschenmodul gefertigt. Dieses wurde zuerst unter Laborbedingungen und anschließend unter Realbedingungen getestet. Abschließend wird eine Kostenbewertung für ein solches Taschenmodul vorgestellt und mit konventionellen Membranen verglichen.

## 8.2. Materialien & Methoden

## 8.2.1. Chemikalien

Tabelle 32 – Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Name	Lieferant	CAS
EMIM DCA	Sigma - Aldrich	370865-89-7
EMIM Tf2N	Sigma - Aldrich	174899-82-2
E 41	Wacker Chemie	n.a.
Dehesiv 944	Wacker Chemie	n.a.
Methanol	Sigma - Aldrich	67-56-1
Isooktan	Sigma - Aldrich	540-84-1

## 8.2.2. Geräte

Tabelle 33 – Übersicht über die verwendeten Geräte.

Name	Name	Lieferant
Zangenschweißgerät		Polystar
Klimaschrank	Serie MK	Binder
Vakuumtrockenschrank	VT 6025	Thieme
Rheometer	MCR 502 Rheometer mit Couettegeometrie (DG26.7/Q1)	Anton Paar
Kontaktwinkelmessgerät	DSA100 Droplet Investigator	Krüss (Germany)
IR-Kamera	Infrarot-Thermometer TG165 Optik 24:1 -25 bis +380 °C Pyrometer	FLIR
Druckanstiegs/Volumenkonstant- Anlage - Pressure increase (PI)		HZG
"Time-Lag"-Anlage		HZG

# 8.2.3. Anlagen

Tabelle 34 – Anlagen Technikumsmaßstab

Name	Lieferant
Beschichtungsanlage	HZG
Testkreislauf SIHI	Sterling SIHI (heute Flowserve SIHI Pumps)

# 8.2.4. Methoden

8.2.4.1. "Time-lag"-Experimente zur Bestimmung der Permeation und des Arrheniusplots

Die Messungen wurden analog zu Kapitel 6.2.3.6 durchgeführt

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

## 8.2.4.2. Druckanstiegsanlage

Für die Charakterisierung wurde ein Membranstanzling in einer Druckanstiegsanlage untersucht. Die Anlage verfügt über eine runde Testzelle (Durchmesser 75 mm), an die ein konstantes Permeat- und Feedvolumen angelegt wird. Der Aufbau ist in ein thermisch isoliertes Gehäuse eingebunden und kann dauerhaft bei bis zu 100 °C betrieben werden. Die Feedgase (z.B. Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Butan) können über die Hausleitungen oder aus einer Gasflasche bei bis zu 0,3 bar Überdruck eingespeist werden.

Zuerst wird der Aufbau evakuiert und anschließend die Membran mit dem gewünschten Druck beaufschlagt. Dabei wird der Feeddruck langsam geringer und der Permeatdruck erhöht sich entsprechend. Ist der gewünschte Permeatdruck (max. 13 mbar) erreicht, wird das System erneut evakuiert und die Messung beginnt von neuem. Insgesamt wird die Messung pro Gas- und Temperatursprung neun Mal wiederholt.

Die Permeanz  $L_n$  wird entsprechend der aus 4.3.5.2 vgl. Gl. 36 bekannten Gleichung für jedes Gas und jede Temperatur einzeln ermittelt.

Die Permeanzen von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, und CO<sub>2</sub> wurden bei 30 °C ermittelt.

## 8.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Beschichtungsparameter aus der Laborbeschichtung (vgl. 7.2.3.2) wurden auf eine Technikumsanlage (70 cm Beschichtungsbreite) übertragen.

Die vorhandene Dünnschichtbeschichtungsanlage für Polymerfilme wurde hier eingesetzt. Abbildung 90 zeigt diese sowohl in einer schematischen Darstellung als auch auf einem Foto. Die Membran (Bahn) wird in die Membranvorlage eingespannt und über den Ofen bis zur Aufwicklung geführt. Pro Beschichtungslauf konnte nur ein Beschichtungsschritt durchgeführt werden, da keine Bahnumlenkung vorhanden war. Der Ofen der Anlage kann auf bis zu 140 °C aufgeheizt werden. Die Beschichtungsbreite im Rahmen dieser Arbeit liegt bei ca. 50 cm. Entsprechend der Anwendung kann die Beschichtungsbreite aber frei variiert werden bis zu einer Maximalbreite von 70 cm.

# 8. Scale Up und Modulprotyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

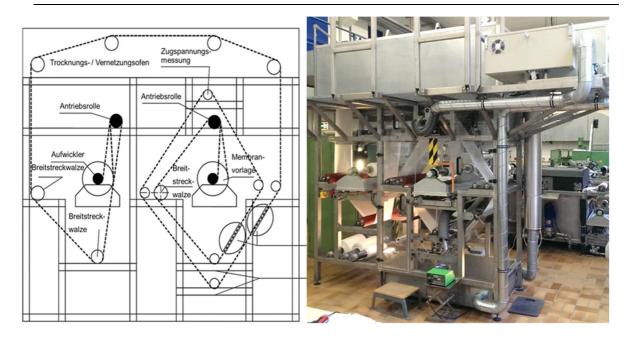


Abbildung 90 – Beschichtungsanlage: Schematischer Aufbau links, Foto rechts.

Um zu bewerten, welche ILs für die Beschichtung im Technikumsmaßstab von Interesse sind, wurde auf Basis der "Time-Lag"-Daten (vgl. 6.3.4 und 7.2.2.7) der bekannten Membran M2 (vgl. 7.3.1) und mittels der berechneten Beschichtungsdicke (vgl. Ergebnisse), die Permeanz der SL-Membranen berechnet.

Tabelle 35 – CO<sub>2</sub> Permeanzen EMIM DCA, EMIM Tf2N, EMIM TCB

Abkürzung IL	CO₂ Permeabilität (Barrer) @30°C in M2	CO₂ Permeanz (Nm3/(h·bar·m2)) @30 °C in M2	ldeale CO₂ /N₂ Selektivität α
EMIM DCA	15	0,33	~55
EMIM TCB	100	2,16	~42
EMIM Tf2N	335	7,23	~35

Diese Daten wurden anschließend in einen Performanceplot übertragen [240] und sind in Abbildung 91 dargestellt.

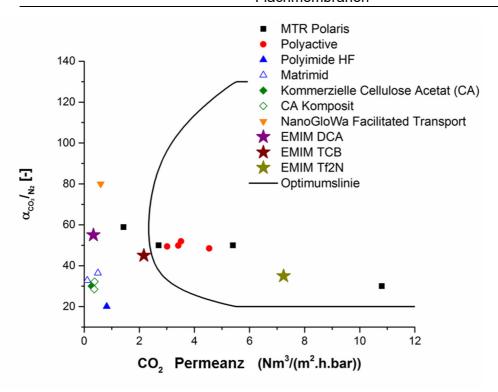


Abbildung 91 – Performanceplot nach Merkel et al. [240]

Abbildung 91 zeigt, dass die ILs EMIM Tf2N und EMIM TCB auf Grund ihrer hohen Permeanz gute Ausgangsstoffe für die Flachmodulherstellung sind. EMIM DCA ist trotz hoher Selektivität weniger geeignet für den Einsatz im Modul, da die Permeanz gering ist. Neben der Leistungsfähigkeit wurde auch die Temperaturstabilität der ILs in der Membran M2 untersucht. Dazu wurde dafür ein Arrheniusplot (Abbildung 92) an der "Time-Lag"-Anlage bei 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C erstellt. Dies ist notwendig, um das Verhalten bei einer Anwendungstemperatur von ~50 °C abzuschätzen.

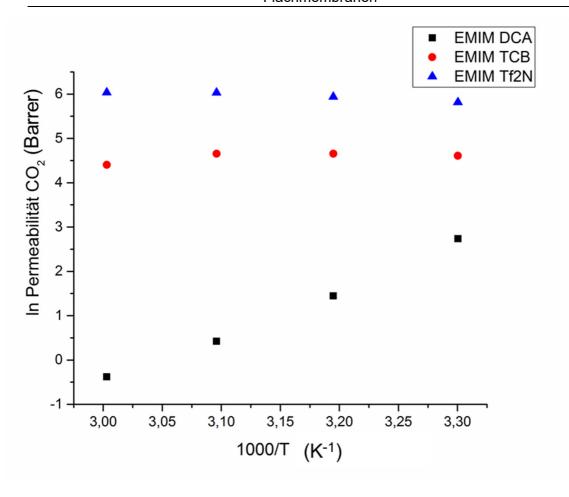


Abbildung 92 – Arrheniusplot der CO<sub>2</sub>-Permeabilität der untersuchten ILs in M2 (PAN-Membran) bei 30 / 40 / 50 / 60 °C.

Die EMIM DCA zeigt im Arrheniusplot ein sehr ungewöhnliches Verhalten, da sowohl Selektivität als auch Gaspermeabilität ab 40 °C abfallen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten chemische Unverträglichkeiten sein. Da EMIM DCA in der TGA-Untersuchung bis 350 °C stabil war (nicht inkludiert) und auch PAN thermisch hoch stabil ist, muss davon ausgegangen werden, dass das Zusammenspiel bei erhöhter Temperatur problematisch ist. Trotzdem wurde für erste Beschichtungsversuche EMIM DCA ausgewählt, da diese im Gegensatz zu den beiden anderen nicht toxisch ist. Außerdem ist diese IL, wie in Abschnitt physikalischen 7.3.3.2 beschichten und die gezeigt, gut zu Parameter Beschichtungslösung sind bekannt.

#### 8.3.1. Prozesssimulation

Für die wirtschaftliche und ingenieursmäßige Bewertung eines Prozesses sind Vorkalkulationen sinnvoll, denn sie zeigen auf, ob sich ein neues Verfahren behaupten kann [241]. Mit Prozesssimulationen kann eine detailreiche Abschätzung erreicht werden. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit gewählt, um den Einsatz der ILs zu evaluieren. Anschließend wurden die Ergebnisse mit dem Performanceplot und der Arrheniusuntersuchung verglichen. Hierzu wurde die Leistung von EMIM DCA, EMIM Tf2N und EMIM TCB mit Aspen Custom Modeler ® (ACM) – [242] einer Simulationssoftware für Verfahrenstechnik – untersucht.

Die Prozesssimulation erlaubt es durch genaue Beschreibung aller Bedingungen in einem Prozess das reale Trennergebnis eines Moduls mit einer definierten Membran (bei Vorhandensein ihrer Permeationsdaten) vorauszusagen. Dazu wird eine Reihe komplexer

Gleichungssysteme gelöst, die anschließend Prognosen erlauben. Die erstellten und in ACM implementierten Membranmodulmodelle [78] wurden verwendet, um Prognosen hinsichtlich der Membranfläche bei einer geforderten Retentatreinheit zu treffen. Darüber hinaus kann die Permeatzusammensetzung bestimmt werden. Für die abschließende ökonomische Betrachtung ist die Membranfläche von großer Bedeutung. Sie ist ein starker Kostenfaktor bei kostenintensiven Rohstoffen wie ionischen Flüssigkeiten. Neben den Membranrohstoffen sind die wichtigsten Kostenfaktoren der Kompressor, die Vakuumpumpe und die Membranmodulbehälter aus Stahl.

Für die Simulation wurden die Eingangs- und Ausgangsparameter der Anlage für das fertige Modul verwendet [243]. Die berechneten Permeanzen (vgl. Tabelle 32) bilden den Startpunkt für die Berechnungen.

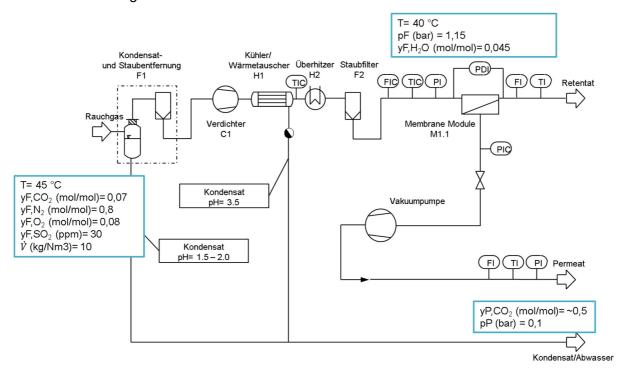


Abbildung 93 – Fließbild der Rauchgasabtrennung am HZG- Blockheizkraftwerk (vereinfachte Darstellung nach [243]).

Abbildung 93 zeigt ein einfaches Grundfließbild des Gaspermeationsprozesses, wichtige Eingabe und Ausgabewerte sowie einige der in der Pilotanlage vorhandenen Messsensoren. Das feuchte Rauchgas wird zuerst durch einen Flüssigkeitsabscheider geleitet und hierbei auf einen mit Wasserdampf gesättigten Zustand gebracht. Um die Kondensation auf den Membranmaterialien zu verhindern, wird das Gas in einem Wärmeüberträger H1 abgekühlt und anschließend auf etwa 5 °C über Taupunkttemperatur von H<sub>2</sub>O überhitzt. So versucht man, die Kondensation von NOx mit Wasser und somit die Bildung von Säuren zu verhindern. Zur Entfernung von Feststoffpartikeln dient der Filter F2. Für die Simulation wurde dann ein vereinfachter Prozess gewählt.

# 8. Scale Up und Modulprotyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

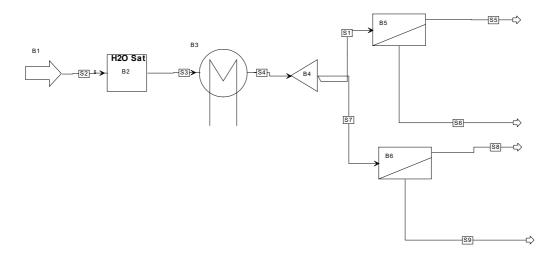


Abbildung 94 – Berechnungsfließbild aus Aspen Costum Modeler™ (Die Berechnungen wurden von Patrik Klingeberg unter Mithilfe des Autors durchgeführt).

Das Rauchgas wird nach dem Feedblock (vgl. Tabelle 36) mit Wasserdampf gesättigt (B2). Anschließend wird das Rauchgas in Block B3 auf 30 °C erwärmt. In Block B4 wird der Strom S4 vervielfacht, so dass in den Membranmodulen B5 und B6 die gleichen Feedströme eintreten und somit unterschiedliche Membranmaterialien bei gleichen Bedingungen miteinander verglichen werden können. Bei der Simulation wurden folgende Vereinfachungen in dem Membranmodul Modellen festgelegt: isotherme Vorgänge, ideales Gas, konstante Permeanzen LCO2 = 1,15 Nm³/(h·m²-bar); LH2O = 11,5 Nm³/(h·m²-bar); LN2 = 0,0427 Nm³/(h·m²-bar); LO2 = 0,083 Nm³/(h·m²-bar), kein retentatseitiger Druckverlust, kein permeatseitiger Druckverlust, keine Konzentrationspolarisation<sup>6</sup>, Festlegung des Permeatdrucks auf 100 mbar. Das Membranmodul ist bei B5 = PolyActive™ bzw. B6 = IL.

(Hindernisse) geschaffen werden.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Konzentrationspolarisation tritt auf, wenn sich durch hohen Fluss die gut permeierende(n) Komponente(n) an der Membranoberfläche stark anreichert. Dann kommt es zu einer Reduzierung ihrer Triebkraft, während umgekehrt die Triebkraft der Komponenten, die man zurückhalten will, erhöht wird. Abhilfe kann durch spezielle Flussverhältnisse (laminar oder turbulent) oder durch Umlenker

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

Tabelle 36 – Eingangsparameter für die Simulation (Feed).

Parameter	Einheit	Eingangswert S1
Volumenstrom V	Nm3/hr	10
Molstrom N	kmol/hr	0,446
Massestrom M	kg/hr	13,53
Druck p	Bar	1,1
Temperatur T	°C	25
z(*)Molbruch		
z("CO2")	kmol/kmol	0,13
z("H2O")	kmol/kmol	0
z("N2")	kmol/kmol	0,81
z("O2")	kmol/kmol	0,06

Für die Bestimmung der Membranfläche und der Permeatkonzentration wurde die Retentatkonzentration auf z("CO2") = 0,05 kmol/kmol festgesetzt.

Tabelle 37 – Simulationsergebnisse für die Permeatkonzentration und Ermittlung der notwendigen Membranfläche für die Trennaufgabe bei Festlegung der Retentatkonzentration auf 0,05 kmol/kmol.

	z("CO2") (kmol/kmol)	Benötigte Membranfläche (m²)	Permeat Flowrate (Nm3/h)
PolyActive™	0,51	4,56	1,63
EMIM DCA	0,53	70,34	0,11
EMIM Tf2N	0,51	3,06	2,43
EMIM TCB	0,52	10,36	0,72

Tabelle 37 zeigt deutlich, dass EMIM DCA trotz exzellenter Gasselektivität nicht konkurrenzfähig gegenüber einer weniger trennselektiven IL wie EMIM TCB ist. Der Flächenbedarf und somit die Membrankosten (vgl. Tabelle 48) sind zu hoch bei gleicher Trennleistung. Damit stimmt diese Untersuchung gut mit den Ergebnissen des Performanceplots überein. Überraschend war hier, dass in diesem Set-up EMIM Tf2N hinsichtlich der benötigten Membranfläche besser als der Benchmark PolyActive™ abschneidet.

# 8.3.2. Beschichtungsversuche Technikumsmaßstab<sup>7</sup>

Um ein funktionsfähiges Modul herzustellen, wurden insgesamt drei Beschichtungsversuche durchgeführt. Im folgenden Abschnitt werden die zur erfolgreichen Herstellung von Membrantaschen notwendigen Teilschritte vorgestellt.

131

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Dieser Abschnitt wurde mit Unterstützung von Patrik Klingeberg unter der Betreuung von Jan Wind bearbeitet.

# 8. Scale Up und Modulprotyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

Tabelle 38 – Übersicht über die Beschichtungsversuche an der Technikumsanlage.

Versuchsbezeichnung	lonische Flüssigkeit	PAN-Membran	Blocking Liquid	PDMS
Versuch 1	EMIM DCA	M5	Ja	Ja
Versuch 2	EMIM Tf2N	M5	Nein	Ja
Versuch 3	EMIM Tf2N	M2	Nein	Ja

Im Gegensatz zur Untersuchung in Kapitel 7.3.3.2 sollte hier eine zusätzliche Schicht PDMS zum Schutz gegen Entleerung durch Oberflächenbeschädigungen appliziert werden, wie in Abbildung 95 dargestellt. PDMS ist nicht gasselektiv und stellt keinen Gastransportwiderstand dar.

