

Hochgefüllte Spezialpapiere zur Anwendung in Brennstoff- und Elektrolysezellen

Highly filled speciality papers for use in fuel and electrolysis cells

Von Dr. Stefan Knohl, Abteilungsleiter Funktionale Produkte, Geschäftsbereich Fasern & Composite, Papiertechnische Stiftung
By Dr Stefan Knohl, Head of Functional Products, Division Fibres & Composites, Papiertechnische Stiftung (PTS)

Hochgefüllte Spezialpapiere steigern den Wirkungsgrad konventioneller Technologien und eröffnen neue Wege und Vorteile für die Papierindustrie. Eine nachhaltige und ökonomische Energieversorgung hat neben einer Erhöhung der Energieeffizienz auch in anderen Sektoren, wie z.B. der Mobilität, der Energiespeicherung oder einem effizienten Ressourcen-Management eine entscheidende Bedeutung. Die Gewinnung von Energie auf Basis erneuerbarer Quellen spielt eine zentrale Rolle. Für die Umsetzung werden neu entwickelte Materialien sowie alternative technologische Konzepte benötigt. Papierabgeleitete Materialien können in diesem Zusammenhang wichtige Funktionen von einzelnen Bauteilen in Batterien oder Brennstoffzellen übernehmen.

Papier als flächiger Werkstoff bietet dabei viele Vorteile, die sich zum einen aus der Möglichkeit der bogen- oder rollenweisen Verarbeitung und damit einen kostengünstigen Fertigungsprozess ermöglichen und zum anderen sich durch geringere Herstellkosten im Vergleich zu vielen anderen Materialien auszeichnen. Um die verfahrenstechnischen Vorteile der Papiererzeugung zu nutzen, müssen Eigenschaften, wie Porosität, Leitfähigkeit, Permeabilität, elektrischer Widerstand in Teils widrigen Umgebungsbedingungen erzeugt werden. Dies kann über funktionale Füllstoffe und spezielle Faserstoffe erzielt werden.

Seit mehreren Jahren wird am Forschungsthema «Hochgefüllte Spezialpapiere» für die Herstellung und Nutzung von funktionalen Papieren und papierabgeleiteten Werkstoffen gearbeitet. Statt konventioneller Füllstoffe wie bei herkömmlichen holzhaltigen oder holzfreien grafischen Papieren, wie z. B. Calciumcarbonat oder Kaolin werden bei hochgefüllten Papieren andere funktionale Füllstoffe beigefügt. Das können metallische Pulver oder Fasern, keramische Pulver, Pulver zur Erhöhung der thermischen Stabilität, adsorptive sowie weitere funktionale Füllstoffe, wie Graphit,

Highly filled speciality papers increase the efficiency of conventional technologies and open new opportunities and advantages for the paper industry. Besides increasing energy efficiency, a sustainable and economic energy supply also plays a crucial role in other sectors, such as mobility, energy storage or efficient resource management. Generating energy based on renewable sources is a key issue. Newly developed materials and alternative technological concepts are needed for realization. In this context, paper-derived materials can assume important functions from individual components in batteries or fuel cells.

Paper as a flat material offers many advantages, which on the one hand result from the possibility of sheet or roll processing and thus a cost-effective manufacturing process, and on the other hand, are characterized by lower manufacturing costs compared to many other materials. To exploit the process advantages of paper production, properties such as porosity, conductivity, permeability and electrical resistance must be generated in adverse environmental conditions. This can be achieved using functional fillers and special fibres.

For several years, work has been carried out on the research topic «highly filled special papers» for the production and use of functional papers and paper-derived materials. Instead of traditional fillers such as conventional wood-containing or wood-free graphic papers, such as calcium carbonate or kaolin, other functional fillers are added to highly filled papers. These can be metallic powders or fibres, ceramic powders, powders to increase thermal stability, adsorptive fillers and other functional fillers such as graphite. These can account for up to 90% by weight of these speciality papers. The cellulose fibres contained in these papers ensure process capability in paper manufacturing and processing and also help to control porosity (see Fig. 1).

sein. Diese machen mitunter bis zu 90 Gew.-% dieser Spezialpapiere aus. Wobei die enthaltenen Zellstofffasern zum einen die Prozessfähigkeit in der Papierherstellung und -verarbeitung sicherstellen und zum anderen zur Steuerung der Porosität beitragen (siehe Abb. 1).

Streng genommen sind diese Materialien gar kein Papier mehr. Die Festigkeit und Flexibilität beruht auf der Auswahl sowie dem Verhältnis von Kurz- und Langfaserzellstoffen und somit der Ausbildung des Fasernetzwerkes, während der Füllstoff die funktionalen Eigenschaften des Papiers übernimmt und bestimmt. Ein weiterer erheblicher Vorteil der hochgefüllten flachen Papierhalbzeuge ist, dass diese durch konventionelle papiertechnologische Verarbeitungsprozesse (z. B. Wellen, Falten, Rillen) in 3-dimensionale Strukturen überführt werden können (siehe Abb. 2). Papier als flächiger Werkstoff ermöglicht aufgrund der bogen- und rollenweisen Verarbeitung einen kostengünstigen Fertigungsprozess und zeichnet sich durch geringe Herstellungskosten im Vergleich zu anderen Materialien aus.

