

Massenfertigung für PEM-Brennstoffzellen

Entwicklung eines Massenfertigungsverfahrens für
Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle

F. Lehner et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

25/2006

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>
oder bei:

Projektfabrik Waldhör
Währingerstraße 121/3
1180 Wien

Massenfertigung für PEM-Brennstoffzellen

Entwicklung eines Massenfertigungsverfahrens für
Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle

DI F. Lehner, DI(FH) B. Zlatkov, DI(FH) R. Hubmann,
DI(FH) H. Loibl, T. Flegaritsch
FOTEC Forschungs- und Technologietransfer GmbH

Ass.-Prof. Dr. G. Nauer, Dr. K. Gruber, Mag. J. Schodl
ECHEM

Ing. H. Bleier, DI C. Gornik, W. Warta,
Ing. W. Schaffer, Ing. B. Zöhling
Battenfeld Kunststoffmaschinen GmbH

Wiener Neustadt, November 2004

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie

 **FABRIK**
der Zukunft
Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen. Durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die **Schriftenreihe "Nachhaltig Wirtschaften konkret"** soll dies gewährleistet werden.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

Seite

1 Kurzfassung	4
1.1 Kurzfassung 1 Seite	4
1.2 Abstract 1 page	5
1.3 Kurzfassung 5 Seiten	6
1.4 Abstract 5 pages	11
2 Einleitung	16
2.1 Allgemeine Einleitung in die Thematik	16
2.2 Fokus/Schwerpunkte der Arbeit	17
2.3 Einpassung in die Programmlinie „Fabrik der Zukunft“	18
2.4 Kurzbeschreibung des Aufbaus des Endberichts.....	19
3 Ziele des Projektes	20
4 Inhalte und Ergebnisse des Projekts	21
4.1 Verwendete Methoden und Daten.....	21
4.2 Beschreibung des Standes der Technik	21
4.3 Beschreibung der Neuerungen.....	23
4.4 Beschreibung der Projektergebnisse	23
4.4.1 Aufbau eines Versuchsfeldes für Linie 1 (Workpackage 1)	23
4.4.2 Aufbau eines Versuchsfeldes für Linie 2 (Workpackage 2)	26
4.4.3 Materialuntersuchungen (Workpackage 3)	30
4.4.4 Versuche mit Linie 1 (Workpackage 4)	48
4.4.5 Versuche mit Linie 2 (Workpackage 5)	53
4.4.6 Bewertung der Linien (Workpackage 6)	54
4.4.7 Abschlussuntersuchungen (Workpackage 7)	54
4.5 Zusammenfassung der Projektergebnisse.....	55
4.6 Darstellung in welcher Form Ergebnisse verwertet und weiterverwendet werden.....	56

Inhaltsverzeichnis

Seite

5	Detailangaben zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“	58
5.1	Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie Fabrik der Zukunft	58
5.2	Einbeziehung der Zielgruppen	58
5.3	Beschreibung der Potenziale	59
6	Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen	60
7	Ausblick/Empfehlungen	61
8	Verzeichnisse	62
8.1	Literaturverzeichnis	62
8.2	Abbildungsverzeichnis	62
8.3	Tabellenverzeichnis	63

1 Kurzfassung

1.1 Kurzfassung 1 Seite

Ziel des Projektes war es abzuklären, ob die Komponenten von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen) mit Hilfe der Spritzgießtechnologie und deren Sonderverfahren in kostengünstiger Massenfertigung herzustellen sind, um in weiterer Folge PEM-Brennstoffzellen kostengünstig für Massenanwendungen verfügbar zu machen.

So könnten PEM-Brennstoffzellen in kleinen Geräten zum Einsatz kommen, wie beispielsweise in Mobiltelefonen oder Laptops. Der Einsatz scheitert momentan am Preis bzw. am Fehlen von geeigneten Massenfertigungsverfahren für PEM-Brennstoffzellen bzw. für Komponenten davon.

Im Zuge des Projekts wurden einige offene Fragen einer Klärung zugeführt, welche fertigungstechnisch einer industriellen Umsetzung noch entgegenstanden. Zum einen, weil die Kombination dieser Sonderverfahren neu war, und a priori keine Aussage getroffen werden konnte, ob die Komponenten auch in der geforderten Qualität herstellbar sind. Insbesondere weil die geforderten Abmessungen bzw. weitere Eigenschaften wie z.B. die Leitfähigkeit gewisser Komponenten hohe Anforderungen an die Problemlösung stellen.

Die Herstellung von Bipolarplatten mit dem kostengünstigen Spritzgießprozess, die nach konventionellen Methoden einen erheblichen Anteil der Herstellkosten beanspruchen, konnte erfolgreich bewerkstelligt werden. Die Erkenntnisse, die sich daraus ableiten lassen sind ein verfahrenstechnisches Konzept zur variothermen Prozessführung sowie Maschinen- und Prozesseinstellparameter. Weiters konnte die Entwicklung der variothermen Prozessführung und der Werkzeugtechnologie auch in Richtung der Herstellung der Membran der PEM bis zum Prototypstatus vorangetrieben werden. In diesem Zusammenhang wurden gemeinsam mit der Fa. APC auch leitfähige Compounds entwickelt, die für Bipolarplatten eingesetzt werden können.

Die Herstellung von SPEEK als Membranmaterial konnte durch systematische Sulfonierung bewerkstelligt werden. Die Herstellungsprozedur mit allen relevanten Parametern bedeuten wesentliche Erkenntnisse für das Projektteam, wobei angemerkt werden muss, dass ausreichend sulfoniertes SPEEK nicht spritzgießbar ist.

Um einen weiteren signifikanten Schritt in Richtung Massenfertigung zu ermöglichen, ist eine Änderung des Aufbaus der PEM-Brennstoffzelle unumgänglich.

Das Team, bestehend aus den Forschungsinstitutionen Fotec und ECHEM sowie dem industriellen Partner Battenfeld Kunststoffmaschinen GmbH wird die erarbeiteten Ergebnisse in das Anschlussprojekt ‚EasyCell‘ (bewilligtes Projekt der 3. Ausschreibung Fabrik der Zukunft) einbringen. Im Rahmen dieses Anschlussprojektes tritt auch der industrielle Partner HTP High Tech Plastics AG in das Projektteam ein.

1.2 Abstract 1 page

It was the aim of the project to verify the feasibility of manufacturing the components of a polymer-electrolyte-membrane fuel cell (PEM fuel cell) by using injection moulding and its special processes to achieve low cost mass production and to make PEM fuel cells available in widespread applications.

Typical applications of PEM fuel cells are small electric devices, mobile phones, laptops etc. The lack of methods for mass production, and high prices of fuel cell components in sequence, are a barrier for widespread application.

Some open questions were answered within this project concerning process engineering and industrial implementation. On the one hand, the combination of some special processes was somehow new, on the other hand it was not so clear if all of the components can be produced with the desired quality since the dimensions and accompanying technical characteristics, like conductivity, are a big challenge towards process engineering.

The production of bipolar plates, which are typically responsible for a major part of the production costs, was achieved with the help of the cost-saving process of injection moulding. Conclusions from this process lead to an innovative concept for the variotherm process as well as to machine and process parameters for the production of bipolar plates. Further on the variotherm process and tool technology was successfully investigated towards fabrication of membranes via injection moulding. Together with the company of APC conductive compounds were developed, which are needed for the production of bipolar plates.

The synthesis of SPEEK as a material for membranes was performed by sulfonating PEEK in a systematic manner. The synthesis procedure including all relevant parameters is a basic result for the project team. It must be noted that sufficiently sulfonated SPEEK can not be processed via injection moulding.

To achieve a further step towards mass production of PEM fuel cells a change of the basic layout of PEM fuel cells is inevitable.

The project team, which consists of Fotec and ECHEM as scientific partners and Battenfeld Kunststoffmaschinen GmbH as industrial partner will bring in the project results into the consequent project 'EasyCell' (approved project of the 3rd call of 'Fabrik der Zukunft'). Within this project the industrial partner HTP High Tech Plastics AG will join the project team.

1.3 Kurzfassung 5 Seiten

Motivation

Brennstoffzellen sind ein ressourcenschonender Weg zur Energieumwandlung. Fortschritte bei der Entwicklung von Brennstoffzellensystemen bedeuten daher einen Schritt in eine schadstoffärmere und saubere Zukunft. Da Brennstoffzellensystemen erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit die gebührende Bedeutung beigemessen wird, stehen Technologien zur Massenfertigung von Brennstoffzellenkomponenten noch nicht im erforderlichen Umfang zur Verfügung.

Heute werden Brennstoffzellen bzw. deren Komponenten großteils unter Verwendung teurer Einzelfertigungsprozesse und teilweise durch manuelle Montage realisiert, was sich nachteilig auf die Herstellkosten auswirkt. Ein breiter Einsatz von Brennstoffzellensystemen scheitert aufgrund des Fehlens von geeigneten Massenfertigungsverfahren, am hohen Preis.