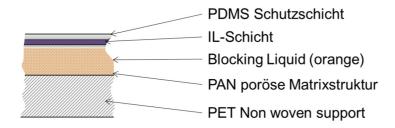


Abbildung 95 - Schichtaufbau der SLM-Membran mit verdampfbarem Blocking Liquid

#### 8.3.2.1. Erster Beschichtungsversuch EMIM DCA auf M5

Wie bereits diskutiert, wurden in ersten Beschichtungsversuchen die PAN-Membran M5 mit geschlossener Morphologie ohne Macrovoids und die IL EMIM DCA wie die Materialien in Kapitel 7.2.1 eingesetzt (vgl. Tabelle 38). Um das gesundheitliche Risiko während der Beschichtung zu minimieren, wurde wie eingangs diskutiert EMIM DCA eingesetzt, da diese als einzige der ionischen Flüssigkeiten kein toxisches Potential hat.

Tabelle 39 – Übersicht Beschichtungsparameter – erster Versuch.

Beschichtungsparameter	
PAN-Membran	M5
Name IL	EMIM DCA
Konzentration der Beschichtungslösung IL	10 wt-% in MeOH
Blockierungsfluid	Cyclohexan
Konzentration PDMS-Beschichtungslösung	1 wt-% in Isooktan (Elastosil® E 41)
Bahngeschwindigkeit	0,6 m/min
Bahnbreite	28 cm
Bahnspannung	100 N/m²
Ofentemperatur	100 °C / 30 °C
Raumtemperatur während der Beschichtung	~23 °C

#### 8.3.2.1.1. Beschichtung

Der Aufbau beinhaltete drei Schichten. Daher wurde die Membran insgesamt dreimal mittels Meniskusbeschichtung überzogen:

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

- Zuerst Beschichtung des Blockierungsfluids ohne Einsatz des Trockenofens
- Anschließend die IL-Beschichtungslösung mit Ofeneinsatz
- Zuletzt die PDMS-Beschichtung mit Ofeneinsatz

Da keine Umwicklung vorhanden war, musste die Bahn nach jedem Schritt wieder zurückgefahren werden. Für eine zukünftige industrielle Umsetzung sollten Bahnumlenkungen eingebaut werden, um mögliche Fehler beim Rückwärtswickeln zu vermeiden.

Abbildung 96 zeigt die Meniskusbeschichtung. Die Beschichtungslösung wird aus einem Reservoir angesaugt und dann über eine Transferrolle (Metall) und den Meniskus kontaktfrei auf die Bahn übertragen.

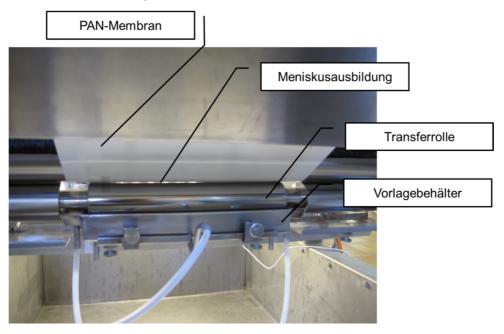


Abbildung 96 – Foto der Meniskusbeschichtung

Als Blockierungsfluid wurde Cyclohexan als erste Schicht appliziert. Vor der Untersuchung war unklar, ob durch Variation der Bahngeschwindigkeit Cyclohexan sofort verdunstet oder erst im Ofen verdampft. Die empirische Knudsengleichung legt nahe, dass bei einer erhöhten Beschichtungsgeschwindigkeit das Lösemittel schneller verdunstet und so der Einfluss der Bahngeschwindigkeit relevant ist [244]. Zur genaueren Untersuchung wurden mit Hilfe einer Infrarotkamera Aufnahmen gemacht. Bereiche, in denen das Lösemittel verdunstet, sind durch Wärmeentzug aufgrund des Entzugs der Verdampfungsenthalpie blau gekennzeichnet.

Mit Hilfe des Maßstabs der Infrarotaufnahme und durch Kenntnis der Bahngeschwindigkeit konnte die Verweilzeit des Blocking Fluids bestimmt werden.

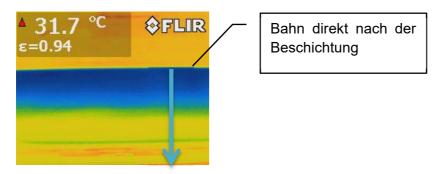


Abbildung 97 – IR-Kameraaufnahme des ersten Meters der Beschichtung (Bahnrichtung von oben nach unten, blau [2 °C] zu gelb [RT]): gelbe Bereiche, in denen die Verdampfung von Cyclohexan abgeschlossen war, traten schon nach ca. 30 cm auf. In den blauen Bereichen ist die Verdampfung noch nicht abgeschlossen.

Das Blockierungsfluid war also schon vor der nachfolgenden IL-Beschichtung verdampft. Folglich kann nur von einem geringen Blockierungseffekt ausgegangen werden (z.B. durch Lösungsmittelreste an der inneren Oberfläche der Membran). Für weitere Versuche könnte ein anderes Lösemittel mit höherem Siedepunkt wie zum Beispiel 1,3,5-Trimethylcyclohexan eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist eine Unmischbarkeit mit der Beschichtungslösung. Außerdem müssen die Kosten und die Toxizität berücksichtigt werden.

Bei der IL-Beschichtung wurde gezeigt, dass trotz der niedrigen Viskosität der Beschichtungslösung ein abrissfreier kontinuierlicher Film gebildet werden konnte. Eine visuelle Inspektion der Beschichtung hat keine offensichtlichen Defekte gezeigt (Abbildung 98).

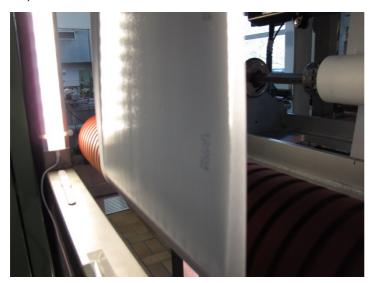


Abbildung 98 – Foto der beschichteten Bahn zeigt ein defektfreies Beschichtungsbild.

Nach erfolgreicher Beschichtung wurde die Membranbahn im Ofen bei 100 °C getrocknet. Beim Verlassen des Heizkanals hat sich eine unerwartete Gelbfärbung gezeigt. Hierfür ist wahrscheinlich das temperaturinduzierte Anlösen der PAN-Membran durch die ionische Flüssigkeit verantwortlich. Die Gelbfärbung weist auf einen Zusammenbruch der Schwammstruktur hin. Daher war die ursprünglich gute IL-Schicht nicht mehr intakt. Diese Beobachtung wurde auch durch Überdruckmessung ohne Trennselektivität (Überdruckmessung CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) bestätigt. Durch das Fehlen einer intakten IL-Schicht war der Gasdurchtritt im Gegensatz zu einer funktionsfähigen Membran beschleunigt. Das Ergebnis

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

ist vergleichbar mit den Ergebnissen des Arrhenius-Plot (Abbildung 92), die bereits auf Probleme ab 40 °C hinweisen.

Bei dem folgenden zweiten Beschichtungstest wurde die Ofentemperatur auf 30 °C reduziert und das Ergebnis fiel deutlich besser aus. Die Gelbfärbung konnte beinahe vollständig vermieden werden und die Gasselektivität war deutlich verbessert. Die ideale Gasselektivität CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> von ~55 wurde erreicht.

Auf diesen Beschichtungsschritt folgte dann die Polydimethylsiloxan-Schicht (PDMS) ohne Temperaturlast. Auf die Trocknung konnte verzichtet werden, da es sich hierbei um durch Kondensation vernetztes PDMS handelt.

PDMS eignet sich für die Herstellung einer Schutzschicht, da es über deutlich höhere  $CO_2$ und  $N_2$ -Permeabilitäten als die IL verfügt, aber über geringere Gasselektivität [245]. Die Gaspermeabilität bei 35 °C wird mit 3800 Barrer und die Stickstoffpermeabilität mit 400 Barrer angegeben. Daraus ergibt sich eine Gasselektivität von 9,5, was deutlich unter der Performance von EMIM DCA mit ~ 55 liegt.

Das Lösemittel Isooktan wurde in Vorversuchen auf seine Unmischbarkeit sowohl mit der ionischen Flüssigkeit als auch mit der Beschichtungslösung als unproblematisch eingestuft und daher als Lösemittel für PDMS eingesetzt.

Das Ergebnis nach der PDMS-Beschichtung war vielversprechend, da die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität mit 57 erreicht wurde.

Die Abschlussbeschichtung der Membran mit PDMS hat zwei positive Effekte. Zum einen kann das Risiko des Austretens durch das hydrophobe PDMS vermutlich reduziert werden. Um diesen Aspekt zu untersuchen, sollten in der Zukunft Langzeitversuche unternommen werden. Zum anderen können Beschichtungsmikrodefekte durch das PDMS kompensiert werden. Diese Technik ist schon lange bei polymeren Dünnschichtbeschichtungen an PAN-Membranen bekannt.

Um die Probleme mit EMIM DCA ab 40 °C zu überwinden, wurden drei Lösungsstrategien entwickelt:

#### 1. Chemische Modifikation der PAN-Membran

Hierbei kommt zum Beispiel die Zyklisierung von PAN bei hohen Temperaturen in Frage. Der Vorteil hierbei ist, dass keine weiteren Parameter geändert werden müssen. Andere chemische Stabilisierungsmaßnahmen durch Funktionalisierung der PAN-Membrane müssten bereits bei der Herstellung des Substrates berücksichtigt werden. Diese Funktionalisierung würde den Rahmen dieser Untersuchung sprengen.

### 2. Wechsel der ionischen Flüssigkeit: z.B. zu EMIM Tf2N

Im vorangegangen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass die Verwendung von EMIM Tf2N eine gute Lösung für Beschichtungsversuche ist. Die IL ist sowohl temperaturstabil, wie im Arrhenius-Plot dargestellt (vgl. Abbildung 92), als auch permeabel. Für erste Versuche wurde EMIM Tf2N nur wegen seiner Toxizität nicht eingesetzt.

#### 3. Wechsel der Membranmatrix: z.B. zu PSU oder PVDF

Dieses Konzept würde weitreichende Screenings zur Beschichtungsfähigkeit erfordern, da die Morphologie der Membranen entscheidend für die Herstellung einer funktionsfähigen Membran ist. Hierfür müssten die Membranen über eine enge Porenverteilung und eine ausreichend dicke Schwammstruktur ohne Macrovoids verfügen. Auch ist die Benetzbarkeit

relevant. Für zukünftige Arbeiten ist es von großem Interesse, dieses Konzept zu verfolgen, da andere Membranen über eine größere Oberflächenporosität als PAN (PAN-Oberflächenporosität ~12 %) verfügen. So könnte mehr IL-beschichtete Membranfläche für den Gastransport zur Verfügung stehen, was zu einer Erhöhung der Flussleistung und somit zur Reduktion des Membranbedarfs führen würde.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nur Konzept 1 und 2 berücksichtigt werden.

### 8.3.2.1.2. PAN-Zyklisierung

Die PAN-Zyklisierung ist ein bekanntes Verfahren [246] zur Postfunktionalisierung von PAN-Filmen. Durch die Ringbildung der Cyanogruppen unter Einwirkung von Sauerstoff ist eine höhere chemische Stabilität im Vergleich zum Rohmaterial zu erwarten.

Der in der Membran eingeschlossene Luftsauerstoff ist ausreichend zum Start der Reaktion. Dennoch muss zur Verringerung von Beschädigungen anderer Komponenten der Membran unter leichtem Vakuum gearbeitet werden.

Abbildung 99 – Schematischer Reaktionsmechanismus der Zyklisierung von PAN.

Proben der Membran M5 wurden bei 180 °C in einem Vakuumtemperaturtrockenschrank zwei Stunden zyklisiert und anschließend analog dem Vorgehen in Kapitel 4 mit einer 10 Gew.-%-Lösung EMIM DCA aus MeOH beschichtet. Untersuchungen in der "Time-Lag"-Anlage haben aber keine zufriedenstellenden Gasselektivitäten gezeigt. Um zu untersuchen, wie sich das Zyklisieren auf die Membranmorphologie auswirkt, wurden REM-Aufnahmen gemacht.

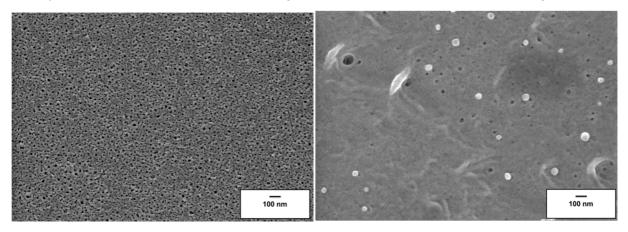


Abbildung 100 – Oberflächen REM der PAN-Membran vor (links) und nach (rechts) der Zyklisierung.

Abbildung 100 gibt Hinweise darauf, dass sich die Struktur der Membran verändert hat. An der Oberfläche sind nun kaum mehr offene Poren zu finden.

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

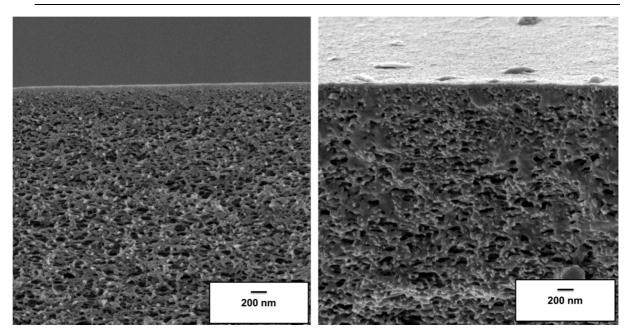


Abbildung 101 – REM-Querschnittsaufnahme der PAN-Membran vor (links) und nach (rechts) der Zyklisierung.

Die Membran beginnt zusammenzuschmelzen, wie Abbildung 101 zeigt. Die Morphologie ändert sich in großem Umfang durch die chemisch-thermische Modifikation. Daher eignet sich die Zyklisierung von PAN nicht für eine Stabilisierung der Membran. Im Folgenden wurde daher der zweite Ansatz, der Austausch der ionischen Flüssigkeit, verfolgt.

#### 8.3.2.2. Zweiter Beschichtungsversuch EMIM Tf2N auf M5

Bei einem neuerlichen Beschichtungsversuch wurde wiederum die Membran M5 eingesetzt (vgl. Tabelle 38). Die Beschichtungsparameter wurden weitgehend gleich belassen (vgl. Tabelle 39). Nur die Ofentemperatur und die ionische Flüssigkeit wurden geändert.

Tabelle 40 – Übersicht Beschichtungsparameter – zweiter Versuch.

Beschichtungsparameter	
PAN-Membran	M5
Name IL	EMIM Tf2N
Konzentration der Beschichtungslösung IL	10 wt-% in MeOH
Blockierungsfluid	-
Konzentration PDMS-Beschichtungslösung	1 wt-% in Isooktan (E 41)
Bahngeschwindigkeit	0,6 m/min
Bahnbreite	28 cm
Bahnspannung	100 N
Ofentemperatur	40 °C
Raumtemperatur während Beschichtung	~20 °C
Raumfeuchte	0,288

Die Beschichtung wurde analog dem vorherigen Versuch durchgeführt. Allerdings wurde auf den Einsatz eines Blockierungsfluids verzichtet. Auf den ersten Blick war kein Zusatznutzen zu beobachten, aber dieser Schritt hat die Prozesskomplexität erhöht. Daher wurde er eingespart.

# 8. Scale Up und Modulprotyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

Während des ersten Beschichtungsschrittes mit der EMIM-Tf2N-MeOH-Mischung war das Beschichtungsbild von etwas schlechterer Qualität (mehr visuelle Defekte) als mit EMIM DCA. "Time-Lag"-Ergebnisse von  $\alpha$  (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 21,7 deuteten auf Defekte hin. Allerdings hat sich die Membran beim Passieren des Ofens nicht verfärbt, was ein Indikator für die thermische Stabilität des SLM-Konzepts ist.

Nach dem anschließenden Beschichtungsvorgang mit PDMS haben sich weitere visuelle Hinweise auf eine defekte Beschichtung ergeben. In Überdruckexperimenten und an der "Time-Lag"-Anlage wurde dieser Eindruck bestätigt. Die Selektivität der produzierten Membranen  $\alpha$  (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) betrug nur 12,7 statt der zu erwartenden 35. Zur Untersuchung dieses Problems wurden ergänzende Experimente durchgeführt:

Da PDMS für die Vernetzung die Luftfeuchte nutzt, sind die Umgebungsbedingungen bedeutend. Beim zweiten Versuch war die Feuchte deutlich niedriger als zuvor. Daher wurden Proben der Beschichtung bei 60 °C und 50 % rel. Feuchte 18 Stunden nachgetempert, um gegebenenfalls eine Nachvernetzung zu erreichen. Allerdings hat dieses Vorgehen nur zu einer geringen Verbesserung auf  $\alpha$  (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 14,3 geführt.

Zur Verringerung potentieller Beschichtungsdefekte wurde eine zusätzliche thermisch vernetzende PDMS-Beschichtung durchgeführt.

Tabelle 41 – Übersicht Beschichtungsparameter – PDMS thermisch vernetzt

Beschichtungsparameter	
Konzentration PDMS-Beschichtungslösung	0,5 wt-% in Isooktan (Dehesiv 944)
Bahngeschwindigkeit	0,3 m/min
Bahnbreite	28 cm
Ofentemperatur	60 °C

Die Vernetzungstemperatur wurde bei 60 °C festgelegt, da sich die Membran bis 60 °C im Arrhenius-Plot als stabil erwiesen hat. Um trotzdem eine gleichmäßige Vernetzung zu gewährleisten, wurde die Bahngeschwindigkeit halbiert. So wurde die Verweilzeit im Trockenkanal verdoppelt.

Die Ergebnisse dieses Beschichtungsversuches haben keine Leistungsverbesserung gezeigt. Beide PDMS-Beschichtungen konnten die Mikrodefekte nicht kompensieren. Um dennoch ein funktionsfähiges Modul herzustellen, war ein komplett neuer dritter Beschichtungsversuch notwendig.

#### 8.3.2.3. Dritter Beschichtungsversuch EMIM Tf2N auf M2

Da der Materialvorrat von M5 nach ca. 100 Laufmetern für die vorangegangenen Versuche erschöpft war, wurde die zweite qualifizierte Membran M2 (vgl. Kapitel 7.3.1) für den nächsten Beschichtungsversuch herangezogen (vgl. Tabelle 38).

Die Beschichtungsprobleme im Abschnitt 8.3.2.2 könnten mit Viskositätsunterschieden der Lösungen in Verbindung stehen. Daher wurden Viskositätsuntersuchungen mit verschiedenen Beschichtungslösungen unternommen und mit vorherigen Daten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 102 vorgestellt.

