

Membranverstärkung durch Vliesstoffe

Martin Dauner, Ingo Windschiegl, Simon Ringger, Hagen Altmann

Deutsche Institute für Textil- u. Faserforschung Denkendorf

Körschtalstraße 26, 73770 Denkendorf

Der Begriff „Membran“ wird vielfältig mit sehr unterschiedlichen Merkmalen verwendet. So werden mikroporöse faserbasierte Membranen mit Poren um 1 – 0,1 µm aus expandiertem PTFE oder auch aus Meltblow-Vliesstoffen als regendichte, aber wasserdampfdurchlässige Schutzschichten und Windstopper eingesetzt. Sie finden ebenfalls Anwendung in der Sterilfiltration oder für Batterieseparatoren. Diffusionsgesteuerte Membranen mit molekularen Zwischenräumen im nanoskaligen Bereich finden Eingang in der Umkehrosmose, u.a. zur Trinkwasseraufbereitung, in der Dialyse, der Gasseparation, der Alkali-Elektrolyse oder auch der Brennstoffzelle. Diese in der Regel gerakelten oder gegossenen Folien, in denen durch Recken, Phaseninversionstechnik oder Gefriertrocknung molekulare Fehlstellen erzeugt werden, sind spröde und weisen - aufgrund sehr geringer Dicke und fehlender Orientierung - geringe Reißkräfte auf. Zudem sind sie anfällig für Quellung in feuchter Umgebung, was die mechanischen, wie die funktionalen Eigenschaften beeinträchtigt. Daher ist eine Verstärkung solcher Membranen wünschenswert, ohne jedoch die Diffusionsstrecke zu vergrößern. Auf die Verstärkung dieser Membranen fokussiert sich der Vortrag.

Stand der Technik sind noch Membranen wie Agfa Zirfon mit ca. 500 µm Dicke. Neueste Membranen für Elektrolyse und Brennstoffzellen weisen Dicken von ca. 75 -100 µm auf. Soweit sie verstärkt werden, erfolgt dies im derzeit höchsten Eigenschaftsprofil durch Leinwandgewebe aus PEEK-Monofilien mit Drahtdurchmessern von nur 20 µm. Dies entspricht mithin einer Gewebedicke von mind. 40 µm. Da das Verstärkungstextil vollständig eingebettet sein sollte um Delamination zu verhindern, ergibt sich kein Potential zur Verringerung der Membrandicke. Hierfür ist uns derzeit nur ein Anbieter weltweit bekannt. Die DITF haben seit vielen Jahren auf das Potential der Verstärkung von Membranen durch Feinstfaservliesstoffe hingewiesen und Technologien hierfür erarbeitet. Feinstfaservliesstoffe sind gekennzeichnet durch Faserdurchmesser um und kleiner 1 µm. Dicken der Verstärkungsvliese bis 20 µm sind damit darstellbar. Um den häufig hohen Anforderungen an die chemische und thermische Stabilität der Membranen und damit auch der Verstärkungsvliese gerecht zu werden, wurden an den DITF Verfahren zur Herstellung von Hochleistungsvliesstoffen z.B. aus PAN, PSU, PPS oder PEEK, die Zentrifugentechnologie sowie die Hochtemperatur-Meltblow-Technologie entwickelt. Ein passend konzipierter Glattkalandar der Fa. WUMAG kann diese Hochtemperatur-Vliese im Nachgang oder in-line mit bis zu 340°C und 60 kN Spaltkraft verfestigen.

Die Wasser-Elektrolyse ist eine Schlüsseltechnologie, die die Energiewende an einer Schwachstelle unterstützen soll: der Möglichkeit, die gewonnene Energie zu speichern. Wasserstoff ist ein Sekundärenergieträger, der eine effiziente Energiespeicherung ermöglicht. Die Energiedichte von Wasserstoff ist 13 Mal höher als die moderner Akkus. Deshalb kann die Gewinnung von Wasserstoff über Wasser-Elektrolyse einen entscheidenden Beitrag zur Klimaneutralität leisten.