Gelingt es, Massenfertigungsverfahren für die Herstellung von Komponenten für Brennstoffzellensysteme zu erschließen, so stehen auch Brennstoffzellensysteme für den Einsatz in Artikeln des täglichen Bedarfs zur Verfügung.

Ziel des Projektes

Ausgehend von der Motivation lässt sich nun das primäre Ziel des Projektes ableiten, nämlich die Abklärung, ob Komponenten von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen) mit Hilfe der Spritzgießtechnologie und deren Sonderverfahren in kostengünstiger Massenfertigung herzustellen sind.

Eine PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer Membran, auf der an beiden Seiten Elektroden-Katalysator-Material (E/K Material) eine Gasdiffusionslage (GDL) und eine Bipolarplatte angebracht ist.

Inhalt des Projektes

Generell standen einer industriellen Umsetzung zu Projektbeginn noch offene fertigungstechnische Fragen entgegen, die im Rahmen des Projektes abgeklärt werden sollten.

Die daraus resultierenden Fragestellungen, die zugleich Inhalt des Projektes waren, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ist es möglich Membranen für PEM-Brennstoffzellen in der geforderten Qualität spritzgießtechnisch herzustellen?
- Kann das E/K-Material mittels Spritzprägen auf die Membran aufgebracht werden?

- Kann ein GDL-Material so adaptiert werden, dass es schäumfähig wird?
- Kann ein leitfähiges Compound (hochgefüllt) spritzgießtechnisch verarbeitet werden?
- Lassen sich die Teilschritte zur Fertigung der PEM-Brennstoffzelle zusammenführen?
- Lässt sich eine Massenproduktion von allen Komponenten bewerkstelligen?

Zu all diesen Fragestellungen konnten zu Projektbeginn noch keine Aussagen getroffen werden, weil die Kombination der notwendigen Sonderverfahren völlig neu war und weil nicht sicher war, ob die Komponenten auch in der geforderten Qualität hergestellt werden können.

Methoden der Bearbeitung

Die im Projekt verwendete bzw. zum Einsatz gelangte Methodik kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Literaturrecherche (inkl. Internet)
- Expertenbefragung
- Konstruktive Arbeiten zur Entwicklung von Werkzeugen, welche die Herstellung der geforderten Strukturen ermöglichen
- Praktische Materialuntersuchungen
- Praktische Spritzversuche und Auswertung
- Charakterisierung der hergestellten Komponenten für bzw. der hergestellten PEM-Brennstoffzellen

Kernthema war die Entwicklung einer Werkzeugtechnik, welche die Herstellung von mikrostrukturierten Formteilen (Bipolarplatten) und von Membranen ermöglicht. Die wesentliche Herausforderung stellt dabei die Realisierung einer variothermen Prozessführung dar, ohne der eine erfolgreiche Abformung der angeführten Komponenten nicht möglich ist.

Mit diesem Werkzeug zur variothermen Prozessführung wurden Versuche gemacht, welche Aussagen über die Eignung für eine Massenfertigung sowie die erzielbare Qualität ermöglichten.

Nachdem mit dieser Entwicklung Neuland betreten wurde, konnte auf keinerlei Daten zurückgegriffen werden, lediglich auf Erfahrungen vorangegangener Projekte beim Antragsteller und der Projektpartner.

Im Themenbereich Brennstoffzellen-Technologie bzw. Elektrochemie wurde auf das Know-how und die Erfahrungen des Forschungspartners ECHEM Kompetenzzentrum für Angewandte Elektrochemie zurückgegriffen.

Projektergebnisse

Die Fragestellungen, die zugleich Inhalt des Projektes waren, können nun wie folgt beantwortet werden:

- Ist es möglich Membranen für PEM-Brennstoffzellen in der geforderten Qualität spritzgießtechnisch herzustellen?
Im Rahmen des Projektes wurden die notwendigen prozesstechnischen Voraussetzungen geschaffen, Membranen herzustellen. Die Funktionsfähigkeit konnte erfolgreich nachgewiesen werden.
Die ursprüngliche Absicht Membranen für Brennstoffzellen mittels Spritzgießen herzustellen konnte allerdings nicht weiter verfolgt werden. Ein für Membranmaterial ausreichend sulfoniertes SPEEK verliert nämlich seine thermoplastischen Eigenschaften, wie die Versuche im Rahmen des Projektes ergeben haben, und ist vorläufig spritzgießtechnisch nicht verarbeitbar.
- Kann das E/K-Material mittels Spritzprägen auf die Membran aufgebracht werden?
Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass E/K-Material mittels Heißpressen auf Membranmaterial aufgebracht werden kann.
- Kann GDL-Material so adaptiert werden, dass es schäumfähig wird?
Die Anforderungen an GDL-Material bezüglich Leitfähigkeit und Offenporigkeit des Schaums ließen sich nur unter hohem technologischem Aufwand erfüllen. Dieser Aufwand ist angesichts der heute zum Einsatz gelangenden Lösung mit Kohlepapier bzw. Kohlenstoffgewebe nicht gerechtfertigt.
- Kann ein leitfähiges Compound (hochgefüllt) spritzgießtechnisch verarbeitet werden?
Im Rahmen des Projektes konnte ein Compound mit 70 Gew% Graphit erfolgreich zu Bipolarplatten verarbeitet werden. Die aus dem Graphitanteil resultierende Leitfähigkeit betrug 212 S/m.
- Lassen sich die Teilschritte zur Fertigung der PEM-Brennstoffzelle zusammenführen?
Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle ist es auch aus Kostengründen nicht sinnvoll, alle diese Komponenten spritzgießtechnisch herzustellen. Vor allem bei der Gas-Diffusions-Lage wird das konventionelle Kohlepapier mittelfristig keine Substitution erfahren.
- Lässt sich eine Massenproduktion von allen Komponenten bewerkstelligen?
Eine Massenfertigung von PEM-Brennstoffzellen erfordert folgende Teilschritte:
 - Ziehen von Membranmaterial als Band aus der Lösung
 - Beidseitiges und gezieltes Aufbringen von E/K-Material auf das Band
 - Ausschneiden der MEAs aus dem Band
 - Ausschneiden der GDL aus Bandmaterial (z.B. Kohlepapier)

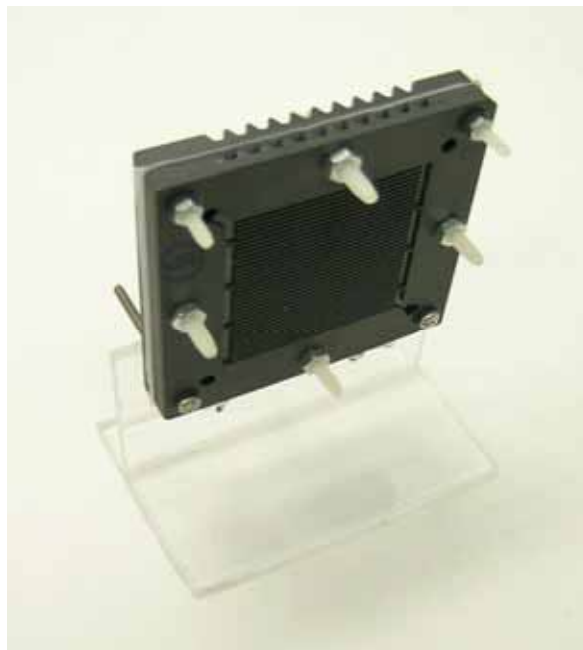
- Spritzgießen der Bipolarplatten
- Assemblierung der Komponenten MEA, GDL und Bipolarplatte

Dies zu realisieren bedarf der Zuhilfenahme von Handlingautomaten.

Im Rahmen von Abschlussuntersuchungen wurde eine funktionsfähige PEM-Brennstoffzelle zusammengebaut. Die folgende Tabelle listet die dafür eingesetzten Komponenten auf.