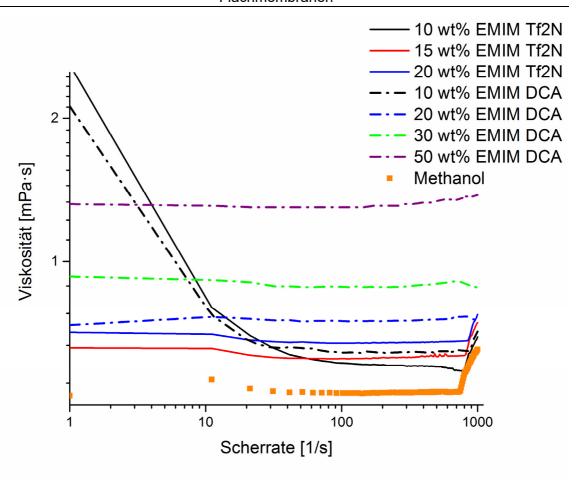


Abbildung 102 – Scherviskosität verschiedenerer Beschichtungslösungen (Strichpunktlinie EMIM DCA in MeOH, durchgängige Linie EMIM Tf2N in MeOH, Methanol als Vergleich Vierecke) bei 30 °C.

Abbildung 102 zeigt, dass die Viskosität von EMIM Tf2N 10 wt-% im linearen Bereich zwischen 100 und 1000 1/s deutlich niedriger ist als bei EMIM DCA 10 wt-%.

Die Viskosität der niedrigviskosen Flüssigkeiten ist bei zu geringer Scherung in diesem Setup nicht korrekt zu messen. Daher sind die Kurvenanstiege der beiden schwarzen Linien im Bereich unter 100 1/s als Artefakt zu verstehen und werden nicht in die Bewertung einbezogen.

Der Viskositätsunterschied zwischen EMIM Tf2N und EMIM DCA bei 10 Gew.-% könnte eine Erklärung für das deutlich schlechtere Beschichtungsbild Beschichtungsversuch liefern. Um Viskositätsproblemen beim Umstieg auf ein neues Substrat entgegenzuwirken, wurde 20 Gew.-% **EMIM** Tf2N als Konzentration Beschichtungslösung gewählt.

# 8. Scale Up und Modulprotyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

Tabelle 42 – Übersicht Beschichtungsparameter – dritter Versuch.

Beschichtungsparameter	
PAN-Membran	M2
Name IL	EMIM Tf2N
Konzentration der Beschichtungslösung IL	20 wt-% in MeOH
Blockierungsfluid	-
Konzentration PDMS-Beschichtungslösung	1 wt-% in Isooktan (E 41)
Bahngeschwindigkeit	0,6 m/min
Bahnbreite	28 cm
Bahnspannung	100 N
Ofentemperatur	40 °C

Die Beschichtung wurde analog zu Versuch 2 (vgl. Tabelle 38) durchgeführt und als PDMS wurde wiederum E 41 eingesetzt. Diese Beschichtung war ebenfalls nicht völlig defektfrei, es konnte aber eine Selektivität  $\alpha$  (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 21 erreicht werden. Dies liegt deutlich über der Leistungsfähigkeit von PDMS und der Beschichtungsversuch darf als geglückt bezeichnet werden. Dennoch ist das Ergebnis schlechter als der theoretische Wert und es liegen Defekte vor.

Eventuell ist der Einsatz eines Blockierungsfluids doch notwendig, um eine möglichst defektfreie Beschichtung zu ermöglichen. Die Poren werden kurzfristig gefüllt und das IL-Lösemittelgemisch kann nicht so tief eindringen. Dies sollte für weitere Beschichtungen berücksichtigt werden.

### 8.3.2.4. Taschenherstellung

Für das Taschenmodul werden aus der beschichteten Flachmembran Stanzlinge mittels einer Flachstanze hergestellt. Diese werden anschließend gasdicht bei hohem Druck und hoher Temperatur verschweißt. Nur wenn die Schweißnaht defektfrei ist, kann die Tasche im Modul eingesetzt werden.

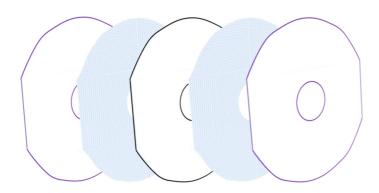


Abbildung 103 – Explosionszeichnung Membran: von links nach rechts – lila: Membran (trennschichtaktive Schicht außen), blau: grobes Vlies, schwarz Abstandshalter PET Vlies.

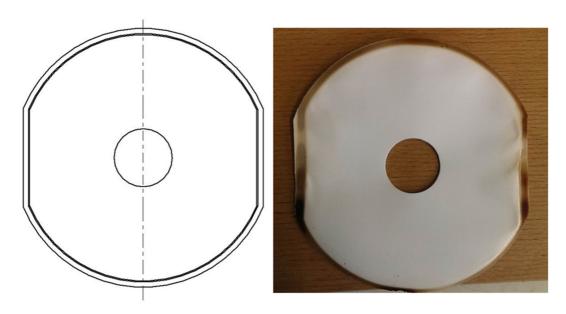


Abbildung 104 – Tasche für das K 100 Modul (interner Name für die Geometrie): links schematisch, rechts Foto (braun: geschweißte Flächen).

Für das Schweißen der Taschen werden die Membransandwiches (Abbildung 103) kombiniert und unter Druck über Wärmeleitung bei ~180 °C 30 Sekunden zusammengefügt. Anschließend wird die Dichtheit der Tasche überprüft (Abbildung 105).

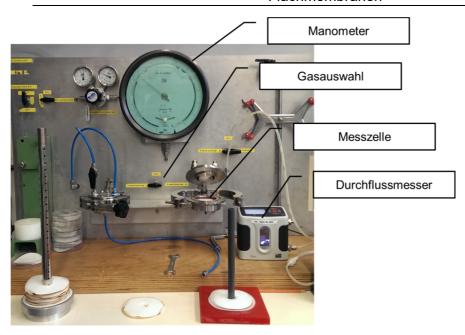


Abbildung 105 – Gasprüfanlage: Der Feeddruck wird über Manometer eingestellt und in die Testzelle geführt. Anschließend wird der Volumenstrom am Durchflussmesser überprüft. Nur wenn niedrige Flussraten für N<sub>2</sub> gemessen werden, war das Schweißen erfolgreich. Hier wird die Beschichtungsprüfung gezeigt. Analog funktioniert die Taschenprüfung, nur wird hierbei die Tasche in eine andere Halterung eingespannt.

Für orientierende Schweißversuche wurde der erste Beschichtungsbatch mit EMIM DCA-M5 benutzt. Bei dem Versuch mit niedriger Ofentemperatur wurden ca. 6 Quadratmeter intaktes Membranmaterial hergestellt. Beim Schweißen bei hoher Temperatur wurde allerdings eine Degradation der Tasche analog dem Beschichtungsversuch bei 100 °C festgestellt. Dieser Batch eignet sich folglich nicht für die Taschenherstellung.

Schweißversuche mit EMIM Tf2N 10 wt-%-M5 und 20 wt-%-M2 waren zerstörungsfrei erfolgreich. Die Dichtheit bei 10 wt-%-M5 war wie zu erwarten geringer, da die Beschichtung nicht defektfrei war.

Um die Qualität der IL-Beschichtung weiter zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen des Membranmaterials gemacht (Abbildung 106).

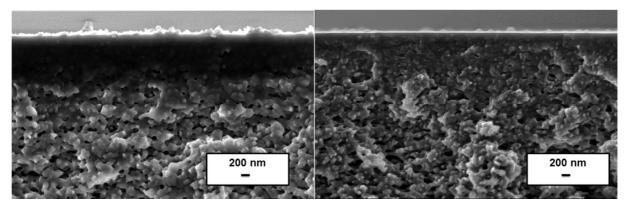


Abbildung 106 – REM-Querschnittsaufnahme M5 + 10 wt-% EMIM Tf2N (links) und M2 + 20 wt-% EMIM Tf2N (rechts).

Abbildung 106 unterstreicht, dass in beiden Fällen eine relevante Menge IL in der obersten Schicht abgeschieden wurde. Dies äußert sich durch Dunkelfärbung in der Toplayer der Membran. Die eingangs klaren Strukturen der Membran wirken durch die IL-Beschichtung

unscharf. Dies ist vermutlich durch die Aufladung der IL während der Aufnahme zu erklären. Ausgehend von den Ergebnissen der Permeanzuntersuchung muss aber von mehr Defekten bei der dünnflüssigen Beschichtung ausgegangen werden (links). Die Aufnahmen wiesen aber auch in den darunterliegenden Schichten IL auf. Daher wurde noch über EDX ein Fluormapping durchgeführt. Auf diese Weise konnte bestimmt werden, wo sich die IL befindet, da nur dieses Molekül Fluor enthält.

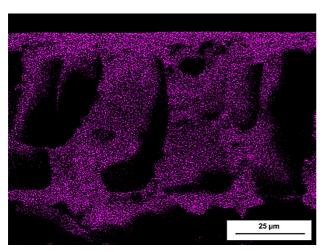


Abbildung 107 – REM-Querschnitt M2 + 20 wt-% EMIM Tf2N – mit Fluormapping (lila).

In der Abbildung 107 wird die Präsenz von EMIM Tf2N in der gesamten Membran gezeigt. Eine Erklärung für die Präsenz der IL in den unteren Schichten ist das Fehlen des Blockierungsfluids. Selbst wenn die Blockierungsflüssigkeit zu einem großen Anteil verdampft ist, scheint sie Änderungen in der Benetzbarkeit hervorzurufen. Die Beschichtungslösung dringt weniger tief in die Pore ein und verbleibt eher in den dichtesten Schichten. Dies reduziert die Anzahl der Oberflächendefekte und führt zu besserer Selektivität, wie im Labormaßstab gezeigt werden konnte. Ein Verzicht auf das Blockierungsfluid verursacht mehr Defekte und vermindert somit die Trennselektivität.

Allerdings ist in den Aufnahmen auch zu sehen, dass die Lilafärbung im oberen Bereich deutlicher hervortritt. So ist es möglich, trotz nichtidealer Selektivität eine ausreichende Leistung zu erreichen, um M2 + 20 wt-% EMIM Tf2N im Modul zu testen.

Für zukünftige Beschichtungsversuche sollte aber eine relativ dichte Membran analog der Morphologie M5's verwendet werden. Darüber hinaus scheint der Einsatz eines Blockingliquids, z.B. 1,3,5-Trimethylcyclohexan, geboten zu sein. Auch die Viskosität der Beschichtungslösung sollte analog zu EMIM Tf2N 20 wt-% eingestellt werden.

#### 8.3.2.5. Einbau in das Modul

Für den Bau des Testmoduls wurde die bekannte K100-Geometrie, welche am Helmholtz-Zentrum Geesthacht entwickelt worden ist, eingesetzt [247]. Abbildung 108 zeigt schematisch den Feed-, Permeat- und Retentatstrom sowie die Platzierung der Taschen.

Eigenschaften dieses Modultyps sind:

- Einfache Herstellung mit kostengünstigen Materialien
- Geringer Druckabfall über das Modul, vor allem auf der Permeatseite
- Geringer Einfluss der Konzentrationspolarisation
- Geeignet für Membranen mit hoher Flussleistung, da kurze Permeatwege

 Keine Verwendung zusätzlicher Klebstoffe (z.B. im Unterschied zu Hohlfaden oder Spiralwickelmodulen)

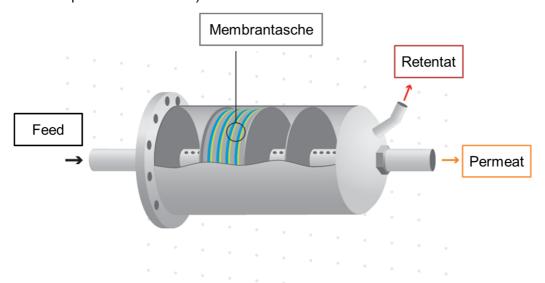


Abbildung 108 – Schematischer Modulaufbau mit Membrantaschen gefüllt.

Besonders wichtig bei diesem Modul ist die Berechnung zum Einsatz der Umlenkbleche. Diese beeinflussen maßgeblich die Druckverluste und entscheiden über die Leistungsfähigkeit. Jede Tasche wird durch zwei Dichtringe gasdicht abgeschlossen. Abbildung 109 stellt das detaillierte Flussschema innerhalb des Moduls vor.

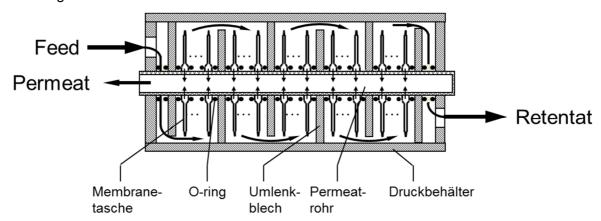


Abbildung 109 – Detaillierter Aufbau Membranmodul (gefüllt mit Membrantaschen).

Für das endgültige Modul wurden 35 Membrantaschen gefertigt. Eine Tasche hatte eine Fläche von  $0.0114~\text{m}^2$ . Das heißt für die Separation standen folglich  $0.399~\text{m}^2$  zur Verfügung. Die Aufteilung in den drei Kompartimenten erfolgte in 12 Taschen / 12 Taschen / 11 Taschen. Die Dichtheit des Moduls wurde im Überdruckverfahren (vgl. Abbildung 105) gemessen. Zu Testzwecken wurde die  $O_2/N_2$ -Selektivität gemessen. Die Selektivität von EMIM Tf2N liegt hier ideal bei  $\Omega$  ( $O_2/N_2$ ) = 1,9 (eigene Messung).

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

Tabelle 43 – Gasperformancedaten Modul M2 + 20 wt-% EMIM Tf2N in der K100-Geometrie mit 35 Membrantaschen.

Stoffstro m	absolute r Druck	Volumenstro m	O₂- Konzentration	Permea	anz	Selektivitä t
	(bar)	(m <sup>3</sup> N/h)	(%)	(m³N/m bar)	ı² h	$O_2/N_2$
				O <sub>2</sub>	$N_2$	
Feed	3,1	0,1143	20,9	0,114	0,064	1,77
Retentat	3,1	0,0539	16,3			
Permeat	1	0,0604	25			

Tabelle 43 zeigt, dass die Beschichtung nicht defektfrei ist. Mit dem hergestellten Modul konnte jedoch eine O<sub>2</sub>-Anreicherung im Permeat und eine O<sub>2</sub>-Abreicherung im Retentat erreicht werden. Das Modul ist folglich funktionstüchtig und die Taschenanordnung wurde so beibehalten (Abbildung 93).

#### 8.3.2.6. Ergebnisse der Betriebsanwendung

Nachdem das Modul erfolgreich gepackt wurde, sollte es in einer realen Anwendung getestet werden. Dafür wurde der mobile Container zur Rauchgasauftrennung, wie bereits durch Pohlmann *et al.* [248] und in Abbildung 93 beschrieben, verwendet. Im Testzeitraum war allerdings kein echtes Rauchgas vorhanden (Defekt im Blockheizkraftwerk des HZG).

Um die Leistung trotzdem zu untersuchen, wurde stattdessen Luft als Feed eingesetzt. Luft wurde als Testgas verwendet, da in ihrer natürlichen Zusammensetzung sowohl Stickstoff als auch CO<sub>2</sub> zu finden sind. Die Zusammensetzung ist 78 % Stickstoff, 21 % Sauerstoff, Argon 0,9 % und CO<sub>2</sub> 0,03% [249]. Um eine höhere CO<sub>2</sub>-Beladung im Feedstrom zu simulieren, wurde der Feed zeitweise mit 5 % CO<sub>2</sub> angereichert (Abbildung 110 – Feedkonzentration CO<sub>2</sub> schwarze Quadrate).

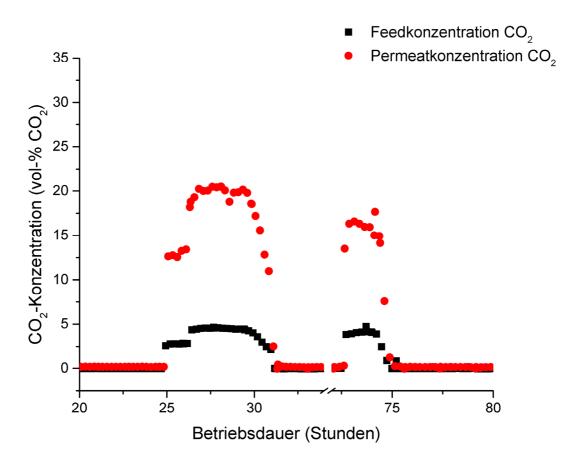


Abbildung 110 –  $CO_2$ -Konzentration in Feed (schwarz) und Permeat (rot) über 80 Stunden Dauerbetrieb unter Luftspülung bzw.  $CO_2$ -Zugabe bei Stunde 25 – 30 und 70 - 75

Abbildung 110 gibt die Auswertung der Anlagensignale wieder. Es zeigt sich, dass das Modul über einen Zeitraum von 5 Stunden unter Last (25-30 Betriebsstunden) annähernd stabil gearbeitet hat. Selbst nach 70 Stunden Dauerbetrieb ohne zusätzliche Regeneration konnte noch immer eine signifikante Anreicherung von  $CO_2$  im Permeat (rot) erreicht werden. Der  $CO_2$ -Gehalt stieg initial von 5 % auf 25 % an. Das entspricht einer Aufkonzentration um den Faktor 5.

Damit konnte ein erfolgreicher kontinuierlicher Modulbetrieb einer SLM mit IL zum ersten Mal in Form einer Flachmembran gezeigt werden. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Modulstabilität konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden. Versuche zur IL-Regeneration und der Exposition mit echten Rauchgasen sollten ebenfalls in der Zukunft erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Nutzen einer zusätzlichen Regeneration der ionischen Flüssigkeit nicht bewertet werden. Hierbei wären zwei Methoden unter Umständen möglich:

- Erwärmen des Moduls, um CO<sub>2</sub> gegebenenfalls freizusetzen (vgl. Amin-Regeneration)
- kurzfristiges Anlegen eines höheren Vakuums als das Prozessvakuum, um anhaftendes CO<sub>2</sub> zu entfernen

Hierbei ist zu untersuchen, ob diese Prozessschritte aufgrund ihres Energieeinsatzes sinnvoll sind, bzw. ob hierfür Stillstandszeiten genutzt werden können.

# 8. Scale Up und Modulprototyp Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit Flachmembranen

### 8.4. Fazit

Zusammenfassend konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass ein funktionsfähiges Flachmodul mit ionischen Flüssigkeiten in einem skalierbaren Prozess herstellbar ist.

Darüber hinaus konnten erste wichtige Produktionsparameter festgelegt werden und ein kontinuierlicher Einsatz über mehrere Stunden gezeigt werden.

Es wurden Grenzen des Produktionsprozesses aufgezeigt und mögliche Anpassungen der Herstellung diskutiert.

Hinsichtlich der Kostenstruktur sind IL-basierte Flachmembranen konkurrenzfähig im Vergleich zum Stand der Technik, wobei ein intensives Testen im Rauchgas noch aussteht, um das Potential abschließend zu bewerten.