ENTWICKLUNGSPROZESS. Abb. 3 zeigt die Vorgehensweise bei der Entwicklung hochgefüllter Papiere. Die Entwicklungsarbeiten erfolgen zunächst im Labormaßstab durch ein umfassendes Screening der wesentlichen Einflussgrößen bei der Rezepturentwicklung bzw. der Papierblattbildung. Die Zielgrößen variieren mit der gezielten Auswahl eines geeigneten Füllstoffes sowie der Realisierung der Einbindung des Füllstoffes in das Papier bei adäquaten mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes.

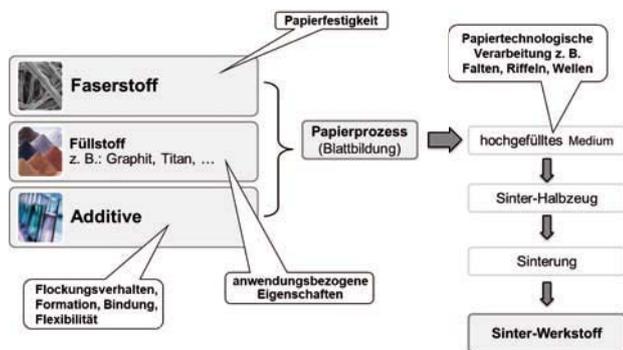


Abb. 3: Vorgehensweise für die Entwicklung innovativer hochgefüllter Spezialpapiere.

Grundsätzlich sind die mechanischen Eigenschaften bei hohen Füllstoffgehalten für die kontinuierliche Produktion sowie die Darstellung von komplexen 3D-Strukturen sehr wichtig. Der Papierwerkstoff muss für die Güte der anwendungsbezogenen Eigenschaften kompatibel sein. Die papiertechnische Realisierung derartig hochgefüllter Papiere stellt eine besondere Herausforderung dar. Sie setzt nicht nur eine Anpassung des Papierherstellungsprozesses für eine funktionierende Blattbildung, sondern auch die Entwicklung geeigneter Systeme für eine sehr gute Mikroflokkung und ausreichenden Retention der großen Füllstoffmengen voraus. Durch die Nutzung spezifischer Additive kann eine bestmögliche Einbindung von Füllstoff in das Fasergefüge und eine entsprechende Laborblattbildung realisiert werden. Zur Erreichung der anwendungsrelevanten Eigenschaften ist es notwendig den optimalen Füllstoffanteil unter Beibehaltung der nötigen mechanischen Eigenschaften für sich anschließende Verarbeitungsprozesse

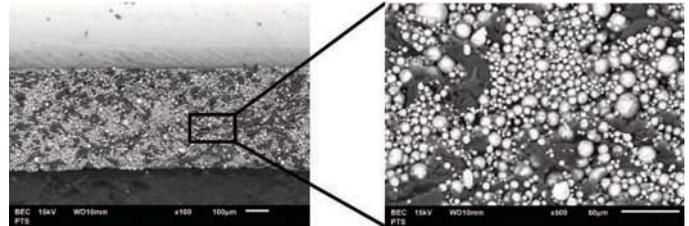


Abb. 1: Unverdichtetes mit 70 Gew.-% Titan (helle Partikel) hochgefülltes Papier (Zellstofffaser dunkel).

Fig. 1: Uncompact paper highly filled with 70 wt.% titanium (light particles) and 30 wt.% cellulose fibre (dark).

To be honest, these materials are no longer paper at all. The strength and flexibility are based on the choice and the ratio of short and long fibre pulps and thus the formation of the fibre network, while the filler determines the functional properties of the paper. Another significant advantage of the highly filled flat semi-finished paper products is that they can be converted into 3-dimensional structures by conventional paper technology processes (e.g. waves, folds, grooves) (see Fig. 2). Paper as a flat material enables a cost-effective manufacturing process due to its sheet and roll processing as well as low manufacturing costs compared to other materials.



Abb. 2: Darstellung verschiedener hochgefüllter Papiere, welche papiertechnologisch weiterverarbeitet wurden.

Fig. 2: Representation of various highly filled papers that have been further processed using paper technology.

PROCESS OF DEVELOPMENT. Fig. 3 shows the procedure for the development of highly filled papers. The development work is initially carried out on a laboratory scale by means of comprehensive screening of the main influencing variables in recipe development and paper sheet formation. The target values vary with the targeted selection of a suitable filler and the realization of the integration of the filler into the paper with adequate mechanical properties of the material.

Basically, the mechanical properties at high filler contents are very important for continuous production and the representation of complex 3D structures. The paper material must be compatible with the quality of the application-related properties. The technical realization of such highly filled papers poses a particular challenge. It requires not only an adaptation of the papermaking process for a functioning sheet formation but also the development of suitable systems for an efficient microfloculation and sufficient retention of the large filler quantities.