Komponente	Werkstoff	Lieferant	Herstellung
Membran	SPEEK	Echem	im Rahmen des Projektes
E/K-Material beidseitig	Ruß Vulcan mit Platin	Echem	zugekauft
2 Gas-Diffusions-Lagen	Kohlepapier	Echem	zugekauft
2 Bipolarplatten	PP 70 Gew% Graphit	Fotec	im Rahmen des Projektes

Die PEM-Brennstoffzelle mit den im Rahmen des Projektes hergestellten Bipolarplatten sowie der Membran aus SPEEK ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



PEM-Brennstoffzelle mit Komponenten aus Eigenfertigung

Fazit

Im Zuge des Projekts hat das Projektteam Fertigungsstrategien untersucht die für den traditionellen Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle richtungsweisend sein können. Die spritzgießtechnische Herstellung von Bipolarplatten, die nach konventionellen Methoden einen

erheblichen Anteil der Herstellkosten beanspruchen, konnte erfolgreich bewerkstelligt werden. Die Erkenntnisse, die sich daraus ableiten lassen sind ein verfahrenstechnisches Konzept zur variothermen Prozessführung sowie Maschinen- und Prozesseinstellparameter. Weiters konnte die Entwicklung der variothermen Prozessführung und der Werkzeugtechnologie auch in Richtung Herstellung der Membran einer PEM-Brennstoffzelle bis zum Prototypstatus vorangetrieben werden. In diesem Zusammenhang wurden auch leitfähige Compounds entwickelt, die für Bipolarplatten eingesetzt werden können.

Die Herstellung von SPEEK als Membranmaterial konnte durch systematische Sulfonierung bewerkstelligt werden. Die Herstellungsprozedur mit allen relevanten Parametern bedeuten wesentliche Erkenntnisse für das Projektteam, wobei angemerkt werden muss, dass ausreichend sulfoniertes SPEEK nicht spritzgießbar ist.

Die Projektergebnisse weisen für die folgenden Zielgruppen Relevanz auf:

- Spritzgießer (Hersteller von Bipolarplatten)
- Hersteller von PEM-Brennstoffzellen
- Hersteller von Konsumartikeln
- Endverbraucher (Konsumenten)

Spritzgießer können die Projektergebnisse nutzen, um Bipolarplatten zu fertigen. Brennstoffzellen-Lieferanten können diese Bipolarplatte in ihren Produkten einsetzen und Herstellern von Konsumartikeln, in welchen die Brennstoffzellen eingesetzt werden sollen, anbieten. Der Endverbraucher ist Nutznießer und sollte einen preislichen Vorteil durch die Verringerung der Herstellkosten von Bipolarplatten erhalten.

Ausblick

Um einen weiteren signifikanten Schritt in Richtung Massenfertigung zu ermöglichen ist eine Änderung des Aufbaus der PEM-Brennstoffzelle unumgänglich.

Das Projektteam, bestehend aus den Forschungsinstitutionen Fotec und ECHEM sowie dem industriellen Partner Battenfeld Kunststoffmaschinen GmbH wird die erarbeiteten Ergebnisse in das Anschlussprojekt ‚EasyCell‘ (bewilligtes Projekt der 3. Ausschreibung Fabrik der Zukunft) einbringen. Im Rahmen dieses Anschlussprojektes tritt auch der industrielle Partner HTP High Tech Plastic AG in das Projektteam ein.

Ziel des Projektes EasysCell ist es, die räumliche Struktur einer PEM-Brennstoffzelle durch eine planare Struktur zu substituieren. Damit soll versucht werden, Strukturänderungen wie sie in der Halbleitertechnik vor 40 Jahren stattgefunden haben, analog auch für die Brennstoffzellentechnik zu erproben.

1.4 Abstract 5 pages

Motivation

Fuel Cells are an efficient and resource-saving manner to convert chemical energy directly into electrical energy. Technological progress in the area of fuel cells is an important step towards a future with less environmental pollution. Since fuel cell technology has condignly gained importance within the last years, technologies for mass production of fuel cell components are not yet sufficiently available.

Nowadays fuel cells, or components thereof, are manufactured in an expensive way of batch-production and by manually mounting the components to a fuel cell. This is a big cost disadvantage. A wide-spread use of fuel cells fails due to high prices, caused by the lack of mass production methods.

If mass production methods can be adopted for the production of fuel cells components, fuel cell systems will be available for many articles.

Aim of the project

Starting from the motivation above, the aim of the project can easily be derived: to check the feasibility of manufacturing components of a PEM fuel cell using injection moulding and its special processes, and thereof to achieve low cost mass production and to make PEM fuel cells available in widespread applications.

The components of a PEM fuel cell are the membrane with the electrode-catalyst layer (E/C material), the gas diffusion layer (GDL) and the bipolar plates attached on each side.

Content of the project

From the point of process engineering open questions confront with the industrial implementation. These open questions should be clarified by the project.

These questions can be subsumed as follows:

- Is there a chance to make membranes for PEM fuel cells by injection moulding with the desired quality?
- Is the application of E/C-material on the membrane feasible via injection compressing moulding?
- Is it possible to modify GDL-material for foaming?
- Is it possible to process an electrically conductive polymer (highly compounded) via injection moulding?

- Is it possible to join various production steps of PEM fuel cells to a single process?
- Is there a chance for mass production strategies for all components of the fuel cell?

At the start of the project no answers were available to all the items above, since the combination of the required processes were new, and it was not quite clear if the components can be manufactured in the desired quality.

Methods of work

Methods used in the project may be condensed as follows:

- Literature enquiry (incl. internet)
- Expert interrogation
- Design tasks to develop tools and to enable the production of the desired structures
- Practical investigations on materials
- Practical injection moulding trials and evaluation
- Characterisation of the produced components for as well as the assembled fuel cell

The main task was the development of a tool technique, which allows the manufacturing of micro structured parts (bipolar plates) and membranes. The primary challenge was the realisation of a variothermal process, which is the basic criterion for successful injection moulding.

With this tool, designed for the variothermal process, several tests have been performed to demonstrate the applicability in mass production and the achievable quality.

Since this development is a step into virgin soil, no data was available, except experience gained by the project team from previous projects.

In the area of fuel cells and electrochemistry, know-how and experience of the partner EICHEM was accessed.

Project results

Answers for the questions forming the subjects of the project, may now be given as follows:

- Is there a chance to make membranes for PEM fuel cells by injection moulding with the desired quality?

Within the project the requirements to fabricate membranes, concerning process engineering topics were met. The operability of the membranes was positively verified.

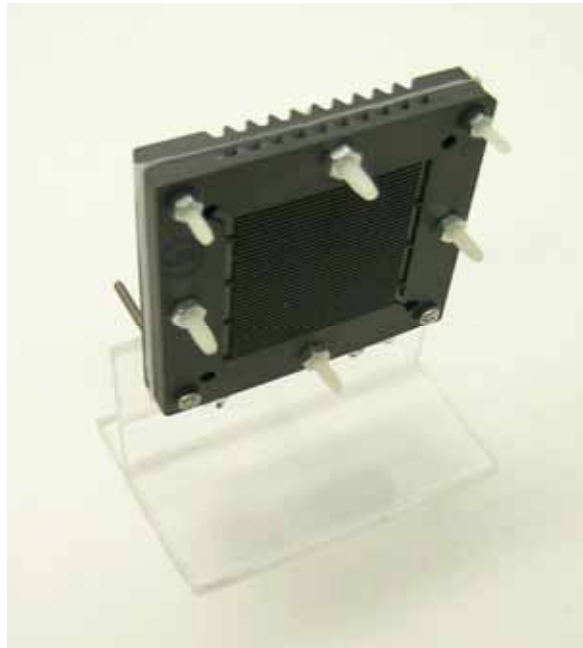
The former intention to fabricate membranes by injection moulding could not be traced. Sufficiently sulfonated SPEEK for membranes loses its polymeric material behaviour and therefore can not be processed via injection moulding.

- Is the application of E/C-material on the membrane feasible via injection compressing moulding?
 Proceeding with the project the project team successfully verified the application of E/C-material on membranes by using hot embossing.
- Is it possible to modify GDL-material for foaming?
 The requirements on a GDL-material concerning conductivity and porosity can be met only with a high technological effort. Facing conventional available solutions (carbon paper etc.) this effort does not seem to be acceptable.
- Is it possible to process an electrically conductive polymer (highly compounded) via injection moulding?
 A compound containing 70 w% graphite was successfully processed to bipolar plates. The resulting conductivity was 212 S/m.
- Is it possible to join various production steps of PEM fuel cells to a single process?
 Because of the different properties of the components of a PEM fuel cell it is not target-oriented to produce all of them with the process of injection moulding, having production costs in mind. Especially the GDL material will not be substituted in a medium-term view.
- Is there a chance for mass production strategies for all components of the fuel cell?
 A mass production of all components of PEM fuel cells requires the following process steps:
 - Extraction of membrane tape out of a solution
 - Well targeted application of the E/C-material on both sides of the membrane tape
 - Cutting MEAs out of the tape
 - Cutting GDLs out of the tape (e.g. carbon paper)
 - Injection moulding of bipolar plates
 - Assembling of the components MEA, GDL and bipolar plate
 This can be performed only with the help of robots.

Performing final investigations, an operative PEM fuel cell was assembled. The following table lists the components used for this.