Besonders hervorzuheben ist, dass es sich bei IL-Flachmembranen um ein vergleichbar junges Forschungsfeld handelt, bei dem in den nächsten Jahren sicher noch zahlreiche Verbesserungen möglich sind, die das Potential haben, dieser Technologie zum Durchbruch zu verhelfen.

### 9. Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten ist der weltweite Energieverbrauch enorm angestiegen. Um diesen Energiebedarf zu stillen, kommen fossile Brennstoffe häufig zum Einsatz. Diese tragen in erheblichem Umfang zur Emittierung von CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre bei, was in weiterer Folge zur Klimaerwärmung führt.

Um das freiwerdende CO<sub>2</sub> abzutrennen, sind effiziente Separationsmechanismen nötig. Stand der Technik ist die Adsorption an verschiedenen Materialien, wie Amine (MEA Monoethanolamin) oder Zeolithen. Diese werden in Hochtemperaturprozessen regeneriert, die wiederum Energie verbrauchen.

Eine etwas jüngere Separationstechnik nutzt polymerbasierte Membranen. Diese erfordern nur einen geringen Energie- und Materialeinsatz in Herstellung und Betrieb. Nachteilig an der Technik ist die reduzierte CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität relativ zur Amin-Sorption. Eine Kombination aus beiden Techniken, Polymermembran und stickstoff-basierte Adsorption, ist von großem Interesse. Solche Kombinationsmembranen werden als "supported liquid membranes" (gestützte Flüssigmembranen – SLM) bezeichnet. An Stelle der Amine können ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind organische Salze, welche bei Raumtemperatur flüssig sind und so eine große Gasdurchlässigkeit (schnelle Diffusion) besitzen. Gleichzeitig kann durch Auswahl geeigneter chemischer Funktionen eine gute CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität erreicht werden. Zusätzlich verfügen ionische Flüssigkeiten über einen kaum messbaren Dampfdruck und verdampfen im Gegensatz zu klassischen Aminen kaum.

Obwohl SLM-Konzepte von großem Interesse sind, ist die Membranart generell empfindlich gegenüber prozessbedingtem Verlust der Flüssigkeit aus der Stützmembran. Daher wird intensiv an druckstabilen SLM gearbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu dieser Problemstellung verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

Ein Ansatz zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ist die Polymerisation von imidazolbasierten IL-Monomeren. Zu diesem Zweck wurde die Herstellung von ionischen Monomeren, die sich über den Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation verbinden lassen, untersucht (Kapitel 0). Im Rahmen dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, wie solche Monomere herzustellen sind und wie ihre chemische Funktionalität geändert werden kann, um die Affinität zu CO<sub>2</sub> zu erhöhen. Rahmenbedingungen für die Polymerisation und die polymeranaloge Umsetzung wurden untersucht und optimiert. Trotz synthetischer Erfolge ist die Realisierung von plLs als Homopolymer nicht erfolgsversprechend. Grund hierfür sind die durch die erhöhte Polarität (verursacht durch die Ladungen) und vermutlich niedrige Molmasse nicht ausreichenden mechanischen Eigenschaften. Erst in der Kombination mit weiteren Blöcken oder als Blend ist dieses Modell interessant. Hierzu konnten aber nur orientierende Vorversuche durchgeführt werden und das Konzept wurde nicht abschließend bewertet.

Im nächsten Abschnitt wurden klassische SLM-Konzepte beleuchtet. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass poröse Membranen mit einer regelmäßigen Porenstruktur sehr stabil gegenüber Druckvariationen sind. In der Vergangenheit wurden solche isoporösen Membranen häufig in aufwendigen anorganischen Prozessen hergestellt (z.B. Anopore™). Weniger ressourcen-intensiv ist die Herstellung von isoporösen Membranen mit Blockcopolymeren über den SNIPS-Prozess (self-assembly and non-solvent-induced phase separation – selbstorganisierte Porenstruktur über Phaseninversionsprozess). Dabei werden

isoporöse hexagonal strukturierte Poren an der Oberfläche der Membran erzeugt unter denen sich eine schwammartige Stützstruktur bildet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene imidazolbasierte ionische Flüssigkeiten in isoporösen Membranen auf ihre Eignung in Gasseparationsmembranen untersucht und die Druckstabilität etabliert (Kapitel 6). Hierzu wurden Blockcopolymermembranen (PS-*b*-P4VP Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin) mit unterschiedlichem Porendurchmesser mit der isoporösen kommerziell erhältlichen Membran Anopore™ verglichen. Als besonders stabil und geeignet hinsichtlich ihrer CO₂/N₂-Selektivität wie auch ihrer CO₂-Gastransporteigenschaften (Permeabilität) hat sich die ionische Flüssigkeit EMIM DCA (1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide) gezeigt. Auch für die anderen untersuchten Flüssigkeiten konnten Struktur-Eigenschaftszusammenhänge gefunden werden. Als besonders schwierig hat sich der Befüllprozess der porösen Membran dargestellt, da hier bereits kleinste Defekte zu einem Zusammenbruch der Selektivität führen. Folglich wurde ein Ansatz verfolgt, bei dem die Membran vollständig sowohl in der isoporösen als auch bis in die Schwammschicht befüllt wurde (Einpressen mit Druck, um Viskositätskomplikationen zu reduzieren). So konnten Defekte reproduzierbar vermieden werden. Allerdings hat sich dadurch die Schichtdicke der zu permeierenden Schicht erhöht und die Durchlässigkeit ist weniger attraktiv als erhofft.

Folglich wurden im dritten Arbeitspaket alternative robuste Dünnschichtbefüllungsmethoden untersucht. Außerdem wurde der Einsatz eines kommerziellen Membranmaterials (PAN Polyacrylnitril) bewertet (Kapitel 7). Poröse PAN-Membranen werden zwar auch durch einen Phaseninversionsprozess hergestellt, zeigen aber eine breitere Porenverteilung. Auch hier bildet sich eine schwammartige Stützstruktur unter den Poren an der Oberfläche, welche durch Auswahl geeigneter Prozessparameter zusätzlich mit Makrovoids (größere Hohlräume) durchsetzt sein kann, um die Permeation gegebenenfalls zu erhöhen. Die Poren sind im Durchschnitt verschiedener getesteter Membranen zwischen 10 und 15 nm (Durchmesser), wodurch von einer guten Druckstabilität ausgegangen werden kann, da kleine Porengrößen einen hohen Druck zur Überwindung des Kapillardrucks erfordern. Somit ist die Wahrscheinlichkeit für einen Flüssigkeitsaustritt reduziert.

Im Rahmen der Untersuchung konnte gezeigt werden, dass sich homogenere PAN-Substrate mit relativ dichter Schwammstruktur besser für Dünnschichtbeschichtungen eignen. Darüber hinaus offenbarte der direkte Vergleich zwischen (Rotationsbeschichtung) und Dipcoating (Tauchbeschichtung), dass Dipcoating zu stabilen selektiven Dünnschichtmembranen führt, welche auch über mehrere Druckzyklen stabil sind. Maßgeblich für eine defektfreie Beschichtung ist die Zusammensetzung Beschichtungslösung besonders hinsichtlich der Viskosität. Versuche mit Mischungen von Methanol mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten haben ergeben, dass niedrige Konzentrationen mit niedrigen Beschichtungsgeschwindigkeiten zu guten, transferierbaren Ergebnissen führen. Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde auf Basis der Landau-Levich-Gleichung die Schichtdicke der Beschichtung bewertet und mit Permeationsdaten erfolgreich abgeglichen. Beide Ergebnisse deuten auf Schichtdicken im Bereich von 100-150 nm für die Dünnschichtbeschichtung hin.

Somit konnten in Kapitel 8 Skalierungsversuche an einer größeren Maschine (Beschichtungsbreite ~1,5 m) durchgeführt und die Ergebnisse des Labormaßstabs verifiziert werden. Erstmals konnte ein belastbares, stabiles SLM-Modul mit ILs im Produktionsmaßstab hergestellt werden. Dieses Modul wurde erfolgreich in einem Langzeitversuch getestet.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit, von der Synthese über die Modifikation und Polymerisation von ionischen Flüssigkeiten bis zum realen Modul, die

Eignung dieser Stoffgruppe in stabilen Membranen für Gastrennaufgaben gezeigt werden. Darüber hinaus wurde erstmals die Anwendung von ILs sowohl in isoporösen Polymermembranen als auch in kommerziellen PAN-Membranen als SLM vorgestellt und abschließend ein skalierbares Produktionskonzept inklusive Prozessparameter vorgelegt.

#### 10. Apendix

### 10.1. Synthesen

# 10.1.1.1. Monomersynthesen

# 10.1.1.1. Allylimidazolium Monomer (AIM)

Der Reaktionsmechanismus zur Quarternisierung wurde im Abschnitt 4.1.1 detailliert vorgestellt.

Abbildung 111 – Reaktionsgleichung der Synthese des Allylimidazolium Monomers.

Für die Herstellung des jeweiligen Monomers, Allylbromid oder Allylchlorid, wurde 50 Gew.- % Methylimidazol in Chloroform vorgelegt, mit N<sub>2</sub> begast und im Eisbad abgekühlt. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist der Einsatz des Eisbades empfehlenswert. Dies verhindert auch ein Verdampfen des Allylhalogens. Aus dem Tropftrichter mit Trockenrohr wurde das Allylhalogen äquimolar unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei 60 °C mit Rückflusskühler gerührt.

Nach Abschluss der Reaktion war eine Phasenseparation zu beobachten. Die polare Phase enthielt die gebildete ionische Flüssigkeit und die unpolare das Chloroform mit nicht umgesetzten Komponenten. Die Reinigung erfolgte über Extraktion mit Wasser oder anderen polaren Lösemitteln Die Rohproduktausbeute lag bei 95 %. Die Charakterisierung erfolgte über ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Alle im folgenden Abschnitt gezeigten <sup>1</sup>H-NMR-Daten der synthetisierten Materialien und Referenzmaterialien wurden mittels Mnova NMR erstellt.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ) δ (4) 9.44 – 9.40 (m, 1H), (1) 7.20 (t, J = 1.9 Hz, 1H),(2) 7.01 (q, J = 2.0 Hz, 1H), (8) 5.34 (ddt, J = 16.7, 10.1, 6.4 Hz, 1H), (7) 4.76 (dt, J = 17.1, 1.3 Hz, 1H), (7) 4.68 (dd, J = 9.9, 1.3 Hz, 1H), (6) 4.34 (dt, J = 6.5, 1.4 Hz, 2H), (9) 3.41 (d, J = 1.3 Hz, 3H)

$$\begin{array}{c|c}
9 \\
N \\
5 \\
N \\
4 \\
CI^{-} \\
7 \\
8
\end{array}$$

Abbildung 112 – 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid - Spektrum im Appendix Abbildung 122.

# 10.1.1.1. Vinylimidazolium Monomere (VIM)

Abbildung 113 – Reaktionsmechanismus der Herstellung von Vinylimidazoliumhalogenid (VIM-X) - Spektrum im Appendix Abbildung 123.

Die Umsetzung des Vinylimidazols erfolgte analog zu Methylimidazol. Auch hier wurde das Vinylimidazol in 50 Gew.-% Chlorform vorgelegt und die äquimolare Menge Halogenalkan zugetropft. Die Umsetzung wurde über Nacht bei 50 °C durchgeführt. Die Rohproduktausbeute lag bei 90 %. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-NMR-Messung (Abbildung 114).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, ) δ (1) 10.83 (t, J = 1.6 Hz, 1H),(3) 8.03 (t, J = 1.8 Hz, 1H),(4) 7.77 (t, J = 1.8 Hz, 1H), (7a) 7.51 (dd, J = 15.7, 8.7 Hz, 1H),(6) 6.07 (dd, J = 15.7, 3.0 Hz, 1H), (7b) 5.40 (dd, J = 8.7, 3.0 Hz, 1H), (8) 4.41 (dd, J = 7.8, 6.9 Hz, 2H), (9)2.02 (h, J = 7.4 Hz, 2H), (10) 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

Abbildung 114 – 1-Vinyl-3-propylimidazoliumchlorid - Spektrum im Appendix Abbildung 124.

### 10.1.1.1.2. Vinylbenzylimidazolium Monomere (VBIM)

Abbildung 115 – Herstellung Poly(vinylbenzylimidazoliumchlorid) (pVBMIM-CI).

In Analogie zur Synthese der Allylmonomere erfolgte die Umsetzung von 4-Vinylbenzylchlorid mit 1-Methylimidazol in äquimolaren Mengen. Methylimidazol wurde in 50 Gew.-% Chlorform vorgelegt und Vinylbenzylchlorid zugetropft. Die Umsetzung erfolgte über Nacht bei 50 °C. Das Monomer wurde zur Reinigung mit Wasser ausgeschüttelt. Die Rohproduktausbeute lag bei 95 %. Der Nachweis erfolgte über ¹H-NMR-Messung (Abbildung 116).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) (14) δ 9.64 – 9.60 (m, 1H), (11) 7.91 (t, J = 1.8 Hz, 1H), (12) 7.79 (t, J = 1.8 Hz, 1H), (1,2,4,5) 7.54 – 7.44 (m, 5H), (8a) 6.74 (dd, J = 17.7, 10.9 Hz, 1H), (7) 5.86 (ddd, J = 17.7, 5.7, 1.0 Hz, 1H), (9) 5.50 (s, 2H), (8b) 5.29 (ddd, J = 10.9, 4.3, 1.0 Hz, 1H), (15) 3.88 (s, 3H)

Abbildung 116 – 4-Vinylbenzylimidazoliumchlorid (VBMIM-CI) Spektrum im Appendix Abbildung 124.

#### 10.1.1.2. Anionaustausch

Der Austausch des Halogenanions war für die erfolgreiche Herstellung von  $CO_2/N_2$ -selektiven Membranen unerlässlich. Dieser Austausch kann sowohl am Monomer mit hoher Ausbeute als auch am Polymer mit etwas geringerer Ausbeute durchgeführt werden. Einige Salze ließen sich direkt austauschen (z.B. LiTf2N). Bei vielen musste aber ein Silbersalz benutzt werden, da die Separation zwischen IL und neu gebildetem Salz schwierig war. Beide Wege werden im Folgenden vorgestellt.

#### 10.1.1.2.1. Direktaustausch

Zwei Lösungen aus je einer äquimolaren Menge von 10 Gew.-% von LiTf2N bzw. VBMIM CI wurden in Wasser hergestellt. Anschließend wurden die beiden Lösungen zusammengeführt und es kam zur Phasenseparation. Die hydrophobe Phase war VBMIM Tf2N und die hydrophile besteht aus Salz (LiCI) und Wasser. Die unter Rühren hergestellte Emulsion wurde über Nacht bei 50 °C weitergerührt, um den Ionenaustausch abzuschließen. Zur Trennung der beiden Phasen wurde ein Scheidetrichter verwendet. Das Ausschütteln mit Wasser wurde mehrfach wiederholt und Lösungsmittelreste und Wasser i. Vak. abdestilliert. Da das Monomer polymerisationsempfindlich war, wurde bei der Vakuumdestillation auf Temperaturen über 60 °C verzichtet. Der Austausch zu Lithiumtetrafluoroborat wurde analog durchgeführt.

#### 10.1.1.2.2. Austausch über Silbersalz

Hergestellt wurden zwei Lösungen aus äquimolaren Mengen von NaDCA und AgNO₃ in Wasser (jeweils 10 Gew.-%). Anschließend wurden die beiden Lösungen zusammengeführt und es bildete sich ein weißer Niederschlag aus AgDCA. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt, um den Kationenaustausch abzuschließen. Dabei war es wichtig, jegliche Lichteinwirkung zu verhindern, da es sonst zum lichtinduzierten Zerfall des neugebildeten Silbersalzes kommt. Am nächsten Tag wurde AgDCA abgesaugt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Rohproduktausbeute betrug 98 %. Der Nachweis erfolgte qualitativ mit Hilfe der IR-Spektroskopie.

Äquimolare Mengen von VBMIM CI und AgDCA wurden in Wasser suspendiert und bei 50 °C unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Danach wurde der Feststoff (AgCI) abfiltriert, verworfen und das gelöste Monomer vakuumdestilliert, um das Wasser zu entfernen. Um eine zu frühe Polymerisation zu verhindern, sollte die Temperatur während der Destillation 60 °C nicht überschreiten.

Der erfolgreiche Austausch des Gegenions wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 117).

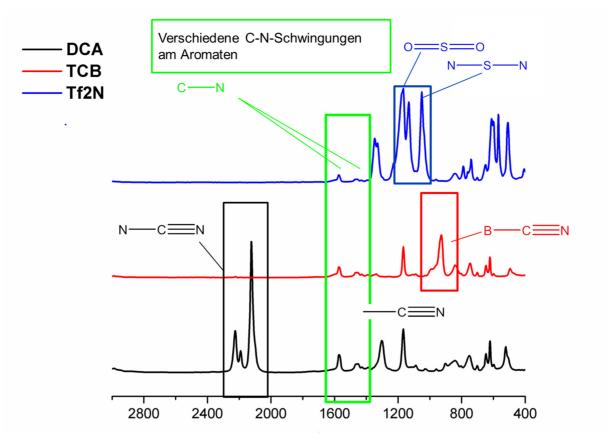


Abbildung 117 – Ausschnitt der IR-Spektren von Imidazolium DCA, Imidazolium Tf2N und Imidazolium TCB (vgl. ionische Flüssigkeiten) im Bereich 2800 - 400 cm<sup>-1</sup>, in schwarz relevanter markiert ist der Nachweisbereich für DCA, in rot der relevante Bereich für TCB, in blau der relevante Bereich für Tf2N und der für Imidazol relevante Bereich wurde grün hervorgehoben [250-252].

Besonders DCA und Tf2N zeigten sehr signifikante Signale und konnten daher genutzt werden, um den Salzaustausch zu belegen. Halogenide hatten weniger signifikante Signale und konnten nur per Ausschlussverfahren nachgewiesen werden. Die erfolgreiche Umsetzung konnte durch Titration mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung bestätigt werden.

10.1.1.3. Freie radikalische Polymerisation vinylbenzyl-funktionalisierter Monomere

#### 10.1.1.3.1. Polymerisation in organischen Lösungsmitteln

20 Gew.-% VBMIM DCA wurden in DMF gelöst und nachfolgend 30 min mit Stickstoff begast. Anschließend wurden 2 Gew.-% Benzoylperoxid (BPO) als Initiator zugegeben und die Lösung auf 75 °C erwärmt. Die Reaktion wurde über Nacht bei 75 °C durchgeführt. Anschließend wurde das Produkt in kaltem Aceton gefällt. Das gebildetet Produkt löste sich wieder im Fällungsbad und konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR nicht identifiziert werden. Die Rohproduktausbeute betrug weniger als 2%.