By using specific additives, the best possible integration of filler into the fibre structure and the corresponding formation of laboratory sheets can be achieved. To obtain the application-relevant properties, it is necessary to determine the optimum filler content

se zu ermitteln. Nicht nur der Anteil des Füllstoffes beeinflusst die spezifischen Eigenschaften des Werkstoffes, auch die Art, die Morphologie und die Verteilung des Füllstoffes sind entscheidende Einflussgrößen auf die spezifischen Eigenschaften sowie die Umformbarkeit und Festigkeit.

Nach der Optimierung der Blattbildung im Labormaßstab ist ein Upscaling in den Technikumsmaßstab notwendig. Die Rezepturen werden entsprechend den Anforderungen der Versuchspapiermaschine angepasst und während der Spezialpapierherstellung weiter optimiert, so dass beispielsweise die Entwässerung an die spezielle Stoffzusammensetzung angepasst wird und der kritische Übergang zwischen Nasspartie und Trockenzone ohne Abriss von statten geht. Die Herstellung eines hochgefüllten Spezialpapiers als Rollenware bietet den Vorteil die papiertechnologische Verarbeitbarkeit praxisnah erproben zu können.

THERMISCHE UMSETZUNG. Abhängig von der späteren Anwendung werden die Papiere ggf. einer thermischen Umsetzung unterzogen. Die dimensionsstabile thermische Umsetzung der Papierstruktur wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst erfolgt die Entfernung des Zellstoffes und aller anderen organischen Bestandteile wie Additive und Bindemittel in einem sogenannten Entbinderungsbrand. Aufgrund des hohen Füllstoffanteils weist das resultierende Zwischenprodukt trotz der jetzt fehlenden Zellstofffasern eine ausreichend hohe Festigkeit auf, um im Anschluss über den eigentlichen Sinterungsbrand bei Temperaturen bis zu 1600 °C, je nach Füllstoffart, verfestigt werden zu können. Durch die Sinterung ergibt sich ein mikroporöser Werkstoff in der zuvor dargestellten Papierstruktur. Die Zellstofffasern haben für diese Materialien die Funktion eines Porenbildners.

AKTUELLE FORSCHUNGSARBEITEN. Das Hauptaugenmerk der aktuellen Forschungsarbeiten liegt auf der Umsetzung und Unterstützung der Energiewende mit Spezialpapieren. Die bspw. an der PTS entwickelten Spezialpapiere werden als Werkstoffe für die Anwendung in Brennstoff- und Elektrolysezellen untersucht. Papierbasierte Bioelektroden werden gezielt für eine mikrobielle elektrochemische Abwasseraufbereitung sowie hochporöse titanbasierte Stromverteiler für PEM-Brennstoffzellen erforscht. Neben diesen Entwicklungsarbeiten beschäftigen sich weitere Forscher mit dem Einsatz von Papieren in Batterien

«ELEKTROPAPIER». Für die nachhaltige Nutzung der Ressource Wasser arbeitet ein Konsortium aus Unternehmen und wissenschaftlichen Einrichtungen, gefördert vom BMBF, an der Entwicklung neuer Materialien für alternative technologische Konzepte. Innovative Verfahren im Bereich der nachhaltigen Abwasserbehandlung stellen sogenannte mikrobielle elektrochemische Technologien (MET) dar. Dabei wird die organische Schmutzfracht im Abwasser durch Mikroorganismen direkt in elektrische Energie oder Energieträger umgewandelt. Im Projekt werden MET dahingehend weiterentwickelt, dass eine wirtschaftliche Betriebsführung ermöglicht wird. Dabei sind die Entwicklung eines neuartigen papierbasierten Werkstoffs zur Herstellung von dreidimensionalen Flächenelektroden und die Optimierung kohlenwasserstoffbasierter Kationenaustauscher-Membranen (KAM) entscheidend. In diesem Zusammenhang wird ein mit 80 Gew. % hochgefülltes graphithaltiges Spezialpapier (Anode) entwickelt.

while maintaining the necessary mechanical properties for subsequent processing. It is not only the filler content that influences the specific properties of the material, but also the type, morphology and distribution of the filler itself, which have a decisive influence on the specific properties, formability and strength.

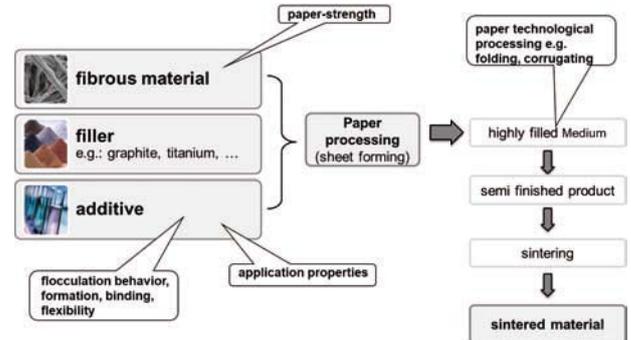


Fig. 3: Procedure for the development of innovative highly filled speciality papers.