Component	Material	Supplier	Production
Membrane	SPEEK	Echem	within the project
E/C-material (both sides)	grime with platinum	Echem	purchased
GDL (both sides)	carbon paper	Echem	purchased
Bipolar plate (both sides)	PP 70 w% graphite	Fotec	within the project

The PEM fuel cell containing membrane and bipolar plates as well produced within this project may be seen in the picture below.



PEM fuel cell with self-made components

Conclusion

The project team investigated processing strategies which can be trend-setting for standard PEM fuel cells. The production of bipolar plates, which typically occupy a major part of the production costs, was achieved successfully with the help of the cost-saving process of injection moulding. Conclusions out of this lead to an innovative concept for the variotherm process as well as to machine and process parameters for the production of bipolar plates. Further on the variotherm process and tool technology was successfully investigated towards fabrication of membranes via injection moulding. Together with the company APC conductive compounds were developed, which are needed for the production of bipolar plates.

The synthesis of SPEEK as a material for membranes was performed by sulfonating PEEK in a systematic manner. The synthesis procedure including all relevant parameters is a basic result for the project team. It must be noted that sufficiently sulfonated SPEEK can not be processed via injection moulding.

The project results are relevant to the following target groups:

- Injection moulder (producer of bipolar plates)
- Producer of PEM fuel cells
- Producer of consumer commodities
- End-user (consumers)

Injection moulder can use the project results to produce bipolar plates. Supplier of PEM fuel cells can use the results for their products and offer them to producer of consumer commodities, which can use the PEM fuel cells in their products. The end-user is the beneficiary and will get a price advantage caused by the achievable cost reduction.

Future prospect

To achieve a further step towards mass production of PEM fuel cells a change of the basic layout of PEM fuel cells is inevitable.

The project team, which consists of Fotec and ECHEM as scientific partners and Battenfeld Kunststoffmaschinen GmbH as industrial partner will bring in the project results into the consequent project 'EasyCell' (approved project of the 3rd call of 'Fabrik der Zukunft'). Within this project the industrial partner HTP High Tech Plastics AG will join the project team.

The project 'EasyCell' aims at substituting the typical 3-dimensional stack structure of a standard fuel cell towards a simple planar structure. This should provide structural changes of fuel cells, which successfully took place in the semi-conductor technology 40 years ago.

2 Einleitung

2.1 Allgemeine Einleitung in die Thematik

Die Prinzipien der Brennstoffzelle sind seit rund 1840 bekannt. Erst in unserer heutigen Zeit hat dieses Prinzip technische Bedeutung erlangt und wird in unterschiedlichen, zweckbestimmten Anwendungen eingesetzt.

Diese Anwendungen reichen von stationären Systemen in Kraftwerken über den Einsatz im Automobil bis zu Kleinsystemen in portablen Geräten wie Laptops oder Handys. Dabei kommen jeweils unterschiedliche Konstruktionsprinzipien einer Brennstoffzelle zu tragen. Z.B. wird die SOFC- Solid Oxide Fuel Cell aufgrund der hohen Arbeitstemperaturen von rd. 900°C vor allem in stationären Anwendungen ohne viele Ein-/Ausschaltzyklen eingesetzt.

Für Kleinsysteme, vom PKW bis zum Handy, erweist sich das Konzept einer Polymer-Elektrolyt-Membran – Brennstoffzelle (PEM) mit einer Arbeitstemperatur von rund 80°C als das praktikabelste.

Derzeit wird noch sehr viel Aufwand in grundlegende Fragen der Werkstoffe und des konstruktiven Aufbaues sowie der Elektronik investiert. Daher sind viele kommerzielle Systeme noch mit viel manueller Fertigung verknüpft. Dies bedeutet hohe Kosten in der Herstellung der Brennstoffzellen und damit eine Schranke für deren Einsatz.

Eine PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer Membran, auf der an beiden Seiten das Elektroden-Katalysator-Material (E/K Material) eine Gasdiffusionslage (GDL) und eine Bipolarplatte angebracht ist. Ein allgemeiner Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle kann der folgenden Abbildung 1 entnommen werden.

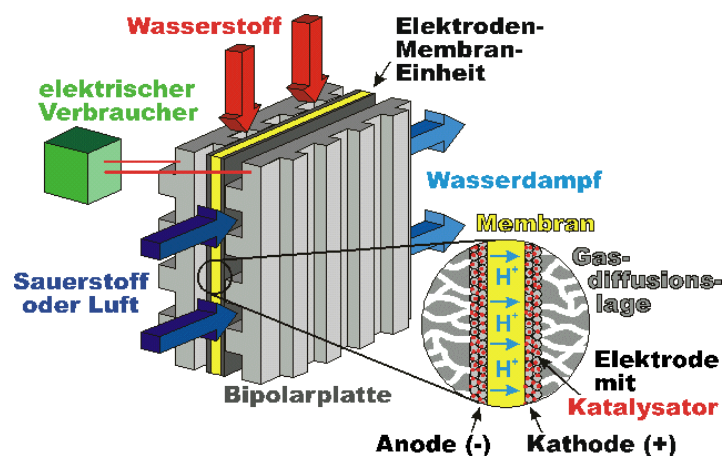


Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich wird, besteht eine PEM-Brennstoffzelle aus mehreren Komponenten, die mit unterschiedlichen Fertigungsverfahren hergestellt, und schließlich manuell assembliert werden. Die derzeit für die Massenproduktion von PEM-BZ Komponenten eingesetzten Werkstoffe und Fertigungsverfahren bzw. -technologien sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Werkstoffe und Fertigungsverfahren der wichtigsten PEM-BZ Komponenten

Komponente	Werkstoffe	Fertigung
Bipolarplatte	Metalle, Graphit, Polymere (z.B. PVDF, Phenolharz Vinylester, Polypropylen)	Blechumformen, Beschichten, Fräsen, Druckgießen, Spritzgießen
Membran, EME	perfluorierte-, unfluorierte Polymere, Zusatzstoffe (z.B. Si, Zr)	Sprühen, Ziehen, Gießen, Pressen
Katalysator	Platingruppenmetalle	Siebdruck, Sprühen, Pressen
Gasdiffusionslage (GDL)	Kohlenstoffgewebe, -papiere	Pressen

Die Assemblierung der einzelnen Komponenten zu funktionsfähigen, einsatzbereiten Brennstoffzellenmodulen ist mit den in Tabelle 1 aufgelisteten Verfahren nicht vorgesehen und demnach für eine Automatisierung nicht vorbereitet. Die Hersteller von Brennstoffzellensystemen beziehen die notwendigen Einzelkomponenten von verschiedenen Lieferanten und fertigen ihre Module, in der Regel mit Methoden einer Prototypenfertigung, in mühsamer Handarbeit.

2.2 Fokus/Schwerpunkte der Arbeit

Basierend auf der in Kapitel 2.1 aufgezeigten Ausgangssituation war es primäreres Ziel des gegenständlichen Projektes, abzuklären, ob die für den Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle notwendigen Einzelkomponenten mit Hilfe weniger Fertigungsschritte im Sinne einer Massenproduktion herzustellen sind. Dadurch sollte eine Reduktion der Herstellkosten ableitbar sein, die breite Anwendungsmöglichkeiten für PEM-Brennstoffzellen eröffnet.

Der Projektablauf sieht das Aufzeigen der prinzipiellen Machbarkeit der Herstellung von Einzelkomponenten mittels Spritzgießen vor. Das Spritzgießen ist eines der am weitesten verbreiteten Verfahren zur Herstellung von Kunststoffteilen, mit dem komplexe Formteile hochautomatisiert und in hohen Stückzahlen gefertigt werden können. Dabei können auch die im Kunststoffspritzguss üblichen Sonderverfahren wie Spritzprägen, Schäumen oder Verfahren des Mikrospritzgießens zur Anwendung kommen.

In einem ersten Schritt sollten Bipolarplatten mit der nötigen Leitfähigkeit und geeigneten Oberflächenstrukturen (Mikrostrukturierung) hergestellt werden. Im Gegensatz zur dichten elektrisch leitfähigen Bipolarplatte muss die GDL neben der elektrischen Leitfähigkeit eine

offenporige Struktur aufweisen. Das bedeutet, dass hier ein Schäumverfahren eingesetzt werden muss. In einem weiteren Schritt sollte versucht werden die Membran selbst, möglicherweise inklusive der Aufbringung des Elektroden/Katalysator-Materials, spritzgießtechnisch mittels der Sondervariante des Spritzprägens herzustellen.

