

Improved hydrogen selectivity of Surface Modified Graphite (SMG) membranes: Permeation experiments and characterisation by micro-Raman spectroscopy and XPS

A. Wollbrink^{a,*}, C.H. Rüscher^{b,*}, K. Volgmann^a, J. Koch^c, A. Breuksch^a, C. Tegenkamp^{c,*}, J. Caro^{a,*}

^a Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstr. 3A, D-30167 Hannover, Germany

^b Institute of Mineralogy, Leibniz University Hannover, Callinstr. 3, D-30167 Hannover, Germany

^d Institute of Solid State Physics, Leibniz University Hannover, Appelstr. 2, D-30167 Hannover, Germany

*Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany"

Zusammenfassung und Motivation

Graphit ist ein preiswertes 2D-Kohlenstoffmaterial, dessen Flocken sich durch uniaxiales Pressen relativ leicht zu etwa 1mm dicken Scheiben verformen lassen. Diese verpressten Graphitscheiben wurden als gastrennende Membran evaluiert. Bereits ohne jegliche Oberflächenbehandlung ergaben sich überraschend hohe Trennfaktoren in der Abtrennung von Wasserstoff aus den Gemischen mit Kohlendioxid und Wasserdampf von $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 5$ und $\alpha(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})=6$ bei 140°C. Im Projekt zeigen wir, dass durch Oberflächensilanierung dieser Trenneffekt weiter gesteigert werden kann auf $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 9$ und $\alpha(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})=10$ bei 140°C. Durch Zusammenarbeit im LNQE konnte durch XPS und Micro-Raman der molekulare Mechanismus der Wechselwirkung aufgeklärt und verstanden, und dadurch letztlich optimiert werden. Die oberflächenmodifizierten Graphite werden „surface modified graphite“ (SMG) genannt.

Während der Stofftransport durch die unbehandelten verpressten Graphitflocken durch ein einfaches ideales Knudsenmodell beschrieben werden kann, wird der Stofftransport durch die SMG-Schichten infolge Oberflächen-Silanierung modifiziert. Es kommt zu neuen sterischen und adsorptiven Wechselwirkungen, die das Transportverhalten durch Diffusion und Adsorption verändern.

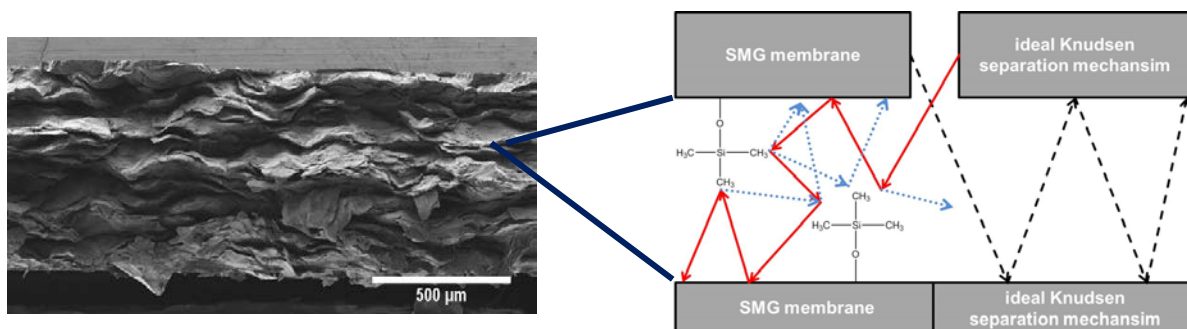


Abbildung 1: Der Stofftransport durch oberflächenmodifiziertes Graphite wird durch die Oberflächen-Silanierung modifiziert.

Die Abbildung zeigt das Photoelektronen XPS C 1s-Spektrum von Graphit. Es können mehrere C-Species unterschieden werden: Hauptsignal II stammt vom Graphit als sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff. Signal III steht für sp^3 -hybridisierten amorphen Kohlenstoff, der im Ausgangsmaterial vorhanden und eigentlich unerwünscht ist. Die Oberfläche der Graphitflocken enthält auch Carbonylgruppen (IV) und Carboxylgruppen (V). Herstellungsbedingt, treten auch hydrophobierende CF-Gruppen auf (Signale VI und VII).

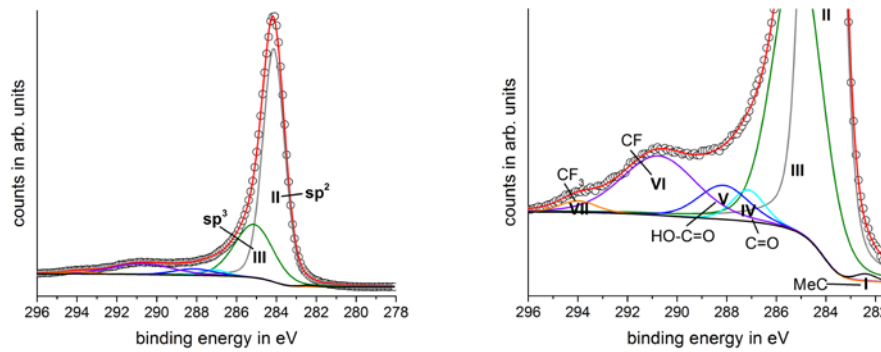


Abbildung 2 : Photoelektronen XPS C 1s-Spektrum von Graphit.

Die SMG-Membran wurde entwickelt, um unter in situ-Bedingungen den Wasserstoff während des Steam-Reformings von Bio-Methan und Bio-Ethanol abzuziehen und dadurch die Gleichgewichtslimitierung des Dampfreformierens zu umgehen:

$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$. Die Herausforderung bestand darin, eine Membran zu entwickeln, die im Beisein von Kohlendioxid und Wasserdampf bei Temperaturen über 100 °C selektiv für Wasserstoff ist. Dieses Problem wurde wie beschrieben gelöst.

Das Projekt wurde im renommierten *Journal of Membrane Science* veröffentlicht.

A. Wollbrink, C.H. Rüscher, K. Volgmann, J. Koch, A. Breuksch, C. Tegenkamp, J. Caro (2017): Improved hydrogen selectivity of surface modified graphite (SMG) membranes: Permeation experiments and characterization by micro-Raman spectroscopy and XPS, *J. Membr. Sci.* 528 (2017) 316-325

DOI: [10.1016/j.memsci.2016.12.067](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.067)