After optimizing sheet formation on a laboratory scale, up-scaling to the pilot plant scale is necessary. The formulations are adapted to the requirements of the test paper machine and further optimized during special paper production, so that, for example, dewatering is adapted to the special stock composition and the critical transition between the wet section and drying zone takes place without tearing off. The production of a highly filled special paper on rolls offers the advantage of being able to test the paper technology processability in practice.

THERMAL CONVERSION. Depending on the later application, the papers may undergo a thermal conversion. The dimensionally stable thermal conversion of the paper structure is carried out in two steps. First, the pulp and all other organic components such as additives and binders are removed in a so-called debinding firing. Due to the high filler content, the resulting intermediate product has sufficiently high strength, despite the lack of cellulose fibres, to be solidified at temperatures of up to 1600 °C, depending on the type of filler, during the actual sintering. The sintering results in a microporous material with the paper structure as described above. For these materials, the cellulose fibres have the function of a pore-forming agent.

CURRENT RESEARCH ACTIVITIES. The focus of the current research work is on the implementation and support of the energy system transformation with special papers. The special papers developed at PTS, for example, are being investigated as materials for use in fuel and electrolysis cells. Paper-based bioelectrodes are being researched specifically for microbial electrochemical wastewater treatment and highly porous titanium-based power distributors for PEM fuel cells. In addition to this development work, other researchers are working on the use of paper in batteries.

«ELEKTROPAPIER». For the sustainable use of water as a resource, a consortium of companies and scientific institutions, funded by the BMBF, is working on the development of new materials for alternative technological concepts. Innovative processes in the field of sustainable wastewater treatment are so-called microbial electrochemical technologies (MET). The organic pollutant load in the wastewater is directly converted into electrical energy or energy

Eine mikrobielle Zelle besteht im Wesentlichen aus einer Anode, einer Kathode und einer ionenselektiven Membran zwischen den beiden Elektrodenkammern. Die Mikroorganismen, die in einem Biofilm auf der Anodenfläche wachsen, nehmen organische Stoffe aus dem Abwasser in der Anodenkammer auf und verwerten diese. Damit decken sie ihren Energiebedarf. Baut ein Bioorganismus energiereiche Substanzen ab, werden Elektronen freigesetzt, die an die Anode abgegeben werden. Von dort aus fließen die Elektronen weiter zur Kathode, welche auf Sauerstoff abgegeben werden, womit elektrische Energie gewonnen wird.

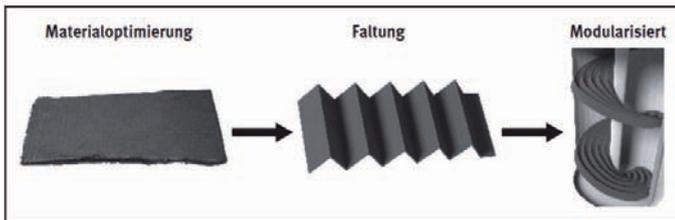


Abb. 4: Lösungsansatz Elektrodenentwicklung – materialspezifischer / konstruktiver Ansatz.

Abb. 4 zeigt schematisch den Lösungsansatz für die Elektrode zur Realisierung einer hohen Systemleistung. Ausgangspunkt für die Entwicklung des Elektrodenmaterials ist die Herstellung von hochgefüllten Papieren, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, umformbar sind und eine optimale Ausbildung von elektrochemisch aktiven Biofilmen ermöglichen. Das flächige Papiermedium wird dann mittels papiertechnologischen Formgebungsverfahren in ein dreidimensionales Gebilde überführt, das eine hohe Aufwuchsfläche bzw. eine effiziente Ausnutzung des Reaktorvolumens realisiert. Großflächige und kostengünstige 3D-Makrostrukturen sollen Skalierungslimitierungen überwinden und die volumetrische Ausbeute bzw. die Abbauleistung verbessern.

Die Grundlage für die Bioelektroden ist ein Graphit gefülltes Spezialpapier. Die papiertechnische Realisierung derartig hochgefüllter Papiere stellt eine besondere Herausforderung dar: Sie setzt eine Anpassung des Papierherstellungsprozesses sowie die Entwicklung geeigneter Systeme zur ausreichenden Retention der großen Füllstoffmenge voraus.

Wichtige Themenfelder in der weiteren Entwicklung sind das Design der Elektrodengeometrie mit entsprechender Umsetzung. Für eine Hochskalierung muss sich die Laborherstellung des Werk-

carriers by microorganisms. In the project, MET's will be further developed in such a way as to enable economical operation. The development of a novel paper-based material for the production of three-dimensional flat electrodes and the optimisation of hydrocarbon-based cation exchange membranes are decisive. In this context, a graphite-containing special paper (anode) filled with up to 80% by weight is being developed.