#### 10.1.1.3.2. Polymerisation in Wasser

60 Gew.-% VBMIM CI wurden in Wasser bei 50 °C in einem Schlenkkolben gelöst und 1 Gew.-% des Initiators 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (ACVA) zugegeben. Anschließend

wurde die Lösung über 3 Frost-Tau-Zyklen unter Argon entgast und über Nacht bei -18 °C eingefroren. Am nächsten Tag wurde die Lösung aufgetaut und die Polymerisation unter Argonschutzathmosphäre 8 Std. bei 70 °C unter ständigem Rühren durchgeführt. Anschließend wurde das Polymer in kaltem Aceton gefällt. Der vollständige Lösungsmittelaustausch benötigte 3 Std. Das weiße Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet und über ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Rohproduktausbeute betrug 60 %.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) δ (13) 10.05 (s, 1H), (11,10) 8.08 (s, 1H), (1,5,) 7.9 (s, 1H),(2,4) 7.59 (d, J = 225.6 Hz, 4H), (7)6.37 (s, 1H), (8)5.56 (s, 2H), (14) 3.86 (s, 3H), (15) 1.38 (s, 2H).

Abbildung 118 – Poly(Vinylbenzylimidazoliumchlorid) (pVBMIM CI) - Spektrum im Appendix Abbildung 127.

#### 10.1.1.4. Polymeranaloge Modifikation (lower route) – Poly(4-methylstyrol)

Neben kommerziell erhältlichem Poly(4-methylstyrol) mit relativ niedriger Molmasse (max. 100 kg/mol) (vgl.Tabelle 45) wurden auch eigene Polymere hergestellt. Dadurch wurden auch Polymere mit höheren Molmassen zugänglich. Zusätzlich wurde von B. Lademann (HZG) das Poly(4-methylstyrol) mit der höchsten Molmasse (270 kg/mol) bereitgestellt.

10.1.1.4.1. Synthese Ausgangspolymer Poly(4-methylstyrol) für polymeranaloge Modifikation

### 10.1.1.4.1.1. Bulk-Polymerisation von 4-Methylstyrol

4-Methylstyrol wurde i. Vak. bei 50 °C destilliert. Anschließend wurde das gereinigte Monomer in einen Schlenkkolben überführt, 0,3 Gew.-% AIBN zugegeben und während 3 Frost-Tau-Zyklen entgast. Dann wurde die Lösung unter Argon aufgetaut und bei 70 °C über 7 Std. polymerisiert. Das Polymer wurde in kaltem Methanol gefällt und anschließend i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie. Die Molmasse und die Polydispersität wurden mittels GPC auf Basis einer Polystyrolkalibrierung ermittelt (vgl. Tabelle 44). Die Rohproduktausbeute betrug 95 %.

#### 10.1.1.4.1.2. Lösungsmittelpolymerisation von 4-Methylstyrol

4-Methylstyrol wurde i. Vak. bei 50 °C destilliert. Anschließend wurde das Monomer mit 0,22 Gew.-% Cyclohexan verdünnt und in einen Schlenkkolben überführt [156]. 0,15 Gew.-% AIBN bezogen auf das Monomer wurden zugegeben und die Lösung während 3 Frost-Tau-Zyklen entgast. Dann wurde die Lösung unter Argon aufgetaut und bei 70 °C über 7 Std. polymerisiert. Das Polymer wurde in kaltem Methanol gefällt und i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie (Appendix Abbildung 128). Die

Molmasse und die Polydispersität wurden miitels GPC auf Basis einer Polystyrolkalibrierung ermittelt (vgl. Tabelle 44). Die Rohproduktausbeute betrug 95 %.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ (1,5) 6.84 (d, J = 35.6 Hz, 2H), (2,4) 6.63 – 6.29 (m, 2H), (8) 2.27 (t, 3H), (7)1.91 – 1.73 (m, 1H), (9) 1.30 (d, J = 50.7 Hz, 2H).

Abbildung 119 – Poly(4-methylstyrol) Spektrum im Appendix Abbildung 128.

Tabelle 44 – Inhouse-Ansätze zur Herstellung von Poly(4-methylstyrol). Aufgeführt ist jeweils die verwendete Bezeichnung, die erhaltene Molmasse und der PDI.

Name Poly(4-methylstyrol)	Molmasse M <sub>n</sub> (kg/mol)	PDI
JG 008	107	1,80
(Bulkpolymerisation)		·
JG 009	132	1,60
(Lösungsmittelpolymerisation)		
JG 011	270	1,03
(Anionische Polymerisation*)		

### 10.1.1.4.2. Bromierung

Für die Bromierung wurden sowohl eigene (Tabelle 44) als auch kommerzielle Polymere (Tabelle 45) verwendet.

Tabelle 45 – Polymere kommerzieller Hersteller des Typs Poly(4-methylstyrol) und deren Molmasse.

	Hersteller	Molmasse M <sub>n</sub> (kg/mol)
Poly(4-methylstyrol)	Sigma - Aldrich	75
Poly(4-methylstyrol)	Scientific polymer	100

Abbildung 120 – Reaktionsgleichung der Bromierung von Poly(4-methylstyrol).)

20 Gew.-% des Polymers wurden in Chlorbenzol bei 50 °C eingebracht und unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurde NBS im Überschussverhältnis zugegeben (NBS : Methylgruppen = 4 : 1) und weitergerührt. Im nächsten Schritt wurden 2 Gew.-% BPO bezogen auf das Polymer als Initiator in Chlorbenzol zugegeben. BPO wurde vor der Zugabe umkristallisiert, um das inhibierende Wasser zu entfernen. Die Lösung wurde anschließend auf 85 °C erwärmt und die Reaktion 18 Std. über Nacht durchgeführt.

Das modifizierte Polymer wurde am nächsten Tag in kaltem Methanol gefällt. Um den Lösungsmittelaustausch vollständig durchzuführen, wurde die Lösung 6 Std. gerührt. Das Polymer wurde in Chloroform gelöst und über eine basische Aluminiumoxidsäule (Aluminiumoxid 90 aktiv basisch) gereinigt, wobei das im Polymer verbliebene Succinimid abgetrennt wurde. Die Rohproduktausbeute betrug 60 %. Der Nachweis der Bromierung erfolgte über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ (2,4,)7.26 (s, 2H),(1,5,) 6.57 (d, J = 69.8 Hz, 2H),(8) 4.44 (s, 2H), (7)1.66 (s, 1H), (10) 1.46 – 1.31 (m, 2H).

Abbildung 121 – Poly(4-brommethylstyrol) – Spektrum im Appendix Abbildung 129.

Die Quarternisierung erfolgte analog der Herstellung der AIM CI (10.1.1.2)

#### 10.2. NMR-Spektren – Synthesen

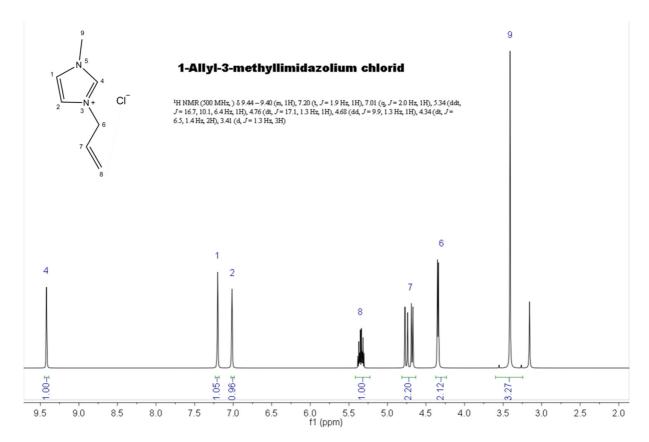


Abbildung 122 – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Allylimidazoliumchlorid (AIM CI).

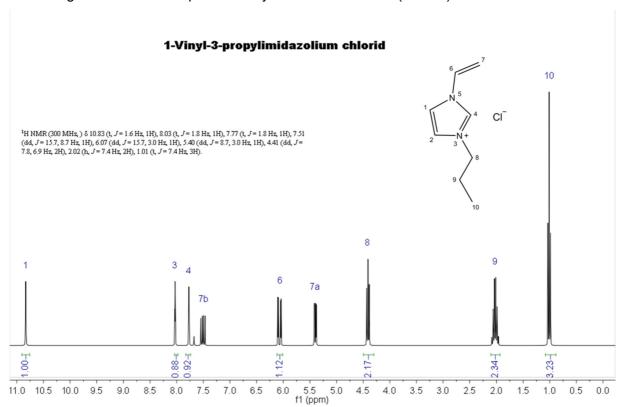


Abbildung 123 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Vinylpropylimidazoliumchlorid (VPIM CI).

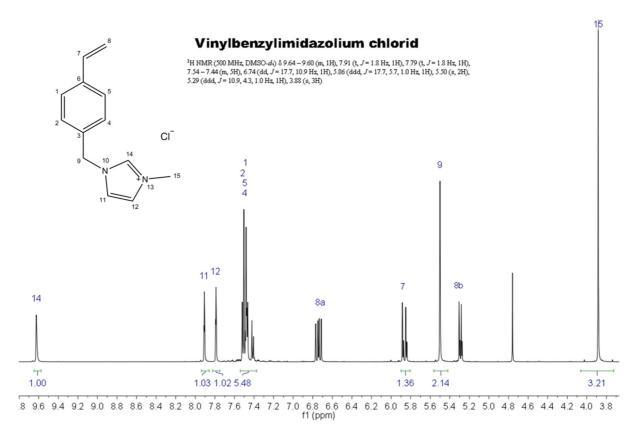


Abbildung 124 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Vinylbenzylimidazoliumchlorid (VBIM CI).

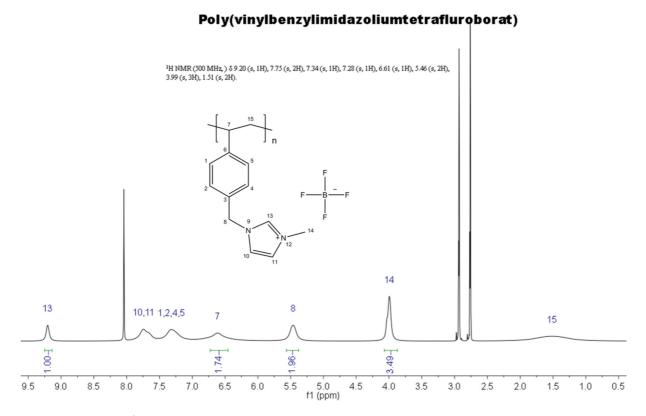


Abbildung 125 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(vinylbenzylimidazoliumtetrafluoroborat) (pVBIM BF4).

# Poly(vinylbenzylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid)

17

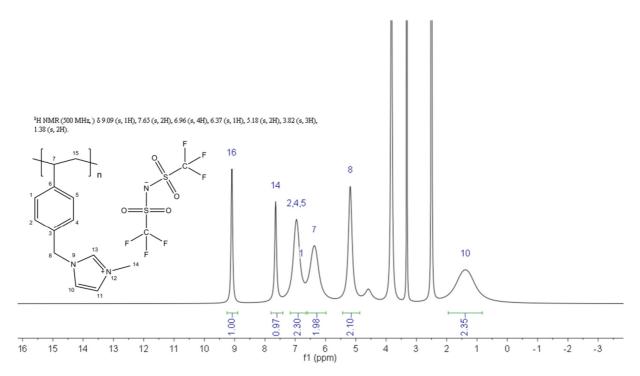


Abbildung 126 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(vinylbenzylimidazoliumbis(trifluoromethansulfonyl)imid) (pVBIM Tf2N).

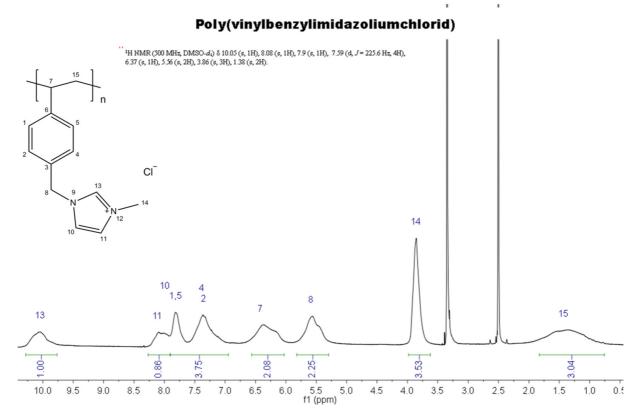


Abbildung 127 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(vinylbenzylimidazoliumchlorid) (pVBIM Cl)

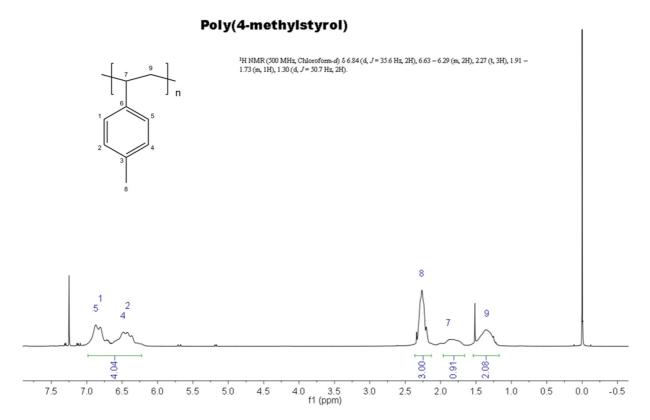


Abbildung 128 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(4-methylstyrol).

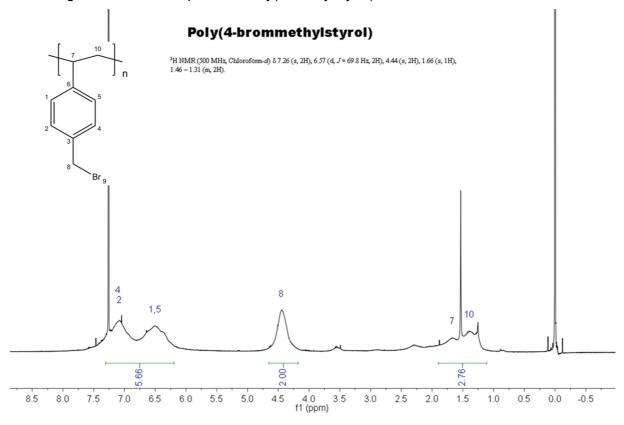


Abbildung 129 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(4-brommetylstyrol).

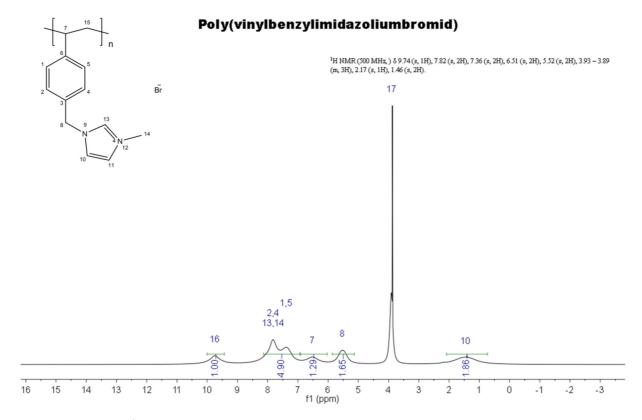


Abbildung 130 – <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Poly(vinylbenzylimidazoliumbromid)(pVBIM Br).

# 10.3. Materialkostenrechnung

Um die Konkurrenzfähigkeit von IL-Membranen im Vergleich zu herkömmlichen Membranen zeigen zu können, wurde für den Aufbau analog zu Abbildung 95 – Schichtaufbau der SLM-Membran mit verdampfbarem Blocking Liquid" eine Materialeinsatzberechnung durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Verarbeitungs-, Energie-, und Personalkosten berücksichtigt, da diese sowohl für PolyActive™ als auch für die IL-Membranen weitgehend gleich sind. Entscheidend sind einzig die Beschichtungsdicken und die Materialkosten.

Tabelle 46 – Übersicht über die Kosten Aktivkomponenten Membran (alle Angaben in €)

Name IL	EMIM DCA*	EMIM Tf2N*	EMIM TCB*	EMIM CI*	Poly- Active™ type polymers **
Dichte (kg/m³)	1110	1506	1036	1112	1140***
Dicke Beschichtung (m)	1,25E-07	1,25E-07	1,25E-07	1,25E-07	1,00E-07
Gewicht (kg)	1,39E-04	1,88E-04	1,30E-04	1,39E-04	1,14E-04
Kosten (€/kg)	2085	417	6560	419	~800
Materialkosten Beschichtung 1m²	0,29	0,08	0,85	0,06	0,09

<sup>\*</sup> Herstellerangaben lolitec

Tabelle 47 – Fixkosten für Beschichtung (alle Angaben in €)

	PDMS	PAN*Porositä t (50 %)	PET*Porositä t (50 %)	Methanol
Dichte (kg/m³)	965	1180	1380	792
Dicke Beschichtung (m)	1,00E-07	5,00E-05	1,25E-03	1,25E-06
Gewicht (kg)	9,65E-05	2,95E-02	8,63E-01	9,90E-04
Kosten (€/kg)	88,00	28,70	0,63	0,25
Materialkosten Beschichtung 1m²	0,0085	0,8466	0,5391	0,0003

Für die Berechnung wurden folgende Vereinfachungen Annahmen getroffen:

- Als Beschichtungsdicke für PDMS wurde 100 nm angenommen.
- Die Beschichtungsdicke der ILs wurde mit 125 nm angenommen (vgl. Kapitel 7).
- Die Beschichtungsdicke der PolyActive™-Membran wurde mit 100 nm angenommen und der Preis wurde mit 800 €/kg abgeschätzt.
- Die Beschichtungslösung für die ILs in Methanol wurde mit 10 wt-% angenommen (vgl. Kapitel 7).
- Die Gesamtporosität von PAN und PET wurde mit 50 % angenommen (Gesamtporosität = Summe der Hohlräume im Film).
- Es wurden, soweit vorhanden, die Endkosten inklusive Verarbeitungskosten angenommen (Ausnahme PAN-Membran, hier wurde der Rohstoffpreis angegeben).

In Tabelle 47 und Tabelle 48 werden Kostenunterschiede hinsichtlich der einzelnen ionischen Flüssigkeiten und des Polymers deutlich. Für die Berechnung wurde der Einkaufswert von ILs im Labormaßstab angesetzt. Besonders hervorstechend ist der Preis von EMIM TCB, da hier der Herstellungsprozess besonders ressourcenintensiv und komplex ist [253]. Ein zusätzlicher Kostentreiber ist die Patentsituation, welche teilweise zu Monopolsituationen führt.

Bei EMIM DCA, EMIM Tf2N und EMIM CI (als Referenz) steht unter dem Label Basionics™ (BASF) ein Hersteller zur Verfügung, der auch im 100 kg Maßstab produzieren kann. Für

<sup>\*\*</sup> eigene Abschätzung

<sup>\*\*\*</sup> Datenblatt Arkema

diesen Maßstab war aber keine Preisinformation verfügbar. Trotzdem kann für eine großtechnische Umsetzung von einer signifikanten Kostenreduktion beim Einsatz dieser ILs ausgegangen werden. Zumal mit lolitec auch ein zweiter Anbieter zur Verfügung steht, welcher ebenfalls in größerem Maßstab produzieren kann.