2.3 Einpassung in die Programmlinie „Fabrik der Zukunft“

Im Rahmen der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ wurde unter anderem folgender Themenbereich ausgeschrieben:

Technologien und Systeme zur deutlichen (faktoriellen) Verbesserung der Ressourceneffizienz mit dem Fokus auf Schlüsseltechnologien und –konzepten

Innerhalb dieses Themenbereiches wurde das gegenständliche Projekt in folgenden Schwerpunkt eingepasst:

Deutliche Reduktion des Ressourceneinsatzes im Hinblick auf Verbesserungen im Gesamtsystem durch:

- Entwicklung und Einsatz neuer Technologien, Verfahren und Nutzungssysteme
- Entwicklung und Anwendung neuer Rohstoffe, Hilfsstoffe und Werkstoffe bei gleichzeitiger Reduktion von Materialintensitäten und Umweltwirkungen

Das Interesse des Projektes im Rahmen der Programmlinie war es, innovative Produktionsprozesse zu entwickeln und darüber hinaus, diese Produktionsprozesse für die Herstellung von zukunftsweisenden und umweltschonenden Produkten, nämlich von PEM-Brennstoffzellen, zugänglich zu machen.

Ökoeffizientes Wirtschaften könnte durch das gegenständliche Projekt demnach durch folgende Punkte erreicht werden:

- Anwendung von Massenfertigungsverfahren für Komponenten von PEM-Brennstoffzellen und damit verbunden ein ressourcenschonender Einsatz der für die Herstellung benötigten Materialien.
- Einsatz von Brennstoffzellen in den verschiedensten Anwendungsbereichen und dadurch Verringerung der Schadstoffemissionen.
- Brennstoffzellen können auf Basis nachwachsender Rohstoffe betrieben werden.

Diese Punkte stellen auch den Bezug des Projektes zu den Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung dar. So kann durch die Verringerung der Schadstoffemissionen, durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe (Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen) und

durch den ressourcenschonenden Einsatz eingesetzter Materialien eine Erhöhung der Lebensqualität erreicht werden (Prinzip der Sicherung von Lebensqualität).

Die Anbindung des gegenständlichen Projektes an den Inhalt der Ausschreibung erfolgt in zweifacher Hinsicht. Einerseits ist es Ziel des Projektes einen innovativen Produktionsprozess unter dem Gesichtspunkt der Steigerung der Ressourceneffizienz zu konzipieren und zu realisieren.

Andererseits soll dieser innovative Produktionsprozess für die Herstellung von zukunftsweisenden, umweltschonenden Produkten, wie es Brennstoffzellen darstellen, dienen. Brennstoffzellen sind eine äußerst effiziente und umweltfreundliche Schlüsseltechnologie mit äußerst niedrigen Schadstoffgehalten und könnten in allen Bereichen des täglichen Lebens Einzug finden. Sie können darüber hinaus auf Basis nachwachsender Rohstoffe betrieben werden.

2.4 Kurzbeschreibung des Aufbaus des Endberichts

Der vorliegende Endbericht ist wie folgt gegliedert:

- Ziele des Projektes (Kapitel 3)
- Inhalte und Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 4)
- Detailangaben zu den Zielen der Fabrik der Zukunft (Kapitel 5)
- Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen (Kapitel 6)
- Ausblick und Empfehlungen (Kapitel 7)

3 Ziele des Projektes

Allgemeines Ziel des Projektes war es abzuklären, ob die Einzelkomponenten von PEM-Brennstoffzellen mit Hilfe der Spritzgießtechnologie und deren Sonderverfahren in kostengünstiger Massenfertigung herzustellen sind, um in weiterer Folge PEM-Brennstoffzellen kostengünstig für Massenanwendungen verfügbar zu machen.

Als Ergebnis sollte Antwort auf die folgenden Fragen gegeben werden:

- Ist es möglich, die Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle in der geforderten Qualität mit den gewählten Fertigungsverfahren in Hinblick auf eine Massenfertigung herzustellen?
- Lassen sich die einzelnen Teilschritte im Fertigungsablauf weiter vereinfachen?

Die daraus resultierenden Fragestellungen, die zugleich Inhalt des Projektes waren, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ist es möglich Membranen für PEM-Brennstoffzellen in der geforderten Qualität spritzgießtechnisch herzustellen?
- Kann das E/K-Material mittels Spritzprägen auf die Membran aufgebracht werden?
- Kann ein GDL-Material so adaptiert werden, dass es schäumfähig wird?
- Kann ein leitfähiges Compound (hochgefüllt) spritzgießtechnisch verarbeitet werden?
- Lassen sich die Teilschritte zur Fertigung der PEM-Brennstoffzelle zusammenführen?
- Lässt sich eine Massenproduktion von allen Komponenten bewerkstelligen?

4 Inhalte und Ergebnisse des Projekts

4.1 Verwendete Methoden und Daten

Die im Projekt verwendete bzw. zum Einsatz gelangte Methodik kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Literaturrecherche (inkl. Internet)
- Expertenbefragung
- Konstruktive Arbeiten zur Entwicklung von Werkzeugen, welche die Herstellung der geforderten Strukturen ermöglichen
- Praktische Materialuntersuchungen
- Praktische Spritzversuche und Auswertung
- Charakterisierung der hergestellten Komponenten für bzw. der hergestellten PEM-Brennstoffzellen

Kernthema war die Entwicklung einer Werkzeugtechnik, welche die Herstellung von mikrostrukturierten Formteilen (Bipolarplatten) und von Membranen ermöglicht. Die wesentliche Herausforderung stellt dabei die Realisierung einer variothermen Prozessführung dar, ohne der eine erfolgreiche Abformung der angeführten Komponenten nicht möglich ist.

Mit diesem Werkzeug zur variothermen Prozessführung wurden Versuche gemacht, welche Aussagen über die Eignung für eine Massenfertigung sowie die erzielbare Qualität ermöglichten.

Nachdem mit dieser Entwicklung Neuland betreten wurde, konnte auf keinerlei Daten zurückgegriffen werden, lediglich auf Erfahrungen vorangegangener Projekte beim Antragsteller und der Projektpartner.

Im Themenbereich Brennstoffzellen-Technologie bzw. Elektrochemie wurde auf das Know-how und die Erfahrungen des Forschungspartners EICHEM Kompetenzzentrum für Angewandte Elektrochemie zurückgegriffen.

4.2 Beschreibung des Standes der Technik

Brennstoffzellen als hocheffiziente Energieumwandlungssysteme für mobile, stationäre und portable Anwendungen werden derzeit weltweit als Technologie diskutiert, mit deren Hilfe sich Primärenergieaufwand und Emissionen klimarelevanter Schadstoffe reduzieren lassen.

Durch die hohe Flexibilität von Brennstoffzellensystemen im Bezug auf die einsetzbaren Energieträger eröffnen sich Möglichkeiten, den Energiemarkt langfristig in Richtung erneuerbarer Energieträger zu verändern.

Als Konzept einer nachhaltigen Entwicklung ist der sparsame Umgang mit den natürlichen Ressourcen jedoch bereits bei der Herstellung der Brennstoffzellensysteme bzw. seiner Komponenten notwendig.

Sowohl seitens der Industrie als auch seitens zahlreicher Forschungsinstitutionen sind mittlerweile immense Anstrengungen unternommen worden, Brennstoffzellen zu erforschen und zu entwickeln. Nicht zuletzt die Ankündigung von Automobilkonzernen, ab 2004 serienreife Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb anbieten zu wollen löste hier einen enormen Schub aus.

So existieren heute zahlreiche verschiedene Brennstoffzellentypen für Niedertemperatur- aber auch für Hochtemperaturanwendungen:

- Niedertemperatur-Brennstoffzellen:
- alkalische Brennstoffzelle
 - Direktmethanol-Brennstoffzelle
 - Polmerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
 - Phosphorsäure-Brennstoffzelle
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen:
- Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
 - Oxidkeramische Brennstoffzelle

Von allen Brennstoffzellensystemen hat die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) die besten Chancen den Marktdurchbruch zu erreichen. Die Gründe dafür liegen in der Verwendung eines festen Elektrolyten, in der Regel ein protonenleitendes Polymer das sich für eine Massenfertigung eignet und sowohl den Betrieb des Brennstoffzellensystems bei Umgebungstemperatur als auch den Einsatz von gleichen Basismaterialien wie z.B. Graphit für die Herstellung der Komponenten Bipolarplatten, Gasdiffusionsmaterialien und Dichtungen der PEM-Brennstoffzellen, ermöglicht.

Bis heute wurden allerdings nur vereinzelt Anstrengungen unternommen, die Komponenten der einzelnen Brennstoffzellentypen mittels Massenfertigungsverfahren herzustellen, um so auch der dringend erforderlichen Kostenreduktion Rechnung tragen zu können. Dies stellt nach wie vor ein Hindernis für die Marktdurchdringung dar.

Im Bereich der PEM-Brennstoffzellen werden derzeit die einzelnen Komponenten über verschiedenste Verfahren hergestellt und anschließend vom Stack-Hersteller in Handarbeit zu Brennstoffzellen-Modulen zusammengebaut.