The functional principle of a microbial fuel cell (MFC) essentially consists of an anode, a cathode and an ion-selective membrane between the two electrode chambers. The microorganisms, which grow in a biofilm on the anode surface, absorb organic substances from the wastewater in the anode chamber and utilize them. This enables them to cover their energy requirements. If a bioorganism consumes energy-rich substances, electrons are released, which are then transferred to the anode. From there, the electrons flow on to the cathode, which is released onto oxygen, thus generating electrical energy.

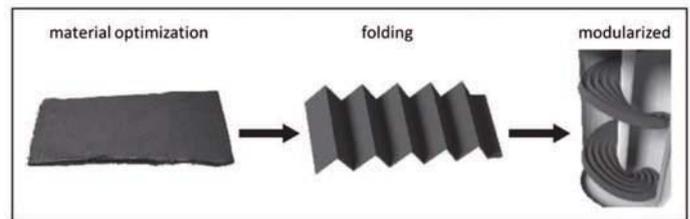


Fig. 4: Approach to electrode development – material-specific / constructive approach.

Fig. 4 schematically shows the solution approach for the electrode to realize a high system performance. The starting point for the development of the electrode material is the production of highly filled papers that have high electrical conductivity, can be formed and enable optimal formation of electrochemically active biofilms. The flat paper medium is then transformed into a three-dimensional structure by means of paper technology forming processes, which realizes a high growth area or efficient utilization of the reactor volume. Large-area and cost-effective 3D macrostructures are to overcome scaling limitations and improve volumetric yield and degradation performance.

The basis for the bioelectrodes is a graphite-filled special paper. The technical realisation of such highly filled papers poses a particular challenge: it requires an adaptation of the paper production process as well as the development of suitable systems for sufficient retention of a large amount of filler.

Zentralabsaugungen für Textilverarbeiter

So kraftvoll wie ein weißer Tiger!

Entfernt Klebstoffpartikel,
Lackreste, Paraffin, Fasern,
Restavivagen und Silikon-
rückstände aus der Abluft.





REVEN®
X-CYCLONE®

Tel.: +49 (0) 7042 - 373 - 0

http://bit.ly/REVEN-Textil

stoffs zudem auf eine kontinuierliche Fertigung (Herstellung des Werkstoffs auf einer Versuchspapiermaschine) übertragen lassen. Die hochgradige Einbindung von Graphitpulver in das Fasergefüge und eine entsprechende Laborblattbildung konnte unter Nutzung spezifischer Additive realisiert werden. Da Graphit die leitfähige Komponente darstellt, beeinflusst dessen Anteil den Widerstand des Werkstoffs.

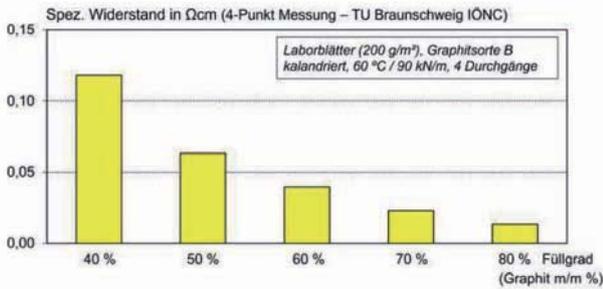


Abb. 5: Spezifischer Widerstand der Laborblätter abhängig vom Anteil an Graphit.

Abb. 5 zeigt die Abnahme des spezifischen Widerstands mit zunehmenden Graphit-Füllgrad. Mit höherem Graphitanteil im Werkstoff wird eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit erreicht.

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Leitfähigkeit ist die Art des Graphits. Zum Einsatz kamen dazu unterschiedlich modifizierte Typen von Graphit. Diese wiesen ein stark unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Leitfähigkeit des Werkstoffs auf. Es konnten Graphite identifiziert werden, die im Vergleich einen deutlich geringeren spezifischen Widerstand des Papiers generieren, vor allem bei niedrigerem Graphitanteil (Abb. 6).

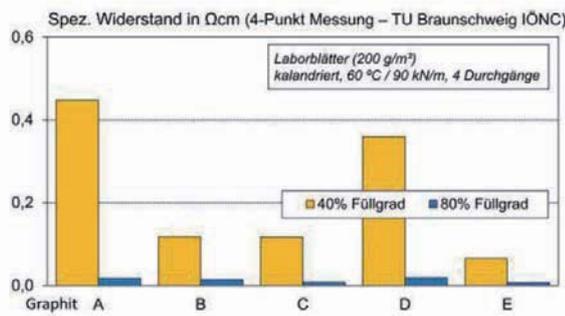


Abb. 6: Spezifischer Widerstand der Laborblätter mit unterschiedlichen Typen an Graphit Füllgraden.