Tabelle 48 zeigt nun unter Berücksichtigung des Flächenbedarfs die normierten Kosten für die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Auftrennung.

Tabelle 48 – Materialkosten für Flachmembranen auf Basis verschiedener ILs ohne Verarbeitungs-, Energie-, und Personalkosten (alle Angaben in €)

	Materialkosten Membran 1m²	Benötigte Tauschfläche (m²) für idente CO₂/N₂- Trennaufgabe (CO₂ Retentat 0,05 kmol/kmol)	Normierte Membrankosten
EMIM DCA	1,68	70,34	118,43
EMIM Tf2N	1,47	3,06	4,51
EMIM TCB	2,24	10,36	23,25
EMIM CI	1,45	n.a.	n.a.
PolyActive <sup>TM</sup> Type Polymer / 1m²	1,49	4,56	6,77

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass Gasmembranen auf Basis von ILs wirtschaftlich interessant sind, da sie sogar PolyActive™ Membranen unterbieten können. Ist eine Kostenreduktion von mind. 50 % durch den Großmaßstab möglich, wird der Einsatz von ILs noch deutlich interessanter.

#### 10.4. Membrankontaktoren

Flüssigkeiten werden nicht nur in Membranen sondern auch in Membrankontaktoren eingesetzt. Dabei werden zwei nicht mischbare Flüssigkeiten oder ein Gas und eine Flüssigkeit durch eine poröse Schicht voneinander getrennt. Die poröse Membranmatrix ist der Abstandhalter zwischen beiden Phasen. (vgl. Kapitel 8). Um das gasförmige Produkt abschließend aus der Flüssigkeit zu entfernen, muss diese unter Verwendung von Energie ausgetrieben werden. Vorteilhaft an diesem Aufbau ist, dass die Durchflüsse der Gasströme unabhängig voneinander eingestellt werden können; dennoch handelt es sich hierbei eher um einen Wäscher und nicht um eine Membran.

Zumeist werden Membrankontaktoren mit Hohlfasermembranen umgesetzt [254]. Die Flüssigphasenabsorption ist die etablierte Lösung des Gastrennproblems  $CO_2/N_2$ . Allerdings weist sie einige Nachteile im Vergleich zu Membranverfahren auf. Klassische Aminwäscher verursachen hohe Prozesskosten, da die Regeneration häufig mittels Wärmezufuhr stattfindet. Daneben gibt es aber auch physikalische Absorptionsverfahren, wie z.B. Druckwasserwäsche, Genosorb $\mathbb{R}$ - $\mathbb{R}$  oder Selexol $\mathbb{R}$ - $\mathbb{R}$  wäschen.

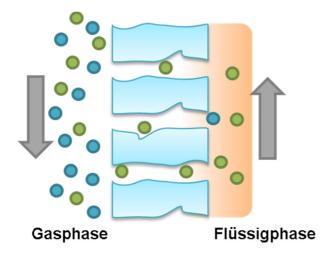


Abbildung 131 – Schematische Darstellung Membrankontaktor [255]

Membrankontaktoren erlauben eine gute Selektivität bei geringem Platzverbrauch. Für die Verwendung ionischer Flüssigkeiten gibt es im Bereich der Membrankontaktoren einige Anwendungsfälle [256-258]. Trotzdem muss auch auf Limitierungen beim Einsatz von Membrankontaktoren hingewiesen werden:

- Bei der Verwendung zweier Phasen kann es langfristig durch Ablagerungen zur Vermischung der Flüssigkeiten kommen. Da immer unmischbare Systeme eingesetzt werden müssen, kann dies die Materialauswahl komplexer machen. Der zu trennende Stoff muss mit beiden Flüssigkeiten kompatibel sein.
- Beim Einsatz von Hohlfasermembranen, kann es zur Ausbildung von Toträumen kommen. Diese beeinflussen die Strömungsverhältnisse negativ und gehen zu Lasten der Minimierung der Trennflächen.
- Beim Einsatz von ILs als Trennmatrix ist der hohe Materialverbrauch ein Kostentreiber. Dieses Problem kann den Nutzen von Membrankontraktoren wieder in Frage stellen.

Hohlfaserbasierte Absorber erfordern die Verwendung mehrerer Module gleichzeitig. Der Prozess der Regeneration ist nicht kontinuierlich und kann nur über mehrere parallele Stufen kontinuierlich gemacht werden. Darüber hinaus sind sie nicht lastflexibel und durch ihre Komplexität verschleißanfällig.

#### 10.5. Konvektiver Fluss an einem Druckgradienten für Gase und Flüssigkeiten

Im folgenden Abschnitt werden einige Transportphänomene von Flüssigkeiten in porösen Strukturen vorgestellt. Diese können bedingt auch für Gase Verwendung finden.

Um den Fluidtransport in porösen Materialien zu beschreiben, gibt es mehrere Zusammenhänge:

Darcy's Gesetz – für die viskose Strömung in porösem Material

$$J = K\Delta p \tag{54}$$

K ist eine Konstante, die Gesamtporosität, Porengröße und die Viskosität des Fluides  $\eta$  inkludiert,  $\Delta p$  ist der angelegte Druck und J ist der Membranfluss.

Darcys Gesetz wird zumeist für die Beschreibung viskoser Flüsse durch poröses Gestein eingesetzt und leitet sich ursprünglich von der Navier-Stokes-Gleichung ab. Der

Zusammenhang kann aber auch für die Beschreibung von Wasserultrafiltrationsmembranen benutzt werden. Solche Membranen werden im Rahmen dieser Arbeit als Matrix eingesetzt.

Sind detailliertere Informationen über die Morphologie der Membran, z.B. Kapillaren oder Schüttung, gegeben, kann das Darcy Gesetz erweitert werden:

• Hagen-Poiseulle's Gesetz – für die laminare Strömung in Kapillaren

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta \tau} \frac{\Delta p}{\Delta x} \tag{55}$$

r ist der Radius der Poren,  $\varepsilon$  ist die Porosität,  $\tau$  ist die Tortuosität,  $\Delta p$  ist der angelegte Druck und  $\Delta x$  die Dicke der Membran.

Auch dieser Zusammenhang wird in der Literatur für die Untersuchung von Matrixmembranen diskutiert und im Rahmen dieser Arbeit kurz bewertet.

Carman-Kozeny's-Gesetz – für die laminare Strömung in einer Schüttung

$$J = \frac{\varepsilon^3}{KnS^2} \frac{\Delta p}{\Delta x} \tag{56}$$

In Gleichung 8 werden zusätzlich ein dimensionsloser Sphärengeometrieformfaktor K (Annäherung an eine Kugel des Schüttguts) und die Sphärenoberfläche S des Schüttguts der Membranen eingeführt.

Diese Gleichungen werden hauptsächlich für Wasserfiltrationsaufgaben angewendet. Darüber hinaus kann damit aber auch das Matrixmaterial von SLMs untersucht werden.

## 11. Literaturliste

- [1] C.-H. Huang, C.-S. Tan, A Review: CO2 Utilization, Aerosol and Air Quality Research, 14 (2014) 480-499.
- [2] M.E. Boot-Handford, J.C. Abanades, E.J. Anthony, M.J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J.R. Fernandez, M.C. Ferrari, R. Gross, J.P. Hallett, R.S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R.T.J. Porter, M. Pourkashanian, G.T. Rochelle, N. Shah, J.G. Yao, P.S. Fennell, Carbon capture and storage update, Energy & Environmental Science, 7 (2014) 130-189.
- [3] C.W. Jones, CO2 capture from dilute gases as a component of modern global carbon management, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2 (2011) 31-52.
- [4] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.-M. Amann, C. Bouallou, Precombustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO< sub>2</sub> capture, Applied Thermal Engineering, 30 (2010) 53-62.
- [5] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 6058-6082.
- [6] P. Luis, B. Bruggen, The role of membranes in post-combustion CO2 capture, Greenhouse Gases: Science and Technology, 3 (2013) 318-337.
- [7] M.T. Ho, G.W. Allinson, D.E. Wiley, Reducing the cost of CO2 capture from flue gases using membrane technology, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 1562-1568.
- [8] J.E. Bara, What chemicals will we need to capture CO2?, Greenhouse Gases: Science and Technology, 2 (2012) 162-171.
- [9] D.Y. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39 (2014) 426-443.
- [10] D.R. Lovley, K.P. Nevin, Electrobiocommodities: powering microbial production of fuels and commodity chemicals from carbon dioxide with electricity, Current Opinion in Biotechnology, 24 (2013) 385-390.
- [11] J.S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chemistry, 4 (2002) 73-80.
- [12] W. Beichel, Y. Yu, G. Dlubek, R. Krause-Rehberg, J. Pionteck, D. Pfefferkorn, S. Bulut, D. Bejan, C. Friedrich, I. Krossing, Free volume in ionic liquids: a connection of experimentally accessible observables from PALS and PVT experiments with the molecular structure from XRD data, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) 8821-8830.
- [13] A. Wüst, ionische Flüssigkeiten, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-02074">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-02074</a>, 25.01.2016.
- [14] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg), (1914) 405–422.
- [15] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 123-150.
- [16] V. U., Ionic Igiuids. BASF (Ed.), 2011.
- [17] P.W. Wasserscheid, T., Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. i-xxv.
- [18] K.E. Gutowski, E.J. Maginn, Amine-functionalized task-specific ionic liquids: a mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO2 from molecular simulation, Journal of the American Chemical Society, 130 (2008) 14690-14704.
- [19] K. Huang, X. Han, X. Zhang, D. Armstrong, PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 389 (2007) 2265-2275.
- [20] M. Freemantle, An introduction to ionic liquids, RSC Publishing, Cambridge 2010.
- [21] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, 1-Ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids containing cyano groups: synthesis, characterization, and crystal structure, Inorganic chemistry, 43 (2004) 1458-1462.

- [22] P. Kilaru, G.A. Baker, P. Scovazzo, Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: data and correlations, Journal of Chemical & Engineering Data, 52 (2007) 2306-2314. [23] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate, Journal of Chemical & Engineering Data, 51 (2006) 1161-1167.
- [24] M. Larriba, S. García, J.n. García, J.S. Torrecilla, F. Rodríguez, Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonate and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate Ionic Liquids as a Function of Temperature, Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2011) 3589-3597.
- [25] L.G. Sanchez, J.R. Espel, F. Onink, G.W. Meindersma, A.B.d. Haan, Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids, Journal of Chemical & Engineering Data, 54 (2009) 2803-2812.
- [26] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, ChemPhysChem, 3 (2002) 161-166.
- [27] H. Weingärtner, Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008) 654-670.
- [28] P. Luis, L.A. Neves, C.A.M. Afonso, I.M. Coelhoso, J.G. Crespo, A. Garea, A. Irabien, Facilitated transport of CO2 and SO2 through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), Desalination, 245 (2009) 485-493.
- [29] Z.-Z. Yang, L.-N. He, Q.-W. Song, K.-H. Chen, A.-H. Liu, X.-M. Liu, Highly efficient SO2 absorption/activation and subsequent utilization by polyethylene glycol-functionalized Lewis basic ionic liquids, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 15832-15839.
- [30] A.F. Ghobadi, V. Taghikhani, J.R. Elliott, Investigation on the Solubility of SO2 and CO2 in Imidazolium-Based Ionic Liquids Using NPT Monte Carlo Simulation, The Journal of Physical Chemistry B, 115 (2011) 13599-13607.
- [31] R.E. Baltus, R.M. Counce, B.H. Culbertson, H. Luo, D.W. DePaoli, S. Dai, D.C. Duckworth, Examination of the potential of ionic liquids for gas separations, Separation science and technology, 40 (2005) 525-541.
- [32] M. Fallanza, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz, Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing Ag+–RTILs as carrier, Separation and Purification Technology, 97 (2012) 83-89.
- [33] S.M. Mahurin, J.S. Lee, G.A. Baker, H. Luo, S. Dai, Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO2/N2 separation, Journal of Membrane Science, 353 (2010) 177-183.
- [34] P. Parhi, Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review, Journal of Chemistry, 2013 (2012).
- [35] G. León, G. Martínez, M.A. Guzmán, J.I. Moreno, B. Miguel, J.A. Fernández-López, Increasing stability and transport efficiency of supported liquid membranes through a novel ultrasound-assisted preparation method. Its application to cobalt (II) removal, Ultrasonics sonochemistry, 20 (2013) 650-654.
- [36] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, M. Haumann, P. Wasserscheid, A Scalable Preparation Method for SILP and SCILL Ionic Liquid Thin-Film Materials, Chemical Engineering & Technology, 35 (2012) 1962-1967.
- [37] H. Klefer, D. Roth, I. Eckle, C. Schrage, B. Böhringer, M. Haumann, P. Wasserscheid, Kontinuierliche Gasreinigung mit SILP-Materialien, Chemie Ingenieur Technik, 86 (2014) 92-96.
- [38] X. Jie, J. Chau, G. Obuskovic, K.K. Sirkar, Preliminary Studies of CO2 Removal from Precombustion Syngas through Pressure Swing Membrane Absorption Process with Ionic Liquid as Absorbent, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 8783-8799.
- [39] L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, Green processing using ionic liquids and CO2, Nature, 399 (1999) 28-29.
- [40] B. Tieke, Makromolekulare Chemie: Eine Einführung, in, John Wiley & Sons, 2014, S. 254.

- [41] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, in, Springer, 2014, S. 129.
- [42] L.C. Tomé, A.S. Gouveia, C.S. Freire, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho, Polymeric ionic liquid-based membranes: Influence of polycation variation on gas transport and CO 2 selectivity properties, Journal of Membrane Science, 486 (2015) 40-48.
- [43] A. Wilke, J. Yuan, M. Antonietti, J. Weber, Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly (ionic liquid), ACS Macro Letters, 1 (2012) 1028-1031.
- [44] J. Tang, W. Sun, H. Tang, M. Radosz, Y. Shen, Enhanced CO2 Absorption of Poly(ionic liquid)s, Macromolecules, 38 (2005) 2037-2039.
- [45] S. Shishatskiy, J.R. Pauls, S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, Quaternary ammonium membrane materials for CO 2 separation, Journal of Membrane Science, 359 (2010) 44-53.
- [46] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, Progress in Polymer Science, 36 (2011) 1629-1648.
- [47] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Poly (ionic liquid) s: An Update, Progress in Polymer Science, (2013).
- [48] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, Low-pressure CO2 sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s, Polymer, 46 (2005) 12460-12467.
- [49] J.E. Bara, R.D. Noble, D.L. Gin, Effect of "free" cation substituent on gas separation performance of polymer- room-temperature ionic liquid composite membranes, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 4607-4610.
- [50] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 43 (2005) 1432-1443.
- [51] P.M. Carrasco, A. Ruiz de Luzuriaga, M. Constantinou, P. Georgopanos, S. Rangou, A. Avgeropoulos, N.E. Zafeiropoulos, H.-J. Grande, G.n. Cabañero, D. Mecerreyes, I. Garcia, Influence of Anion Exchange in Self-Assembling of Polymeric Ionic Liquid Block Copolymers, Macromolecules, 44 (2011) 4936-4941.
- [52] E.I. Privalova, E. Karjalainen, M. Nurmi, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, H. Tenhu, D.Y. Murzin, J.P. Mikkola, Imidazolium-Based Poly (ionic liquid) s as New Alternatives for CO2 Capture, ChemSusChem, 6 (2013) 1500-1509.
- [53] M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers, Polymers for Advanced Technologies, 13 (2002) 589-594.
- [54] W.M. Vauck, H., Grundopertationen der Chemischen Verfahrenstechnik, in, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 2000, S. 598ff.
- [55] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, in, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht 1996, S. 6.
- [56] T.R. Melin, R., Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, in, Springer, Berlin, 2007, S. 1.
- [57] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, in, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht 1996, S. 9.
- [58] W. Koros, Y. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, J. Membr. Sci, 120 (1996) 149-159.
- [59] K. Nath, Membrane separation processes, PHI Learning Pvt. Ltd., 2017.
- [60] T.R. Melin, R., Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, in, Springer, Berlin, 2007, S. 20.
- [61] R.W. Baker, Membrane Technology, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [62] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane, University of California, Department of Engineering, 1963.
- [63] E. Favre, Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects, Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 782-793.
- [64] P. Luis, L. Neves, C. Afonso, I. Coelhoso, J. Crespo, A. Garea, A. Irabien, Facilitated transport of CO 2 and SO 2 through supported ionic liquid membranes (SILMs), Desalination, 245 (2009) 485-493.

- [65] F.F. Krull, C. Fritzmann, T. Melin, Liquid membranes for gas/vapor separations, Journal of Membrane Science, 325 (2008) 509-519.
- [66] P. Luis, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture, Progress in Energy and Combustion Science, 38 (2012) 419-448.
- [67] A. Kemperman\*, D. Bargeman, T. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art, Separation science and technology, 31 (1996) 2733-2762.
- [68] P. Scovazzo, Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, Journal of Membrane Science, 343 (2009) 199-211.
- [69] J.E. Bara, Ionic Liquids in Gas Separation Membranes, Encyclopedia of Membrane Science and Technology, (2013).
- [70] A.S. Kovvali, K. Sirkar, Dendrimer liquid membranes: CO2 separation from gas mixtures, Industrial & engineering chemistry research, 40 (2001) 2502-2511.
- [71] F. Hernández-Fernández, A. De los Rios, F. Tomás-Alonso, J. Palacios, G. Víllora, Preparation of supported ionic liquid membranes: influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, Journal of Membrane Science, 341 (2009) 172-177.
- [72] M. Teramoto, Y. Sakaida, S.S. Fu, N. Ohnishi, H. Matsuyama, T. Maki, T. Fukui, K. Arai, An attempt for the stabilization of supported liquid membrane, Separation and Purification Technology, 21 (2000) 137-144.
- [73] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, J. Benavente, E. Rodriguez-Castellón, J.G. Crespo, Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy, Journal of Membrane Science, 256 (2005) 216-223.
- [74] W. Zhao, G. He, F. Nie, L. Zhang, H. Feng, H. Liu, Membrane liquid loss mechanism of supported ionic liquid membrane for gas separation, Journal of Membrane Science, 411–412 (2012) 73-80.
- [75] P. Scovazzo, J. Kieft, D.A. Finan, C. Koval, D. DuBois, R. Noble, Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF6]— anion supported ionic liquid membranes, Journal of Membrane Science, 238 (2004) 57-63.
- [76] F.F. Zha, A.G. Fane, C.J.D. Fell, R.W. Schofield, Critical displacement pressure of a supported liquid membrane, Journal of Membrane Science, 75 (1992) 69-80.
- [77] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Víllora, Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature, Desalination, 245 (2009) 776-782.
- [78] T. Brinkmann, J. Pohlmann, U. Withalm, J. Wind, T. Wolff, Theoretical and experimental investigations of flat sheet membrane module types for high capacity gas separation applications, Chemie Ingenieur Technik, 85 (2013) 1210-1220.
- [79] T. Steenberg, H.A. Hjuler, C. Terkelsen, M.T. Sánchez, L.N. Cleemann, F.C. Krebs, Roll-to-roll coated PBI membranes for high temperature PEM fuel cells, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 6076-6080.
- [80] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, Polymer, 47 (2006) 2217-2262.
- [81] M. Radjabian, V. Abetz, Tailored Pore Sizes in Integral Asymmetric Membranes Formed by Blends of Block Copolymers, Advanced Materials, 27 (2015) 352-355.
- [82] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J.I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, Selforganized isoporous membranes with tailored pore sizes, Journal of Membrane Science, 451 (2014) 266-275.
- [83] A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, Structure Formation of Integral Asymmetric Composite Membranes of Polystyrene-block-Poly(2-vinylpyridine) on a Nonwoven, Macromolecular Materials and Engineering, 297 (2012) 790-798.
- [84] M. Radjabian, J. Koll, K. Buhr, U. Vainio, C. Abetz, U.A. Handge, V. Abetz, Tailoring the morphology of self-assembled block copolymer hollow fiber membranes, Polymer, 55 (2014) 2986-2997.
- [85] V. Abetz, Isoporous Block Copolymer Membranes, Macromolecular Rapid Communications, 36 (2015) 10-22.