Wasserstoff ist ein sauberer Energieträger. Bei der Generation von Strom in einer Brennstoffzelle zeichnet er sich durch eine sehr hohe Energieausbeute aus, ist außerdem transportabel und kann damit vor Ort bei den Verbrauchern eingesetzt werden. Besonders wichtig ist die Wasserstofftechnologie für energieintensive Industriezweige wie die Stahlerzeugung oder beim Betrieb von Raffinerien. Aber auch für moderne Mobilitätslösungen steht Wasserstoff hoch im Kurs: als transportabler Energieträger, der zudem lokal emissionsfrei ist.

Die Elektrolyse ist ein elektrochemischer Vorgang mit dem Ziel, Wasserstoff zu gewinnen. In einer Elektrolysezelle, auch ‚Elektrolyseur‘ genannt, wird dabei Wasser auf elektrochemischem Wege zu gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Anode und Kathode sind dabei durch eine Membran getrennt. Je nach Aufbau des Elektrolyseurs ermöglicht die Ionenleitfähigkeit der Membran den Austausch von Kationen. Die Membran ist gasdicht und verhindert damit die Vermischung der entstehenden Gase an Anode und Kathode.

Im vom Land Baden-Württemberg geförderten Verbund-Forschungsprojekt ‚Elektrolyse made in Baden-Württemberg‘ beteiligen sich die DITF am Aufbau eines hochmodernen Elektrolyseurs, der dem Technologietransfer in die Industrie dienen soll. Die Projektkoordination liegt beim Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), das den Demonstrator mit einer elektrischen Leistung von einem Megawatt aufbauen wird. Unterstützt wird das Vorhaben vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) und der Hahn-Schickard Gesellschaft für angewandte Forschung (HS). Aufgabe der DITF ist die Entwicklung und Herstellung vliesverstärkter Membranen für die Elektrolysezelle.

Unverstärkte Membranen sind verfügbar, doch haben sie i.d.R. aufgrund ihrer Materialdicke einen relativ hohen ohmschen Widerstand. Ein entsprechend höherer Energieaufwand ist für die Elektrolyse notwendig. Dünne und hocheffiziente Membranen mit besseren elektrochemischen Eigenschaften sind dagegen nicht robust genug, insbesondere bei deren Verwendung in größeren Zellen. Sie sind empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen und neigen zu Spannungsrissen.

Das Projekt fokussiert auf die vom ZSW entwickelte Block- und Systemtechnologie, die auf der alkalischen Elektrolyse aufbaut. Für Membran und Verstärkungsvlies bedeutet dies eine Beständigkeit gegen >20% Kalilauge bei Temperaturen von 80°C – 120°C. Über einen Testlauf von 1000 Betriebsstunden darf keine Degradation der max. 50 µm dicken Membran stattfinden. Aus diesen Anforderungen konzentriert sich die Entwicklung des Membranwerkstoffs auf Polybenzimidazole (PBI) und seine Derivate.

Die Membran wird aus Lösung im Rakelverfahren hergestellt. Typische Lösungsmittel sind Dimethylacetamid (DMAC) oder Dimethylformamid (DMF). Das Verstärkungsvlies muss den gleichen Anforderungen wie die Membran genügen, darf sich zusätzlich aber im für die Membranherstellung eingesetzten Lösungsmittel nicht lösen. Dies schränkt die Auswahl der Polymere stark ein. In Betracht gezogen wurden für die Verarbeitung aus Lösung über den Zentrifugenspinprozess nur PBI, welches vernetzt, sowie Polyacrylnitril (PAN), das über Oxidation stabilisiert werden sollte. Als Alternative steht Polyetheretherketon (PEEK) zur Disposition, welches über die Meltblow-Technologie zu verarbeiten ist.

Prüfmethoden

Im Rahmen dieser Entwicklung werden neben dem Flächengewicht geprüft:

- die Reißkraft nach DIN EN ISO 13934-1 an 20 mm breiten Proben mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 200%/min;
- die Dicke mit einem induktiven Prüfgerät bei einer Auflagefläche von 2 mm²; diese Prüfung war erforderlich, da die Membranen auch aufgrund der Faserverstärkung nicht ausreichend eben sind, um die Membrandicke nach klassischer Vliesnorm aussagekräftig zu bestimmen;
- die Leitfähigkeit wird bestimmt über eine Widerstandsmessung via 4-Leiter in-plane Methode, wodurch deutlich größere Messstrecken (1 cm) als in der through-plane Methode (< 1 mm) die Auswirkung von Messfehlern reduzieren. Die Konditionierung der Membran findet in Aqua bidest. und/oder 1 mol/L KOH statt, die Messung selbst in Aqua bidest durchgeführt.