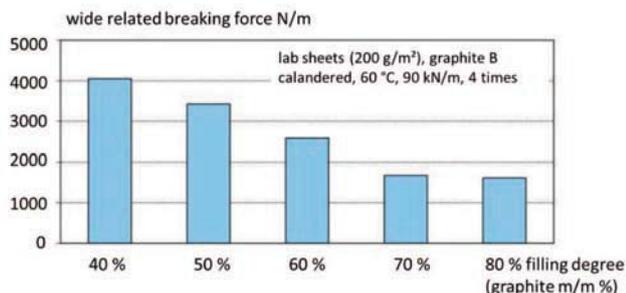


Abb. 7: Zugfestigkeit der Laborblätter (breitenbezogene Bruchkraft) in Abhängigkeit vom Füllgrad an Graphit.

Important topics in further development are the design of the electrode geometry with the corresponding implementation. For upscaling, it must also be possible to transfer the laboratory production of the material to continuous production (production of the material on a test paper machine).

The high degree of integration of graphite powder into the fibre structure and the corresponding formation of laboratory sheets could be achieved by using specific additives. Since graphite is the conductive component, its amount influences the resistance of the material.

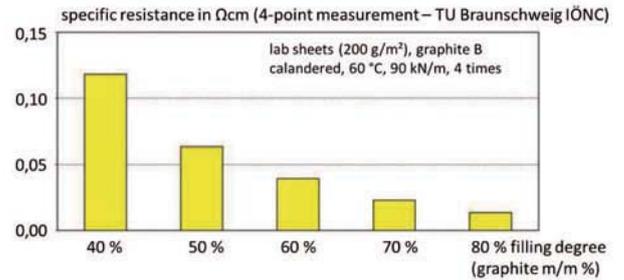


Fig. 5: Specific resistance of the laboratory sheets depending on the graphite content.

Fig. 5 shows the decrease of the specific resistance with increasing graphite filling degree. With higher graphite content in the material, a significant improvement in conductivity is achieved.

Another important factor influencing conductivity is the type of graphite. Differently modified types of graphite were used for this purpose. These showed very different behaviour with regard to the conductivity of the material. It was possible to identify graphite, which, in comparison, generates a significantly lower specific resis-

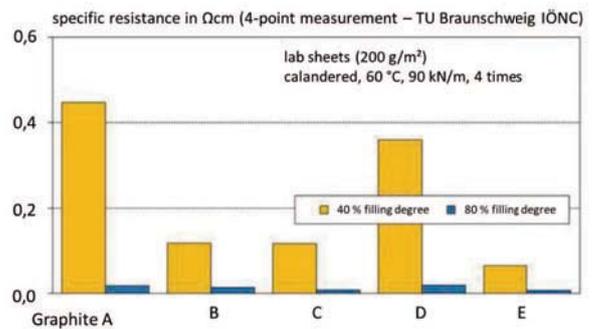


Fig. 6: Specific resistance of laboratory sheets with different types of graphite degrees of filling.

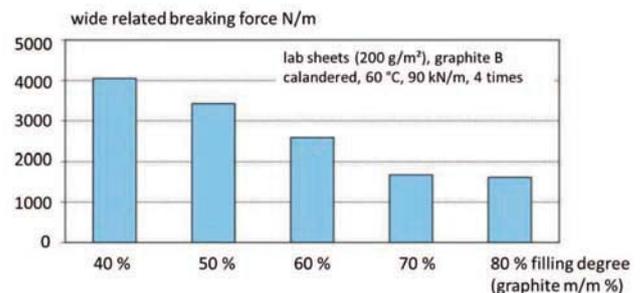


Fig. 7: Tensile strength of the laboratory sheets (width-related breaking force) as a function of the graphite filling level.

Die untersuchten Einflussgrößen wirken sich jeweils auf die mechanischen Eigenschaften der Laborblätter aus, die wiederum für die weiteren Verarbeitungsmöglichkeiten von Bedeutung sind. Einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften übt der Füllgrad aus, d.h. der gewichtsmäßige Anteil des Graphitpulvers im Papiermedium. So nehmen die Festigkeitseigenschaften mit zunehmendem Graphitanteil ab. Ein Beispiel für den Einfluss des Füllgrades auf die Festigkeitseigenschaften der Laborblätter zeigt Abb. 7. Jedoch ist der Spagat zwischen dem Füllstoffanteil und der verbleibenden Festigkeit im Papier gelungen.

Der Einsatz des hochgefüllten Spezialpapiers konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Laborexperimente bezüglich einer Ansiedelung der Bakterien auf der Oberfläche der Papiere sind möglich und die erreichten Stromdichten liegen bei ca. 90 % der konventionellen Graphitelektroden. Jedoch sind die papierabgeleiteten Elektroden bis zu 60 % günstiger. Ab Ende Mai 2019 soll ein Demonstrator (EnviroChemie GmbH) im Pilotmaßstab in Betrieb gehen und die Funktionalität des Papiers für ca. 6 Monate überprüfen.