- [86] G. Capannelli, F. Vigo, S. Munari, Ultrafiltration membranes—characterization methods, Journal of membrane science, 15 (1983) 289-313.
- [87] K. Bergmeister, Kohlenstofffasern im konstruktiven Ingenieurbau, John Wiley & Sons, 2003.
- [88] L. Broens, F. Altena, C. Smolders, D. Koenhen, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, Desalination, 32 (1980) 33-45.
- [89] L. Krasemann, B. Tieke, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte membranes for pervaporation, Journal of membrane science, 150 (1998) 23-30.
- [90] D. Fritsch, P. Merten, K. Heinrich, M. Lazar, M. Priske, High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs), Journal of Membrane Science, 401 (2012) 222-231.
- [91] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, 16 (1975) 179-203.
- [92] S. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. Hopfenberg, J. Williams, The barrier properties of polyacrylonitrile, Journal of Membrane Science, 2 (1977) 153-163.
- [93] E. Cornelissen, T. Van den Boomgaard, H. Strathmann, Physicochemical aspects of polymer selection for ultrafiltration and microfiltration membranes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 138 (1998) 283-289.
- [94] J. Albo, T. Tsuru, Thin ionic liquid membranes based on inorganic supports with different pore sizes, Industrial & Engineering Chemistry Research, (2014).
- [95] P. Pfromm, I. Pinnau, W. Koros, Gas transport through integral-asymmetric membranes: a comparison to isotropic film transport properties, Journal of applied polymer science, 48 (1993) 2161-2171.
- [96] W. Yave, A. Car, J. Wind, K.-V. Peinemann, Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO2 capture, Nanotechnology, 21 (2010) 395301.
- [97] E. Cohen, E. Gutoff, Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Coating Methods, Survey, Ed, John Wiley & Sons, Inc, 1 (2002) 635.
- [98] J. Le Roux, D. Paul, Preparation of composite membranes by a spin coating process, Journal of membrane science, 74 (1992) 233-252.
- [99] G.P. Bierwagen, Film coating technologies and adhesion, Electrochimica acta, 37 (1992) 1471-1478.
- [100] B. Yu, F. Zhou, Z. Mu, Y. Liang, W. Liu, Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces, Tribology international, 39 (2006) 879-887.
- [101] M. Palacio, B. Bhushan, A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology, Tribology Letters, 40 (2010) 247-268.
- [102] N. Malanowski, T. Heimer, W. Luther, M. Werner, Growth market nanotechnology: an analysis of technology and innovation, John Wiley & Sons, 2008.
- [103] S.J. Weinstein, K.J. Ruschak, Dip coating on a planar non-vertical substrate in the limit of negligible surface tension, Chemical engineering science, 56 (2001) 4957-4969.
- [104] A. Vaskelis, D. Satas, A. Tracton, Coating Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [105] J.R. Wagner Jr, Multilayer Flexible Packaging: Technology and Applications for the Food, Personal Care, and Over-the-Counter Pharmaceutical Industries, William Andrew, 2009.
- [106] S.J. Weinstein, K.J. Ruschak, Coating flows, Annu. Rev. Fluid Mech., 36 (2004) 29-53.
- [107] J.P. Oliveira, C.T. Laia, L.C. Branco, Optimization of Ionic Liquid Film Deposition by Spin and Dip Coating Techniques.
- [108] J. Wind, S. Shishatskiy, S. Rangou, T. Brinkmann, V. Abetz, R. Pittermann, Charge Air Separation for the Reduction of Marine Diesel Engine Emissions by Means of Poly (Vinyl Trimethylsilane) Membranes, Procedia Engineering, 44 (2012) 1135-1137.
- [109] J.P. Oliveira, C.T. Laia, L.C. Branco, Optimization of Ionic Liquid Film Deposition by Spin and Dip Coating Techniques, Journal of Materials Science and Engineering. A, 2 (2012) 437.
- [110] R. Baker, Membrane Technology and Applications, 2nd ed., Jon Wiley & Sons, Chichester, 2007.

- [111] L. Shao, B.T. Low, T.-S. Chung, A.R. Greenberg, Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future, Journal of Membrane Science, 327 (2009) 18-31.
- [112] M. Kühn, Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems (Michael Kuhn), ECONOMIC GEOLOGY, 99 (2004) 1037-1037.
- [113] B.S. Mitchell, An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers, in, John Wiley & Sons, 2004, S. 361.
- [114] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, Journal of Membrane Science, 107 (1995) 1-21.
- [115] A.S. Michaels, H.J. Bixler, Solubility of gases in polyethylene, Journal of Polymer Science, 50 (1961) 393-412.
- [116] P.N. Prasad, J.E. Mark, S.H. Kandil, Z.H. Kafafi, Science and Technology of Polymers and Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities, Springer Science & Business Media, 2013.
- [117] I. Brehm, NMR-Spektroskopie, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-14-01553">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-14-01553</a>, 16.11.2015.
- [118] H. Friebolin, Ein-und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung, in, John Wiley & Sons, 2013, S. 9.
- [119] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, in, Georg Thieme Verlag, 2005, S. 33 ff.
- [120] M. Otto, Analytische Chemie, in, John Wiley & Sons, 2011, S. 11.
- [121] T. Kitayama, K. Hatada, NMR spectroscopy of polymers, in, Springer Science & Business Media, 2013, S. 11.
- [122] Ringabrissmethode, <a href="http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/ringabrissmethode/">http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/ringabrissmethode/</a>, 27.01.2016.
- [123] S. Millow, Tensiometer, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-00654">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-00654</a>, 27.01.2016.
- [124] Porometer Manual, PMI.
- [125] Porometer,

https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&sqi=2&ved=0ahUKEwiSvubCk8XKAhXn8XIKHX6SCm4QFgg1MAE&url=http%3A%2F%2Fwww.pmiapp.com%2Fassets%2Fbrochures2013%2FCapillary%2520Flow%2520Porometer.pdf&usg=AFQjCNG2M85ZB89wGdFgU\_4e0KmZnX19yg&sig2=0FUEuRxk3LHj3tVGnrfmjA&bvm=bv.112454388,d.bGQ, 25.01.2016.

- [126] M.e. al., Capillary flow porometry, <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Capillary flow porometry">https://en.wikipedia.org/wiki/Capillary flow porometry</a>, 15.01.2016.
- [127] Basics of Density measurement, <a href="http://www.anton-paar.com/static/elearningonline/density-">http://www.anton-paar.com/static/elearningonline/density-</a>
- measurement/w9kemp3d/player.html?utm source=density-
- measurement&utm medium=link-mail&utm campaign=elearning-online-order, 12.11.2015.
- [128] Kontaktwinkel, <a href="http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/">http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/</a>, 27.01.2016.
- [129] T. Mezger, Das Rheologie Handbuch-Farbe und Lack Edition, in, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, 2010, S. 19 ff.
- [130] N. Rudolph, T. Osswald, Polymer rheology: fundamentals and applications, in, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014, S. 25.
- [131] K. Hutter, Einführung in die Fluid-und Thermodynamik, in, 1991, S. 151.
- [132] M. Laun, D. Auhl, R. Brummer, D.J. Dijkstra, C. Gabriel, M.A. Mangnus, M. Rüllmann, W. Zoetelief, U.A. Handge, Guidelines for checking performance and verifying accuracy of rotational rheometers: viscosity measurements in steady and oscillatory shear (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 86 (2014) 1945-1968.
- [133] Anon., Thermogravimetrie, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-01250">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-01250</a>, 16.11.2015.
- [134] Thermogravimetrie TG, <a href="https://dcyd0ggl1hia3.cloudfront.net/media/thermal-analysis/brochures/TG">https://dcyd0ggl1hia3.cloudfront.net/media/thermal-analysis/brochures/TG</a> 209 F1 Libra de web.pdf?1452667906&Policy=eyJTdGF0ZW1lbn QiOlt7llJlc291cmNlljoiaHR0cHM6XC9cL2RjeWQwZ2dsMWhpYTMuY2xvdWRmcm9udC5uZ

- XRcL21IZGlhXC90aGVybWFsLWFuYWx5c2IzXC9icm9jaHVyZXNcL1RHXzIwOV9GMV9Ma WJyYV9kZV93ZWIucGRmPzE0NTI2Njc5MDYiLCJDb25kaXRpb24iOnsiRGF0ZUxlc3NUaGF uljp7lkFXUzpFcG9jaFRpbWUiOjE0NTM5ODk2MjN9fX1dfQ &Signature=uc5lqHACJAaLxV Pubswwi62kJI-
- <u>Q8hjk23ohzFklpXoUFPq50iDTXqo6saQbGcs5E2DmWAjP4HQvNjzZmMPskMLWjiVvXCqlHYp3CqivLq3BiqoPd4Roq~m5xw2PdmiJbE1OASP4jWslqLPtP-</u>
- ck1q4ySY5f5K4Rovko2U3r51k\_&Key-Pair-Id=APKAIBNUHYIJDHQEJVRQ.
- [135] Analysieren & Prüfen Thermische Charakterisierung von Polymeren.
- [136] Anon., DSC, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-02666">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-02666</a>, 16.11.2015.
- [137] H.-J. Foth, M. Hirtz, Elektronenmikroskop, <a href="https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00724">https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00724</a>, 16.11.2015.
- [138] L. Reimer, Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, in, Springer, 2013, S. 9.
- [139] S.W. Rutherford, D.D. Do, Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes, Adsorption, 3 (1997) 283-312.
- [140] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, in, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht 1996, S. 237.
- [141] L.M. Robeson, The upper bound revisited, Journal of Membrane Science, 320 (2008) 390-400.
- [142] S. Kipp, Charakterisierung CO2 selektiver Membranen zur Biogasaufbereitung, TUHH, Hamburg, 2010.
- [143] P. Mishra, S. Mekala, F. Dreisbach, B. Mandal, S. Gumma, Adsorption of CO 2, CO, CH 4 and N 2 on a zinc based metal organic framework, Separation and Purification Technology, 94 (2012) 124-130.
- [144] Magnetschwebewaagen, <a href="http://www.rubotherm.de/magnetschwebewaage-rubotherm.html">http://www.rubotherm.de/magnetschwebewaage-rubotherm.html</a>, 25.01.2016.
- [145] R.S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, Y. Ravikumar, Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 6530-6538.
- [146] X.Q. Nguyen, Z. Broz, P. Uchytil, Q.T. Nguyen, Methods for the determination of transport parameters of gases in membranes, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 88 (1992) 3553-3560.
- [147] M.M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, S. Neumann, S. Bolmer, M.M. Khan, V. Abetz, PEBAX<sup>®</sup> with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation, Journal of Membrane Science, 437 (2013) 286-297.
- [148] K.P.C. Vollhardt, N.E.K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Organic chemistry: structure and function, in, 1999, S. 581.
- [149] W.H. Daly, Modification of Condensation Potymers, Journal of Macromolecular Science: Part A Chemistry, 22 (1985) 713-728.
- [150] H. Eisenberg, J. Pouyet, Viscosities of dilute aqueous solutions of a partially quaternized poly-4-vinylpyridine at low gradients of flow, Journal of Polymer Science, 13 (1954) 85-91.
- [151] Y. Ye, Y.A. Elabd, Anion exchanged polymerized ionic liquids: High free volume single ion conductors, Polymer, 52 (2011) 1309-1317.
- [152] A.S. Shaplov, P.S. Vlasov, E.I. Lozinskaya, D.O. Ponkratov, I.A. Malyshkina, F. Vidal, O.V. Okatova, G.M. Pavlov, C. Wandrey, A. Bhide, M. Schönhoff, Y.S. Vygodskii, Polymeric Ionic Liquids: Comparison of Polycations and Polyanions, Macromolecules, 44 (2011) 9792-9803.
- [153] W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang, Y. Zhang, Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 11340-11346.
- [154] A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, D.O. Ponkratov, I.A. Malyshkina, F. Vidal, P.-H. Aubert, V.O. Ol'ga, G.M. Pavlov, L.I. Komarova, C. Wandrey, Bis (trifluoromethylsulfonyl) amide based "polymeric ionic liquids": Synthesis, purification and peculiarities of structure—properties relationships, Electrochimica Acta, 57 (2011) 74-90.
- [155] K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Handbook of radical polymerization, in, Wiley Online Library, 2002, S. 204.

- [156] K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Handbook of radical polymerization, in, Wiley Online Library, 2002, S. 203.
- [157] Z. Shi, B.S. Newell, T.S. Bailey, D.L. Gin, Ordered, microphase-separated, noncharged-charged diblock copolymers via the sequential ATRP of styrene and styrenic imidazolium monomers, Polymer, 55 (2014) 6664-6671.
- [158] R.S. Bhavsar, S. Kumbharkar, A.S. Rewar, U.K. Kharul, Polybenzimidazole based film forming polymeric ionic liquids: Synthesis and effects of cation-anion variation on their physical properties, Polymer Chemistry, (2014).
- [159] W. Seok Chi, S. Uk Hong, B. Jung, S. Wook Kang, Y. Soo Kang, J. Hak Kim, Synthesis, Structure and Gas Permeation of Polymerized Ionic Liquid Graft Copolymer Membranes, Journal of Membrane Science, (2013).
- [160] B. Huber, L. Rossrucker, J. Sundermeyer, B. Roling, Ion transport properties of ionic liquid-based polyelectrolytes, Solid State Ionics, 247 (2013) 15-21.
- [161] M.D. Green, T.E. Long, Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies, Journal of Macromolecular Science®, Part C: Polymer Reviews, 49 (2009) 291-314.
- [162] H.-G. Elias, Radikalische Polymerisationen, in: Makromoleküle Set, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, S. 299-352.
- [163] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO2 absorption, Chemical Communications, (2005) 3325-3327
- [164] E.D. Goddard, J.V. Gruber, Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care, CRC Press, 1999.
- [165] Y. Ma, G. Wu, W. Yang, Synthesis and properties of the ionomer diblock copolymer poly (4-vinylbenzyl triethyl ammonium bromide)-b-polyisobutene, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 41 (2003) 2755-2764.
- [166] PRTR Leitfaden

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/.../2033.pdf, 11.11.2016.

- [167] A. Katzfuß, Synthese und Charakterisierung von kovalent vernetzten Anionenaustauschermembranen und deren Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, sowie ESR-spektroskopische Messungen zur Identifikation der Radikalbildung in der Membran, (2013).
- [168] K. Schwetlick, Organikum, 21. Auflage, in, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, S. 201.
- [169] D. Chen, M.A. Hickner, Degradation of imidazolium-and quaternary ammonium-functionalized poly (fluorenyl ether ketone sulfone) anion exchange membranes, ACS applied materials & interfaces, 4 (2012) 5775-5781.
- [170] B.C. Hancock, G. Zografi, The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids, Pharmaceutical Research, 11 (1994) 471-477.
- [171] H. Nakatani, K.-h. Nitta, T. Takata, K. Soga, Polymerization of 4-n-alkylstyrenes with typical Ziegler-Natta and metallocene catalysts, Polymer bulletin, 38 (1997) 43-48.
- [172] A. Tena, S. Shishatskiy, V. Filiz, Poly (ether–amide) vs. poly (ether–imide) copolymers for post-combustion membrane separation processes, RSC Advances, 5 (2015) 22310-22318. [173] J.H. Kim, S.Y. Ha, Y.M. Lee, Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, Journal of Membrane Science, 190 (2001) 179-193.
- [174] J. Lillepärg, P. Georgopanos, S. Shishatskiy, Stability of blended polymeric materials for CO< sub> 2</sub> separation, Journal of Membrane Science, (2014).
- [175] Y. Li, T.-S. Chung, Molecular-level mixed matrix membranes comprising Pebax® and POSS for hydrogen purification via preferential CO 2 removal, international journal of hydrogen energy, 35 (2010) 10560-10568.
- [176] Y. Li, T.-S. Chung, Molecular-level mixed matrix membranes comprising Pebax® and POSS for hydrogen purification via preferential CO2 removal, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 10560-10568.
- [177] W. Yave, A. Car, K.-V. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, Journal of Membrane Science, 350 (2010) 124-129.