Die Polymermembranen werden mittels Folienziehprozessen hergestellt und anschließend über Sprüh- und Walzverfahren mit dem Elektroden/Katalysator-Material (E/K-Material) versehen. Die Herstellung der Gas-Diffusions-Lagen (GDL), derzeit ein hochporöses Fasermaterial, erfolgt dabei genauso separat wie die Herstellung der Bipolarplatten und Dichtungen. Für die Fertigung der Bipolarplatten werden großteils spanende Bearbeitungsmethoden eingesetzt. Mittlerweile können neben dem gegenständlichen Projekt weitere Projekte zitiert werden, die das Spritzgießen von Bipolarplatten untersuchen.

4.3 Beschreibung der Neuerungen

Der Innovationsgehalt des Projektes liegt in den folgenden Bereichen:

1. Die derzeit im Handel erhältlichen Komponenten für Brennstoffzellen werden über viele zum Teil sehr aufwendige Prozessschritte hergestellt, was sich kostenseitig negativ auf die Herstellkosten auswirkt. Im gegenständlichen Projekt wurde untersucht, ob das Spritzgießverfahren und seine Sonderverfahren für eine Massenfertigung von Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle geeignet ist, was sowohl eine deutliche Kostenreduktion als auch einen effizienteren Ressourceneinsatz bedeutet.
2. Die Entwicklung neuer, geeigneter Compounds war ein weiterer Schwerpunkt. Für die Herstellung der Bipolarplatten musste ein leitfähiges und spritzgießtechnisch verarbeitbares Compound entwickelt werden.
3. Entwicklung von Fertigungsprozessen für Bipolarplatten.
4. Weiterentwicklung der Herstellung und Verarbeitung von SPEEK als Membranwerkstoff
5. Die zum Einsatz gelangten Sonderverfahren des Spritzgießens (variotherme Prozessführung) weisen ebenfalls innovativen Charakter auf.

4.4 Beschreibung der Projektergebnisse

4.4.1 Aufbau eines Versuchsfeldes für Linie 1 (Workpackage 1)

Zur Erprobung der geplanten spritzgießtechnischen Verarbeitung von S-PEEK zu Membranen, sollte ein Werkzeug realisiert werden, mit welchem nach dem Prinzip der variothermen Prozessführung gearbeitet werden musste. Grund dafür war der Umstand, dass die für Brennstoffzellen notwendigen Membranen Dicken von 50 – 200 µm aufweisen, die konventionell nicht vollständig und reproduzierbar abgeformt werden können.

Bei der variothermen Prozessführung wird im Unterschied zur konventionellen Prozessführung das Formnest auf Schmelztemperatur gehalten und erst nach der vollständigen Formfüllung auf Entformtemperatur abgekühlt. Vorteil der variothermen Prozessführung ist die Möglichkeit dünnste Wandstärken zu füllen, die mit konventioneller Prozessführung nicht füllbar sind. Als Nachteil muss allerdings erwähnt werden, dass diese Art der Prozessführung mit einer Verlängerung der Zykluszeit einhergeht. Der Stand der Technik für Zykluszeiten bei variothermer Prozessführung liegt im Minutenbereich. Für eine industrielle Umsetzung im Sinne einer Massenfertigung mussten im Rahmen des Projektes hier jedoch Zykluszeiten um 15 s bewerkstelligt werden.

Zur Realisierung der gestellten Aufgabe wurde zunächst ein einfacher Versuchsstand konzipiert, mit Hilfe dessen die Machbarkeit der variothermen Prozessführung mittels direkter elektrischer

Beheizung getestet wurde. Dabei wird der Formeinsatz durch Stromdurchgang bis in die Nähe der Schmelztemperatur des Kunststoffes beheizt. Um akzeptable Zykluszeiten zu erreichen wurde der Auslegung eine Aufheizzeit von maximal 5 Sekunden bei 100°C Temperaturüberhöhung zugrunde gelegt. Mit Hilfe dieser Randbedingungen wurden die erforderlichen Leistungsverhältnisse ermittelt:

erforderlicher Strom:	3021 A
erforderliche Spannung:	0,24 V
erforderliche Heizleistung:	740 W

Für die unvermeidlichen Übergangs- und Leitungswiderstände müssen allerdings einige Zehntel Volt berücksichtigt werden. Darüber hinaus muss durch die Permeabilität des Eisens bereits bei 50 Hz eine Eindringtiefe berücksichtigt werden, über die hinaus der Strom nicht weiter nennenswert eindringt. Bei Annahme einer relativen Permeabilität von 1000 ergeben sich 0,8 mm Eindringtiefe. Gemäß diesem Sachverhalt wurde die Spannung der Sekundärwicklung des notwendigen Transformators auf 2 V festgelegt.

Die rechnerisch ermittelten Leistungsverhältnisse wurden experimentell mit dem Versuchsstand erfolgreich verifiziert. In Abbildung 2 ist dieser Versuchsstand dargestellt. Das linke Bild zeigt die Konstruktionszeichnung, das rechte Bild den realisierten Versuchsstand, welches die Anschlüsse an den Transformator sowie das vereinfacht ausgeführte Formnest erkennen lässt.

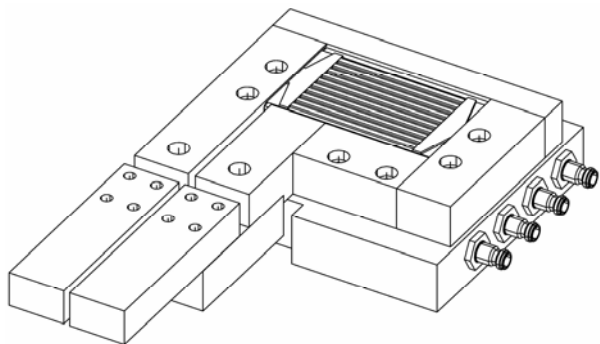


Abbildung 2: Versuchsstand zur Evaluierung der variothermen Prozessführung

Der Versuchsstand wurden von der Lehrwerkstätte der Fa. Battenfeld gefertigt.

Nachdem die erforderlichen Leistungsverhältnisse experimentell verifiziert werden konnten, wurde ein Testwerkzeug konstruiert und getestet. Dieses Testwerkzeug besteht aus einer Grundplatte, in die der Werkzeugeinsatz zur variothermen Prozessführung eingefügt ist. Die Geometrie ist so ausgelegt, dass sich ein scheckkartengroßer, plattenförmiger Formteil von 55 x 75 mm² bei einer Dicke von 0,2 mm ergibt. Diese Geometrie erlaubt gute Aufschlüsse über die Möglichkeiten und Grenzen der konzipierten variothermen Prozessführung unter

Einsatzbedingungen einer Spritzgießfertigung. Abbildung 3 zeigt die schließseitige Werkzeughälfte des Testwerkzeuges.

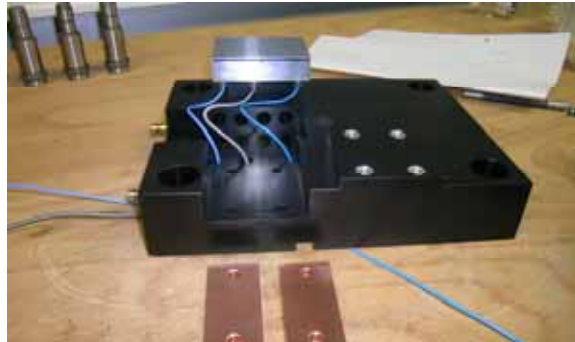
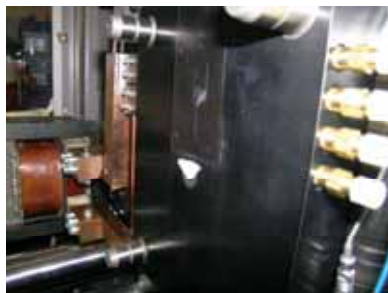


Abbildung 3: Schließseitige Werkzeughälfte des Testwerkzeuges

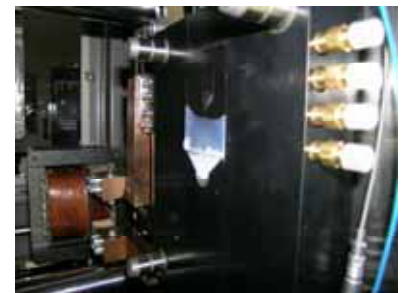
Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Erprobung des Testwerkzeuges auf einer Spritzgießmaschine. Deutlich zu erkennen ist, dass ohne variothermer Prozessführung (ohne Temperaturüberhöhung) die Membran nicht abgeformt werden kann. Bei einer Temperaturüberhöhung von 60°C zeigen sich erste Erfolge beim Füllen der Membran und ab einer Temperaturüberhöhung von 100°C scheint die vollständige Füllung der Membran überhaupt erst möglich zu werden.



ohne Temperaturüberhöhung



60°C Temperaturüberhöhung



100 °C Temperaturüberhöhung

Abbildung 4: Erprobung des Testwerkzeuges

Die Spritzgießversuche mit dem Testwerkzeug wurden so lange optimiert, bis die Membran vollständig gefüllt war. Abbildung 5 zeigt hergestellte Membranen aus dem Kunststoff Polyethylen, der als Testwerkstoff herangezogen wurde.