TITANPAPIER. Neben Wasser sollen auch die fossilen Brennstoffe auf der Erde geschont werden sowie der vermehrte Einsatz nachhaltig produzierter Energie stattfinden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Wasserstoff in der Brennstoffzelle. Neben der Verbrennung kann Wasserstoff aber auch als Energieträger genutzt werden, mit dessen Hilfe Energie gespeichert und transportiert werden kann. Die günstigste Erzeugung von Wasserstoff wird mit Hilfe der Elektrolyse umgesetzt. Dabei spielt die PEM-Elektrolyse (Polymer-Elektrolyt-Membran / proton exchange membrane) die größte Bedeutung. In der PEM-Elektrolysezelle sollen dünne poröse Titanplatten als Stromverteiler eingesetzt werden. Stromverteiler sind Komponenten, die für die Gasverteilung, die Kontaktierung und den mechanischen Schutz der Elektroden auf beiden Seiten verantwortlich sind. Stromverteiler müssen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine offenporige Struktur zur Versorgung der Elektroden mit Gasen, einen Transportweg für gasförmiges Wasser sowie die Ableitung von überschüssigem flüssigen Wasser aufweisen, da sie viele Funktionen wie elektrische Leitung, Reaktanzzufuhr, Produktumwandlung und -entnahme ineinander vereint.

Für diese neu aufkommende Klasse von PEM-Elektrolyseuren gilt der Stromverteiler auch als Schlüsselkomponente für ein innovatives Zelldesign, die MEA-Optimierung (Membran-Elektrodenmontage - Membrane Electrode Assembly) sowie für eine Leistungssteigerung. Konventionelle Materialien sind sehr kostenintensiv und tragen zu der Gesamtkosten einer Elektrolysezelle bei.

In einem von der AiF geförderten Projekt (Verbund mit Fraunhofer IFAM, Zentrum für Brennstoffzellentechnik) wird versucht, einen alternativen, vielseitigen und kostengünstigen Fertigungsweg für solche porösen Titanplatten zu entwickeln. Zu diesem Zweck wird die kostengünstige Papiertechnologie zur Herstellung eines Spezialpapiers aus cellulosebasierten Fasern und Titanpulvern erprobt. Durch den Einsatz verschiedener Partikelmorphologien wird das Porennetzwerk entsprechend ausgeprägt. Im Gegensatz zum vorher genannten Projekt wird der papierabgeleitete Werkstoff thermisch umgesetzt. Durch das Entbindern und Sintern entsteht ein rein metallisches, hochporöses Titanblech. Die größte Herausforderung ist hier die Minimierung von Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

tance of the paper, especially with a lower graphite content (Fig. 6). The investigated influencing variables each have an effect on the mechanical properties of the laboratory sheets, which in turn are important for further processing options. The degree of filling, e.g. the proportion by weight of graphite powder in the paper medium, has a significant influence on the strength properties. Thus, the strength properties decrease with increasing graphite content. Fig. 7 shows an example of the influence of the degree of filling on the tensile strength of the laboratory sheets. However, the balancing act between the filler content and the remaining strength in the paper has succeeded.

The use of the highly filled special paper was successfully carried out. The laboratory experiments regarding the colonisation of bacteria on the surface of the paper are possible and the current densities achieved are approx. 90% of those of conventional graphite electrodes. However, the paper-derived electrodes are up to 60% cheaper. From the end of May 2019, a demonstrator (EnviroChemie GmbH) is to go into operation on a pilot scale to test the functionality of the paper for approx. 6 months.

TITANIUM PAPER. In addition to water, fossil fuels on earth are to be conserved and the increased use of sustainably produced energy is to take place. One possibility is the use of hydrogen in fuel cells. In addition to combustion, hydrogen can also be used as an energy carrier where energy can be stored and transported. The cheapest way to produce hydrogen is by electrolysis. PEM electrolysis (polymer electrolyte membrane/proton exchange membrane) plays the most important role. In the PEM electrolysis cell, thin porous titanium plates are to be used as current distributors. Current distributors are components that are responsible for gas distribution, contacting and mechanical protection of the electrodes on both sides. Current distributors must have high electrical conductivity, an open-pored structure for supplying the electrodes with gases, a transport route for gaseous water and the discharge of excess liquid water, as they combine many functions such as electrical conduction, reactant supply, product conversion and removal.

For this emerging class of PEM electrolyzers, the power distributor is also a key component for innovative cell design, MEA (Membrane Electrode Assembly) optimization, and performance improvement. Conventional materials are very cost-intensive and contribute to of the total costs of an electrolysis cell.

In a project funded by the AiF (in cooperation with Fraunhofer IFAM, Centre for Fuel Cell Technology), an attempt is being made to develop an alternative, versatile and cost-effective production method for such porous titanium plates. For this purpose, the low-cost paper technology for the production of a special paper from cellulose-based fibres and titanium powders is being tested. Using different particle morphologies, the pore network is developed accordingly. In contrast to the previous project, the paper-derived material is thermally converted. The debinding and sintering process produces a purely metallic, highly porous titanium sheet. The greatest challenge here is to minimize impurities such as carbon, nitrogen and oxygen.