- [178] A.J. Nichol, Z.A. Coleman, Illumination device comprising a film-based lightguide, 2015. [179] D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion, Chemical Communications, (2001) 1430-1431.
- [180] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, The Journal of Chemical Thermodynamics, 37 (2005) 559-568.
- [181] S. Fendt, S. Padmanabhan, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz, Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents, Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2010) 31-34.
- [182] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P.F. Simon, Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation, Nature Materials, 6 (2007) 992-996.
- [183] L. Ferguson, P. Scovazzo, Solubility, Diffusivity, and Permeability of Gases in Phosphonium-Based Room Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 1369-1374.
- [184] A.M. Shishatskii, Y.P. Yampol'skii, K.V. Peinemann, Effects of film thickness on density and gas permeation parameters of glassy polymers, Journal of Membrane Science, 112 (1996) 275-285.
- [185] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, Journal of Membrane Science, 107 (1995) 1-21.
- [186] R. Barrer, H. Chio, Solution and diffusion of gases and vapors in silicone rubber membranes, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Wiley Online Library, 1965, pp. 111-138.
- [187] R. Barrer, E.K. Rideal, Activated diffusion in membranes, Trans. Faraday Soc., 35 (1939) 644-656.
- [188] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, C.P. Junk, L.M. Grieco, T. Foo, Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, The Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008) 16654-16663.
- [189] N.R. Horn, D. Paul, Carbon dioxide sorption and plasticization of thin glassy polymer films tracked by optical methods, Macromolecules, 45 (2012) 2820-2834.
- [190] X. Huang, C.J. Margulis, Y. Li, B.J. Berne, Why Is the Partial Molar Volume of CO2 So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and Dynamics of CO2 Dissolved in [Bmim+] [PF6-], Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 17842-17851.
- [191] O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark, B. Kirchner, Significant Cation Effects in Carbon Dioxide–Ionic Liquid Systems, ChemPhysChem, 14 (2013) 315-320.
- [192] G. Gurau, H. Rodríguez, S.P. Kelley, P. Janiczek, R.S. Kalb, R.D. Rogers, Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1, 3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids, Angewandte Chemie International Edition, 50 (2011) 12024-12026.
- [193] O. Hollóczki, D.S. Firaha, J. Friedrich, M. Brehm, R. Cybik, M. Wild, A. Stark, B. Kirchner, Carbene Formation in Ionic Liquids: Spontaneous, Induced, or Prohibited?, The Journal of Physical Chemistry B, 117 (2013) 5898-5907.
- [194] M.I. Cabaço, M. Besnard, Y. Danten, J. Coutinho, Carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations, The Journal of Physical Chemistry A, 116 (2012) 1605-1620.
- [195] J.A. Steckel, Ab initio calculations of the interaction between CO2 and the acetate ion, The Journal of Physical Chemistry A, 116 (2012) 11643-11650.
- [196] J. Fried, N. Hu, The molecular basis of CO 2 interaction with polymers containing fluorinated groups: Computational chemistry of model compounds and molecular simulation of poly [bis (2, 2, 2-trifluoroethoxy) phosphazene], Polymer, 44 (2003) 4363-4372.
- [197] S.D. Hojniak, I.P. Silverwood, A.L. Khan, I.F. Vankelecom, W. Dehaen, S.G. Kazarian, K. Binnemans, Highly Selective Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen and Methane by Nitrile/Glycol-Difunctionalized Ionic Liquids in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), The Journal of Physical Chemistry B. 118 (2014) 7440-7449.

- [198] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Rios, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Víllora, A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, Journal of Membrane Science, 293 (2007) 73-80.
- [199] M.S. Shannon, J.M. Tedstone, S.P.O. Danielsen, M.S. Hindman, A.C. Irvin, J.E. Bara, Free Volume as the Basis of Gas Solubility and Selectivity in Imidazolium-Based Ionic Liquids, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 5565-5576.
- [200] B.R. Prasad, S. Senapati, Explaining the differential solubility of flue gas components in ionic liquids from first-principle calculations, The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 4739-4743.
- [201] D. Camper, J. Bara, C. Koval, R. Noble, Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids, Industrial & engineering chemistry research, 45 (2006) 6279-6283.
- [202] C.C. Miller, The Stokes-Einstein law for diffusion in solution, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 106 (1924) 724-749.
- [203] S.M. Mahurin, T. Dai, J.S. Yeary, H. Luo, S. Dai, Benzyl-functionalized room temperature ionic liquids for CO2/N2 separation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 14061-14069.
- [204] S.P. Nunes, A.R. Behzad, K.-V. Peinemann, Self-assembled block copolymer membranes: From basic research to large-scale manufacturing, Journal of Materials Research, 28 (2013) 2661-2665.
- [205] J.J. Close, K. Farmer, S.S. Moganty, R.E. Baltus, CO2/N2 separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance, Journal of Membrane Science, 390–391 (2012) 201-210.
- [206] L. Oss-Ronen, J. Schmidt, V. Abetz, A. Radulescu, Y. Cohen, Y. Talmon, Characterization of Block Copolymer Self-Assembly: From Solution to Nanoporous Membranes, Macromolecules, 45 (2012) 9631-9642.
- [207] C. Stegelmeier, V. Filiz, V. Abetz, J. Perlich, A. Fery, P. Ruckdeschel, S. Rosenfeldt, S. Förster, Topological Paths and Transient Morphologies during Formation of Mesoporous Block Copolymer Membranes, Macromolecules, 47 (2014) 5566-5577.
- [208] J.I. Clodt, B. Bajer, K. Buhr, J. Hahn, V. Filiz, V. Abetz, Performance study of isoporous membranes with tailored pore sizes, Journal of Membrane Science, 495 (2015) 334-340.
- [209] S. Yoo, J. Won, S.W. Kang, Y.S. Kang, S. Nagase, CO< sub> 2</sub> separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix, Journal of Membrane Science, 363 (2010) 72-79.
- [210] B. Wang, J. Lin, F. Wu, Y. Peng, Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquids for the separation of organic liquids by vapor permeation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 8355-8360.
- [211] Z. Dai, R.D. Noble, D.L. Gin, X. Zhang, L. Deng, Combination of Ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO 2 separation, Journal of Membrane Science, (2015).
- [212] H. Buschatz, H.G. Hicke, D. Paul, G. Peters, N. Scharnagl, Membranen aus polyacrylnitril, E.P. office,2004.
- [213] A.P. Fröba, H. Kremer, A. Leipertz, Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO4],[EMIM][NTf2],[EMIM][N (CN) 2], and [OMA][NTf2] in dependence on temperature at atmospheric pressure, The Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008) 12420-12430.
- [214] S. Seki, N. Serizawa, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, Y. Umebayashi, K. Takei, H. Miyashiro, Physicochemical and Electrochemical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate, Journal of The Electrochemical Society, 159 (2012) A967-A971.
- [215] M. Larriba, P. Navarro, J. García, F. Rodríguez, Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA],[bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 2714-2720.
- [216] T.R. Melin, R., Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, in, Springer, Berlin, 2007, S. 77.

- [217] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, Chemical Engineering Science, 62 (2007) 3748-3755.
- [218] J. Grünauer, S. Shishatskiy, C. Abetz, V. Abetz, V. Filiz, Ionic liquids supported by isoporous membranes for CO 2/N 2 gas separation applications, Journal of Membrane Science, 494 (2015) 224-233.
- [219] C.A. Scholes, K.H. Smith, S.E. Kentish, G.W. Stevens, CO2 capture from precombustion processes—Strategies for membrane gas separation, International Journal of Greenhouse Gas Control, 4 (2010) 739-755.
- [220] X. Xu, C. Xia, S. Huang, D. Peng, YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs, Ceramics International, 31 (2005) 1061-1064.
- [221] L. Stillwagon, R. Larson, G. Taylor, Planarization of substrate topography by spin coating, Journal of the Electrochemical Society, 134 (1987) 2030-2037.
- [222] T. Hebner, C. Wu, D. Marcy, M. Lu, J. Sturm, Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices, Applied Physics Letters, 72 (1998) 519-521.
- [223] S.F. Kistler, P.M. Schweizer, Liquid film coating, in: Chapman Hall, 1997, S. 544.
- [224] C. Brinker, G. Frye, A. Hurd, C. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films, 201 (1991) 97-108.
- [225] P. Garrou, B. MARTIN, T. REHG, R. HEISTAND, E. Chieh, J. Lykins, H. CHUNG, Large area processing: Meniscus coating of thin film polymer dielectric & photoresist, The International journal of microcircuits and electronic packaging, 21 (1998) 78-84.
- [226] S.F. Kistler, P.M. Schweizer, Liquid film coating, in: Chapman Hall, 1997, S. 186.
- [227] S.M. Mahurin, P.C. Hillesheim, J.S. Yeary, D.-e. Jiang, S. Dai, High CO2 solubility, permeability and selectivity in ionic liquids with the tetracyanoborate anion, RSC Advances, 2 (2012) 11813-11819.
- [228] L. Crawford, N. Edmonds, Calculation of film thickness for dip coated antireflective films, Thin Solid Films, 515 (2006) 907-910.
- [229] A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner, Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents†, Journal of Chemical & Engineering Data, 54 (2008) 472-479.
- [230] A. Wandschneider, J.K. Lehmann, A. Heintz, Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol, Journal of Chemical & Engineering Data, 53 (2008) 596-599.
- [231] U. Domańska, A. Pobudkowska, M. Rogalski, Surface tension of binary mixtures of imidazolium and ammonium based ionic liquids with alcohols, or water: Cation, anion effect, Journal of colloid and interface science, 322 (2008) 342-350.
- [232] H. Rodríguez, J.F. Brennecke, Temperature and composition dependence of the density and viscosity of binary mixtures of water+ ionic liquid, Journal of Chemical & Engineering Data, 51 (2006) 2145-2155.
- [233] J.A. Tallmadge, A theory of entrainment for angular withdrawal of flat supports, AIChE Journal, 17 (1971) 243-246.
- [234] S.F. Kistler, P.M. Schweizer, Liquid film coating, in: Chapman Hall, 1997, S. 679.
- [235] P. Gaskell, G. Innes, M. Savage, An experimental investigation of meniscus roll coating, Journal of Fluid Mechanics, 355 (1998) 17-44.
- [236] C.-C. Yang, J.Y. Josefowicz, L. Alexandru, Deposition of ultrathin films by a withdrawal method, Thin Solid Films, 74 (1980) 117-127.
- [237] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves, Springer Science & Business Media, 2013.
- [238] R. Krechetnikov, G. Homsy, Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law, Physics of Fluids (1994-present), 17 (2005) 102108.
- [239] S. Lier, S. Paul, D. Ferdinand, M. Grünewald, Modulare Verfahrenstechnik: Apparateentwicklung für wandlungsfähige Produktionssysteme, Chemie Ingenieur Technik, 88 (2016) 1444-1454.
- [240] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, Journal of Membrane Science, 359 (2010) 126-139.
- [241] W. Rähse, Vorkalkulation chemischer Anlagen, Chemie Ingenieur Technik, 88 (2016) 1068-1081.
- [242] www.aspentech.com, 08.05.2017.

- [243] J. Pohlmann, M. Bram, K. Wilkner, T. Brinkmann, Pilot scale separation of CO2 from power plant flue gases by membrane technology, International Journal of Greenhouse Gas Control, 53 (2016) 56-64.
- [244] T. Brock, Lehrbuch der Lacktechnologie: 5, 5te Edition ed., FARBEN UND LACK, 2016. [245] T. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane), Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38 (2000) 415-434.
- [246] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, Polymer Degradation and Stability, 92 (2007) 1421-1432.
- [247] W. Hilgendorff, G. Kahn, Device for separating mixtures using stacked spaced membrane elements, 1999.
- [248] J. Pohlmann, T. Brinkmann, CO 2 removal from power plant flue gases: gas permeation pilot plant experiments, Proceedings of the 15th Aachener Membran Kolloquium (AMK) 12th–13th November, Aachen, 2014.
- [249] J. Shipman, J.D. Wilson, C.A. Higgins, An introduction to physical science, in, Nelson Education, 2012, S. 547.
- [250] O. Hofft, S. Bahr, V. Kempter, Investigations with infrared spectroscopy on films of the ionic liquid [EMIM] Tf2N, Langmuir, 24 (2008) 11562-11566.
- [251] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, Die Tetracyanoborate M [B (Cn) 4], M=[Bu4n]+, Ag+, K+, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 626 (2000) 560-568.
- [252] R. Ramasamy, Vibrational spectroscopic studies of imidazole, Armenian Journal of Physics, 8 (2015) 51-55.
- [253] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Eine effiziente synthese von tetracyanoboraten durch sinterprozesse, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 629 (2003) 1229-1234.
- [254] T.R. Melin, R. , Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, in, Springer, Berlin, 2007, S. 509ff.
- [255] M.R. DashtArzhandi, A. Ismail, T. Matsuura, Carbon dioxide stripping through water by porous PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes in a membrane contactor, RSC Advances, 5 (2015) 21916-21924.
- [256] S. Iversen, V. Bhatia, K. Dam-Johansen, G. Jonsson, Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, Journal of Membrane Science, 130 (1997) 205-217.
- [257] H.A. Rangwala, Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors, Journal of Membrane Science, 112 (1996) 229-240.
- [258] J.-L. Li, B.-H. Chen, Review of CO2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors, Separation and Purification Technology, 41 (2005) 109-122.

## 12. Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

15.12.2017, ------

## 13. Verwendete Gefahrstoffe

Tabelle 49 – Verwendete Gehfarenstoffe

Chemikalie	CAS	GHS	Н	Р
Allylbromid	106-95-6	GHS02, GHS05, GHS06, GHS08, GHS09	H225-H301-H314-H340- H350-H400	P201-P210-P280-P301 + P310 + P330-P303 + P361 + P353- P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338-P308 + P313
Allylchlorid	107-05-1	GHS02, GHS06, GHS08, GHS09	H225-H301 + H311 + H331-H315-H319-H335- H341-H351-H372-H400	P210-P261-P273-P280-P301 + P310-P305 + P351 + P338
1-Vinylimidazol	1072-63-5	GHS05, GHS07, GHS08	H302-H318-H360	P201-P280-P301 + P312 + P330-P305 + P351 + P338 + P310-P308 + P313
Chlorbenzol	108-90-7	GHS02, GHS07, GHS09	H226-H315-H332-H411	P210-P261-P370 + P378
Cyclohexan	110-82-7	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	H225-H304-H315-H336- H410	P210-P261-P273-P301 + P310- P331-P501
Natriumacetat – NaAc	127-09-3			
N-Bromsuccinimid – NBS	128-08-5	GHS05, GHS07	H302-H314	P280-P305 + P351 + P338- P310
Lithiumtetrafluoroborat – Li BF4	14283-07-9	GHS05, GHS07	H302, H314	P280, P301 + P330 + P331, P305 + P351 + P338, P308 + P310
4-Vinylbenzylchlorid – VBCl	1592-20-7	GHS05, GHS06	H302-H311-H314-H317	P280-P305 + P351 + P338- P310

Chemikalie	CAS	GHS	Н	Р
1-Butyl-3- methylimidazoliumhexafluoroph osphat (BMIM PF6 )	174501-64-5	GHS07	H315-H319	P305 + P351 + P338
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM Tf2N)	174899-82-2	GHS06	H301	n.a.
Natriumdicyanamid – Na DCA	1934-75-4	GHS05, GHS07	H302-H317-H318	P280-P301 + P312 + P330- P305 + P351 + P338 + P310
4,4-Azobis(4- cyanopentansäure) – ACVA	2638-94-0	GHS02	H242	
1-Ethyl-3- methylimidazoliumdicyanoamid (EMIM DCA)	370865-89-7	GHS07	H302-H315-H319-H335	P261-P305 + P351 + P338
1-Chlorpropan	540-54-5	GHS02, GHS07	H225-H302-H312-H332	P210-P280
Isooktan	540-84-1	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	H225-H304-H315-H336- H410	P210-P261-P273-P301 + P310- P331-P501
1-Chlorhexan	544-10-5	GHS02	H226	
Tetrachlorkohlenstoff – TCC	56-23-5	GHS06, GHS08	H301 + H311 + H331- H317-H351-H372-H412- H420	P261-P273-P280-P301 + P310 + P330-P403 + P233-P502
1-Methylimidazol	616-47-7	GHS05, GHS06	H302-H311-H314	P280-P301 + P312 + P330- P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
4-Methylstyrol	622-97-9	GHS02, GHS07, GHS08	H226-H304-H315-H319- H335	P261-P301 + P310-P305 + P351 + P338-P331

Chemikalie	CAS	GHS	Н	P
Methanol – MeOH	67-56-1	GHS02, GHS06, GHS08	H225-H301 + H311 + H331-H370	P210-P280-P302 + P352 + P312-P304 + P340 + P312- P370 + P378-P403 + P235
2-Propanol	67-63-0	GHS02, GHS07	H225-H319-H336	P210-P261-P305 + P351 + P338
Aceton	67-64-1	GHS02, GHS07	H225, H319, H336	P210, P240, P305 + P351 + P338, P403 + P233
Chloroform	67-66-3	GHS06, GHS08	H302-H315-H319-H331- H336-H351-H361d-H372	P260-P280-P301 + P312 + P330-P304 + P340 + P312- P305 + P351 + P338-P403 + P233
N,N-Dimethylformamid – DMF	68-12-2	GHS02, GHS07, GHS08	H226-H312 + H332-H319- H360D	P201-P210-P261-P280-P308 + P313-P370 + P378
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborat (EMIM TCB)	742099-80-5	GHS06	H300	P308 + P310
Acetonitril	75-05-8	GHS02, GHS07	H225-H302 + H312 + H332-H319	P210-P261-P280-P305 + P351 + P338-P370 + P378-P403 + P235
Silbernitrat – Ag NO3	7761-88-8	GHS03, GHS05, GHS09	H272-H290-H314-H410	P210-P220-P260-P280-P305 + P351 + P338-P370 + P378
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) – AIBN	78-67-1	GHS02, GHS07	H242-H302 + H332-H412	P210-P220-P234-P261-P280- P370 + P378
Bis(trifluoromethan)sulfonimid Lithiumsalz	90076-65-6	GHS05, GHS06, GHS08	H301 + H311-H314-H373- H412	P273-P280-P301 + P310-P305 + P351 + P338-P310
Benzoylperoxid – BPO	94-36-0	GHS02, GHS07, GHS09	H242-H317-H319-H410	P210-P220-P234-P273-P280- P333 + P313

Tabelle 50 – Gefahrensymbole

GHS Bezeichnung	GHS-Symbol	Beschreibung
GHS02		Endzündlich, organische Peroxide
GHS03		Brandfördernde Stoffe
GHS04		Gase unter Druck
GHS05		Korrosive Stoffe
GHS06		Giftige Stoffe
GHS07		Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Haut, Augen)
GHS08		Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Einatmung), krebserregende, mutagene oder teratogene Stoffe
GHS09	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	Umweltgefährdende Stoffe

Tabelle 51 – Gefahrenhinweise (H-Sätze)

Bezeichnung	Gefahrenhinweis
H200- Reihe:	Physikalische Gefahren
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H300-Reihe:	Gesundheistgefahren
H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern chlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350	Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

Bezeichnung	Gefahrenhinweis
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H370	Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H372	Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H373	Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H400-Reihe:	Umweltgefahren
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H420	Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.

Tabelle 52 – Sicherheitshinweise (P-Sätze)

Bezeichnung	Sicherheitshinweis
P200-Reihe:	Prävention
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P220	Von Kleidung // brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P260	Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P300-Reihe:	Reaktion
P301	Bei Verschlucken:
P302	Bei Berührung mit der Haut:
P303	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
P304	Bei Einatmen:
P305	Bei Kontakt mit den Augen:
P308	Bei Exposition oder falls betroffen:
P310	Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder anrufen.
P312	Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum, Arzt oder anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P330	Mund ausspülen.

Bezeichnung	Sicherheitshinweis
P331	Kein Erbrechen herbeiführen.
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P338	Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser / waschen. (Bis zum Inkrafttreten der 4. ATP am 1. Dezember 2014: Mit viel Wasser und Seife waschen.)
P353	Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P370	Bei Brand:
P378	zum Löschen verwenden. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist vom Inverkehrbringer zu ergänzen)
P400-Reihe:	Aufbewahrung
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P500-Reihe:	Entsorgung
P501	Inhalt / Behälter … zuführen. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist vom Inverkehrbringer zu ergänzen)
P502	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.