Ergebnisse

Vliesstoffe

Zentrifugengesponnene Vliesstoffe weisen gegenüber Meltblow-Vliesstoffen den Vorteil geringerer Faserdurchmesser unter 1 µm auf. Bei gleicher Vliesdicke sind damit mehr Faserlagen möglich, die bessere Abdeckung und kleinere Poren mit sich bringen. Ein Nachteil ist die Verarbeitung aus Lösungsmitteln und damit die Fokussierung just auf die Polymerklassen, die für die Membranherstellung in Frage kommen. Das bedeutet, dass die Vliese chemisch stabilisiert werden müssen, um die Einbettung in die Membran zu ermöglichen. Es werden aktuell noch 2 Polymere betrachtet:

Polyacrylnitril (PAN); Verarbeitung v.a. aus DMAC oder DMF: etablierte Vliesherstellung; je nach Verarbeitungsparametern Faserdurchmesser (Median) 0,2 – 0,6 µm. Stabilisierung soll durch Oxigenierung (zu PANOX) erfolgen. Versuche noch in Auswertung.

Polyethersulfon (PESU): Verarbeitung v.a. aus DMAC oder DMF: je nach Verarbeitungsparametern Faserdurchmesser (Median) 0,2 – 0,3 µm. Stabilisierung soll durch Vernetzung erfolgen. Versuche noch in Auswertung.

Polyetheretherketon (PEEK) kommt nur über die Meltblow-Verarbeitung in Frage. Hohe chemische und thermische Beständigkeit prädestinieren für die Verstärkung von Elektrolyse-Membranen. Aufgrund der hohen Polymerviskosität konnten die Faserdurchmesser im Median jedoch noch nicht gesichert unter 2 µm gebracht werden. Die Verarbeitung an den DITF ist seit Jahren etabliert. Damit konnten schnell Vliese zur Verstärkung herangezogen werden und die unten wiedergegebenen bisherigen Versuche der Membranherstellung konzentrieren sich auf diese Vliese.

Die Verstärkungsvliese müssen zur Weiterverarbeitung eine (noch nicht quantifizierte) Mindestfestigkeit aufweisen. Ein Flächengewicht von 10 – 30 g/m² wäre hierfür anzustreben. Die Dickenvorgabe von 0,02 mm jedoch limitiert dieses nach oben und wurde aktuell nur für 10 g/m² Vliese mit nachträglicher Kalandrierung erreicht.

Membranen

Bestandteile der Membranentwicklung sind der Aufbau der Prüftechnik, die Modifikation der Polymere sowie die Herstellung der Membranen mit Faserverstärkung in Modellgröße (DIN A4). Für den Bezug der Rohstoffe sowie für das Upscaling in den Produktionsprozess arbeiten die DITF mit dem Unternehmen Fumatech zusammen. Die gestrichelte Linie in der folgenden Abbildung gibt die Höchstzugkraft der (im Rahmen des Projektes getesteten) besten Membran von Fumatech wieder, welche mit einem PEEK-Monofil-Gewebe verstärkt ist. Es gelang deren Höchstzugkraft nahezu um Faktor 2 zu überschreiten, hierzu fehlen noch die leitfähigkeitsmesswerte. Mit Werten über 70 mS/cm wurden vielversprechende Leitfähigkeiten der Vlies-verstärkten Membranen erreicht. Die Verbindung von hoher Höchstzugkraft und hoher Leitfähigkeit konnte jedoch noch nicht dargestellt werden. Die besten Höchstzugkraftwerte konnten mit 10 g/m²-Vliesen erzielt werden, wohingegen mit den 30 g/m²-Vliesen nur mittlere Höchstzugkraftwerte erreicht wurden.