Die Funktionsweise der variothermen Prozessführung mit dem Testwerkzeug konnte zufriedenstellend demonstriert werden. Die erreichten Zykluszeiten bewegten sich um 15 s, und entsprechen somit den gestellten Forderungen. Die Beobachtungen während der durchgeführten Spritzversuche zeigten aber auch, dass Verbesserungen bezüglich der

elektrischen Isolierung zwischen beheizten und unbeheizten Zonen unbedingt erforderlich sind. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die auftretenden Wärmedehnungen im Werkzeug eine besondere Herausforderung in Hinblick auf die Maßhaltigkeit und Genauigkeit der Formteile darstellen.

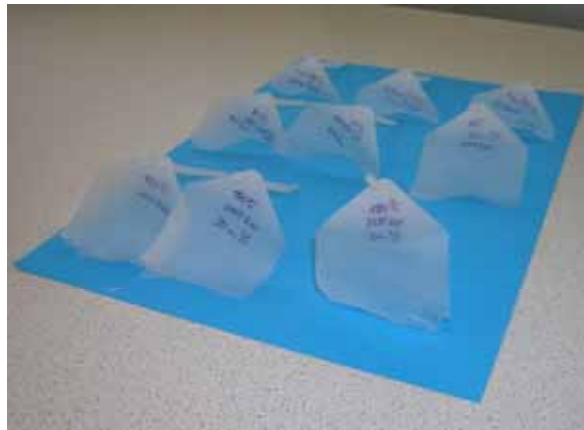


Abbildung 5: Membranen aus dem Testwerkzeug

4.4.2 Aufbau eines Versuchsfeldes für Linie 2 (Workpackage 2)

Ziel dieses Workpackages war die Fertigung von Bipolarplatten unter Gesichtspunkten einer Massenfertigung.

Erneut musste auf die variotherme Prozessführung zurückgegriffen werden. Grund dafür war der Umstand, dass die für Bipolarplatten notwendigen Gasversorgungskanäle Mikrostrukturen darstellen, die konventionell nicht vollständig und reproduzierbar abgeformt werden können.

Außerdem musste auf werkstoffliche Besonderheiten Rücksicht genommen werden, da Kunststoffe generell Isolatoren sind, während die Bipolarplatte aus einem leitfähigen Material hergestellt werden muss.

Das erforderte die Entwicklung eines speziellen Materialcompounds, welches als Basismaterial einen spritzgießtechnisch verarbeitbaren Werkstoff enthält, aber eine elektrische Leitfähigkeit von rund 200 S/m aufweisen muss.

Dafür wurden die Basispolymere PP und LCP untersucht und in der Folge Versuche zum Compoundieren mit elektrisch leitfähigem Material (Graphit und Kohlefasern) durchgeführt. Materialien auf Kohlenstoffbasis wurden dabei favorisiert, da diese chemisch resistent gegenüber den chemischen Prozessen in der PEM-Brennstoffzelle sind.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die getesteten Compounds.

Tabelle 2: Compounds für die Herstellung von Bipolarplatten

Basismaterial	Kunststoff	Füllstoff
Engage 8452 (Fa. Du Pont)	Copolymer	30 % Graphit
Vectra A130 (Fa. Ticona)	LCP	30 % Graphit, 30 % Glasfasern
Vectra B230 (Fa. Ticona)	LCP	30% Kohlefasern
BG 373 (Fa. Borealis)	PP	70 % Graphit

Für die Charakterisierung der Compounds wurde ein Versuchswerkzeug der Fa. Battenfeld eingesetzt. Abbildung 6 zeigt die schließseitige Formhälfte dieses Werkzeuges, mit welchem einfache Scheiben hergestellt werden können, sowie ein damit hergestelltes Formteil.

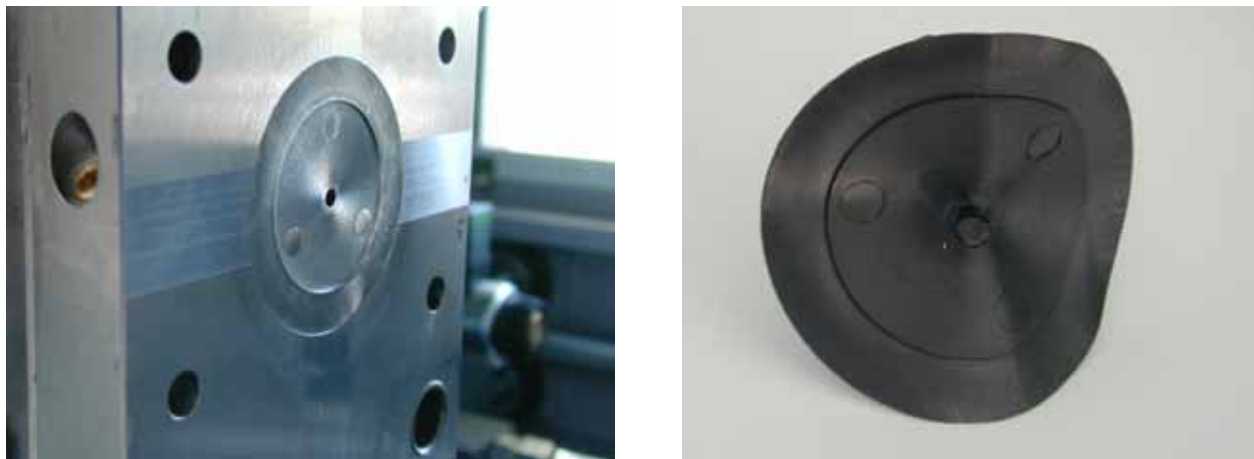


Abbildung 6: Werkzeug und Formteil zur Charakterisierung der leitfähigen Compounds

Nachdem demonstriert werden konnte, dass alle 4 eigens für die Herstellung der Bipolarplatten aufbereiteten Compounds aus Tabelle 2 spritzgießtechnisch ohne Probleme verarbeitet werden können, wurden erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Dazu wurden aus den gespritzten Scheiben Probekörper entnommen und die Leitfähigkeit mit Hilfe eines Ohmmeters bestimmt. Abbildung 7 zeigt diese Messung.

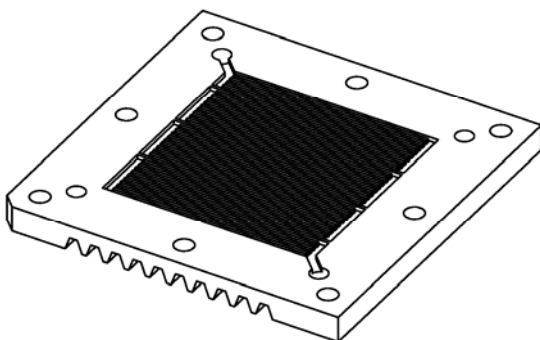
Die durchgeführten Messungen zeigten, dass zwar die Leitfähigkeit der 4 Compounds stark unterschiedlich war und beim schlechtesten rund 12 S/m betrug, dass aber eine endgültige Materialentscheidung erst nach sorgfältigen Messungen an den gefertigten Bipolarplatten getroffen werden sollte.



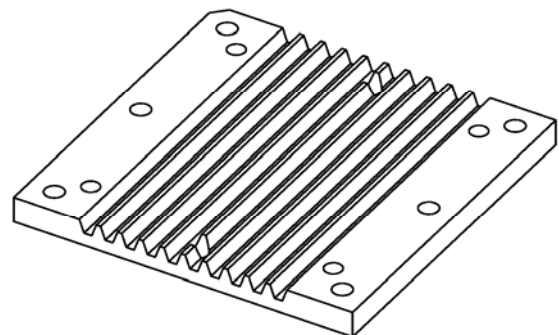
Abbildung 7: Messung der Leitfähigkeit

Nachdem nun abgeklärt war, dass die elektrisch leitfähigen Compounds spritzgießtechnisch verarbeitet werden können, dass das Funktionsprinzip der variothermen Prozessführung experimentell verifiziert wurde (Workpackage 1), konnten die Konstruktion und die Realisierung eines eigenen Spritzgießwerkzeuges für Bipolarplatten in Angriff genommen werden.