The tensile index is regarded as one of the most important parameters for the strength properties of paper (Fig. 8). Each pulp has different properties, and these have an effect on the tensile index.

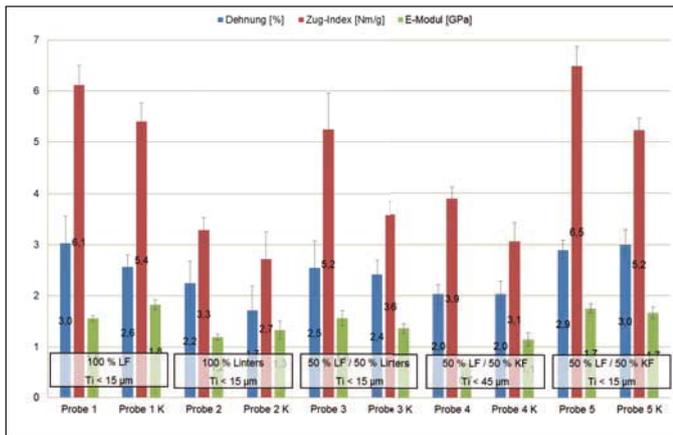


Abb. 8: Mechanische Eigenschaften von mit Titan hochgefüllten Papieren mit unterschiedlichen Zellstofffasern.

Der Zug-Index gilt als eine der wichtigsten Größen für Festigkeitseigenschaften von Papier (Abb. 8). Jeder Faserstoff besitzt unterschiedliche Eigenschaften und diese wirken sich auf den Zug-Index aus. Spezialpapiere mit Langfasern (LF) haben höhere Zug-Indices als Kurzfasern (KF) aufgrund der größeren Kontaktfläche zwischen den Fasern und mehr Faser-Faser-Bindungen. Kombinationen aus LF und KF führen zu besseren Zugfestigkeiten da sich die KF zwischen die LF legen und dadurch die Formation erheblich verbessert. Die Einbindung von groben Titan-Partikeln (> 45 µm) führt zu geringeren Festigkeiten.

Die hergestellten Blätter werden momentan am Fraunhofer IFAM bezüglich der Sinterfähigkeit untersucht. Nach der Erarbeitung des optimalen Sinterprozesses werden die hergestellten Titanbleche in Testzellen vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik verbaut und die Performance überprüft.

ZUSAMMENFASSUNG. Speziell entwickelte hochgefüllte Spezialpapiere steigern nicht nur den Wirkungsgrad herkömmlicher Technologien zur Gewinnung nachhaltig produzierter Energie, sondern eröffnen auch neue Wege und Vorteile für die Papierindustrie, z. B. die Entstehung neuer Märkte und Anwendungsbereiche von papierbasierten Materialien. Die hier aufgeführten Projekte sollen Fortschritte in der Materialentwicklung sowie Prozessoptimierung aufzeigen und zu neuen innovativen Ansätzen und Ideen beitragen. ↩

Papiertechnische Stiftung, D-01809 Heidenau, www.ptspaper.de
Auf der Zellcheming: Stand I16

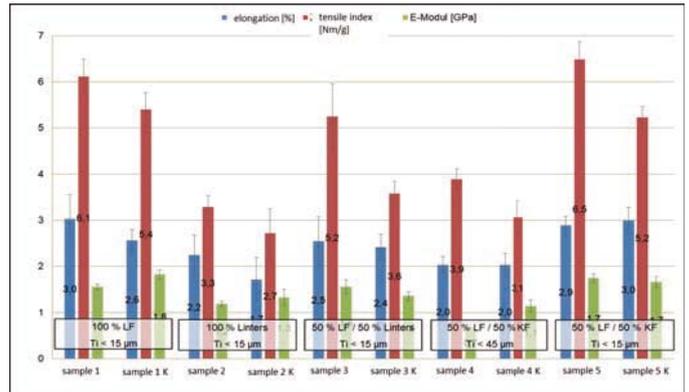


Fig. 8: Mechanical properties of titanium-filled papers with different cellulose fibres.

Speciality papers with long fibres (LF) have higher tensile indices than short fibres (SF) due to the larger contact area between the fibres and more fibre-fibre bonds. Combinations of LF and SF lead to better tensile strengths because the SF lies between the LF and thus the formation is considerably improved. The integration of coarse titanium particles (> 45 µm) leads to lower tensile strengths.

The produced sheets are currently being investigated at the Fraunhofer IFAM with regard to their sinterability. Once the optimal sintering process has been developed, the titanium sheets produced are installed in test cells at the Centre for Fuel Cell Technology and their performance is checked.

SUMMARY. Special developed highly filled speciality papers not only increase the efficiency of conventional technologies for generating sustainably produced energy, but also open up new avenues and advantages for the paper industry, such as the emergence of new markets and applications for paper-based materials. The projects listed here are intended to demonstrate progress in material development and process optimization and contribute to new innovative approaches and ideas. ↩

Papiertechnische Stiftung, D-01809 Heidenau, www.ptspaper.de
At Zellcheming: Booth I16