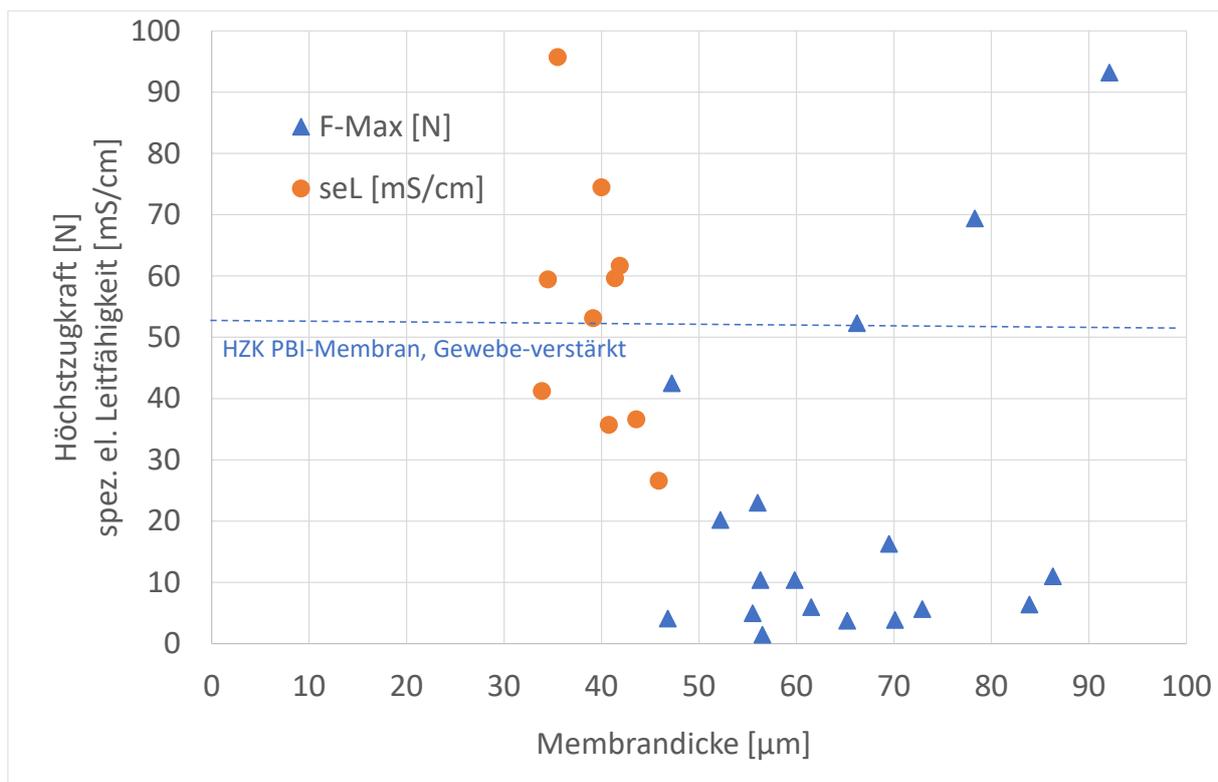


Abb: spez. el. Leitfähigkeit (orange Punkte; Messung Fa. Fumatech) und Höchstzugkraftwerte (blaue Dreiecke; Messung DITF) von PBI und PESU-Membranen verstärkt mit PEEK-Vliesen
gestrichelte Linie: Festigkeit kommerzieller Gewebe-verstärkter PBI-Membranen

Die Analyse zeigt, dass die Benetzung der Feinstfaservliese mit ihren sehr kleinen Poren gegenüber den Geweben noch nicht optimal gelöst ist.

Hier nicht dargestellt ist die Dehnung bei Höchstzugkraft, die bei den Vlies-verstärkten Membranen im Bereich 5% liegt, bei der Gewebe-verstärkten Membran aber bis 15% reicht.

Noch nicht untersucht wurde, inwieweit die Membran dieses duktile Verhalten toleriert, oder ob sie ebenfalls bereits um 5% Dehnung versagt.

Danksagung

Die DITF danken dem Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Tourismus für die Förderung des Vorhabens (Az.: 3-4332.62-ZSW/61), Fa. Fumatech für die Bereitstellung von Materialien und Unterstützung bei den Prüfungen sowie den Forschungspartnern für die erfolgreiche Zusammenarbeit.