Die Konstruktion der Bipolarplatte, mit Endabmessungen von 80 x 80 mm² wurde von Fotec vorgenommen und die Fertigung des Werkzeuges bei der Fa. Wittner beauftragt. Abbildung 8 zeigt das entwickelte Design der Bipolarplatte, wobei die Geometrie der Bipolarplatte in Hinblick auf eine universelle Einsetzbarkeit festgelegt wurde. Die gewählte Geometrie der Bipolarplatte ist sowohl für Untersuchungen von PEM-Brennstoffzellen der Variante Wasserstoff – Luft als auch der Variante Wasserstoff – Sauerstoff geeignet.



Wasserstoffseite mit Mikrokanälen im Zentrum (flow field)



Luftseite mit Rippenstruktur

Abbildung 8: Design der Bipolarplatte

Auf der Wasserstoffseite befindet sich das so genannte flow field, ein aus Mikrokanälen bestehender Bereich zur Versorgung der MEA mit Wasserstoffgas. Auf die saubere und reproduzierbare Herstellung dieser Mikrokanäle musste besonderes Augenmerk gelegt werden.

Abbildung 9 zeigt die beiden Werkzeughälften des gefertigten Spritzgießwerkzeuges zur Herstellung von Bipolarplatten.

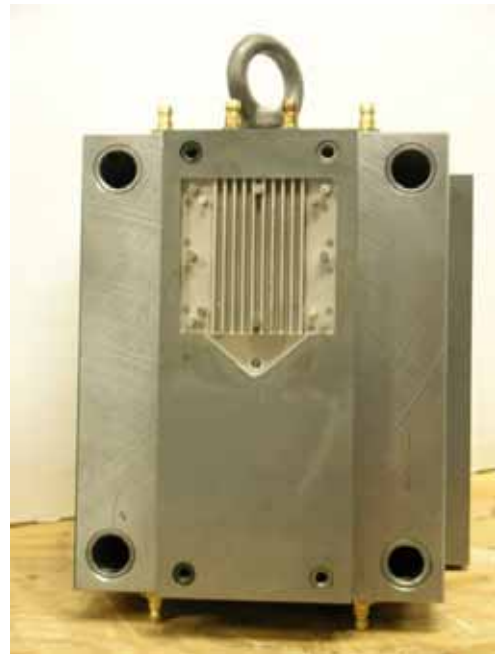


Abbildung 9: Spritzgießwerkzeug für die Herstellung von Bipolarplatten

Mit Hilfe des Spritzgießwerkzeuges konnten Bipolarplatten spritzgießtechnisch hergestellt werden. Abbildung 10 zeigt beispielhaft eine ausgewählte Bipolarplatte aus leitfähigem Kunststoff mit Angußstange. Zu erkennen sind darüber hinaus die abgeformten Mikrokanäle des flow fields.



Abbildung 10: Bipolarplatte mit Angußstange

Für die Spritzgießversuche zur Herstellung der Bipolarplatten wurde die in Abbildung 11 gezeigte Spritzgießmaschine vom Typ HM 600 der Fa. Battenfeld eingesetzt.



Abbildung 11: Spritzgießmaschine HM 600 der Fa. Battenfeld

In die Steuerungssoftware der HM 600 wurde eine für die variotherme Prozessführung ausreichend schnelle Werkzeugtemperierung integriert. Für diese Werkzeugtemperierung wurden elektronische Schalter (Halbleiterrelais) vorgesehen, welche die Transformatoren zur Werkzeugtemperierung speisen. Messungen der Dynamik ergaben Aufheizzeiten von Raumtemperatur auf 200°C von etwa 8 s.

4.4.3 Materialuntersuchungen (Workpackage 3)

4.4.3.1 Untersuchungen an den Materialien für die Bipolarplatte

Anhand der in Workpackage 2 hergestellten Bipolarplatten sollte nun die Auswahl eines geeigneten leitfähigen Compounds durchgeführt werden, wobei neben der Spritzgießbarkeit vor allem die elektrische Leitfähigkeit als Auswahlkriterium herangezogen wurde.

Aus allen 4 Compounds wurden Bipolarplatten hergestellt, die in weiterer Folge auf ihre elektrische Leitfähigkeit geprüft wurden.

Abbildung 12 zeigt das Prinzip der Messmethode, wobei hervorgeht, dass es sich um eine Strom/Spannungsmessung handelt. Anhand von Spannung und Stromstärke konnte der Widerstand des Prüfkörpers berechnet werden. Mit Hilfe der geometrischen Daten Länge und Querschnitt wurde der spezifische Widerstand und somit die elektrische Leitfähigkeit berechnet.

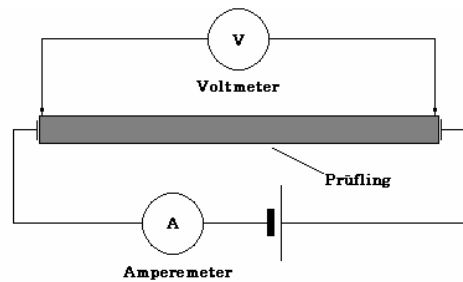


Abbildung 12: Messmethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bipolarplatten

Abbildung 13 zeigt wie die Prüfkörper an zwei gegenüberliegenden Stirnflächen der Bipolarplatte und mit Hilfe eines Metallgeflechtes kontaktiert wurden. Dadurch wurden Unsicherheiten durch die Übergangswiderstände der Kontaktierung vermieden.



Abbildung 13: Kontaktierung des Prüfkörpers

Die Messung des Spannungsabfalls erfolgte an den in Abbildung 14 gekennzeichneten 15 Messpunkte, während die Messung der Stromstärke im Leitungskreis vorgenommen wurde.

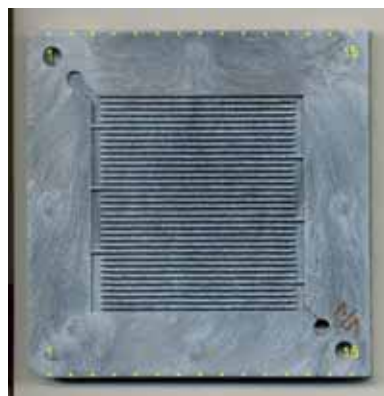


Abbildung 14: Anordnung der 15 Messpunkte für den Spannungsabfall

Abbildung 15 zeigt die Messanordnung zur Strom/Spannungsmessung.

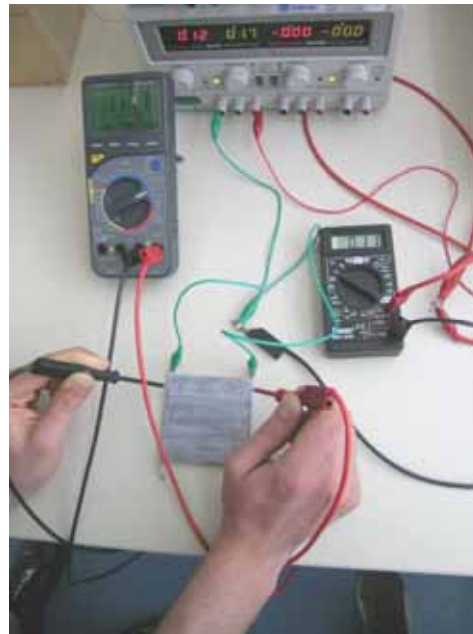


Abbildung 15: Messanordnung zur Strom/Spannungsmessung

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst und zeigen, dass doch deutliche Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Compounds bestehen.

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit der getesteten Compounds

Basismaterial	Kunststoff	Füllstoff	elektr. Leitfähigkeit
Engage 8452 (Fa. Du Pont)	Copolymer	30 % Graphit	1 S/m
Vectra A130 (Fa. Ticona)	LCP	30 % Graphit, 30 % Glasfasern	70 S/m
Vectra B230 (Fa. Ticona)	LCP	30% Kohlefasern	25 S/m
BG 373 (Fa. Borealis)	PP	70 % Graphit	212 S/m

Aus Tabelle 3 ist leicht zu erkennen, dass mit steigendem Compoundierungsgrad erwartungsgemäß auch günstigere Werte für die elektrische Leitfähigkeit erzielbar sind.

Demnach ist nahe liegend, dass für die weiteren Untersuchungen im Rahmen des gegenständlichen Projektes das Material BG 373 der Fa. Borealis mit 70 % Graphit herangezogen wurde.

4.4.3.2 Materialuntersuchungen am Membranmaterial

SPEEK Membranen stellen eine mögliche Alternative zu den herkömmlichen protonenleitenden Polymermembranen, wie sie in PEM-Brennstoffzellen oder in großtechnischen elektrochemischen Verfahren (Wasserelektrolyse, Chlor-Alkali-Elektrolyse) zum Einsatz gelangen, dar.

Obwohl die seit langem bekannten und eingesetzten perfluorierten Materialien wie Polytetrafluorethylen (Nafion) teilweise ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen – wie z.B. bei der chemischen Stabilität – ist man aufgrund der teuren Herstellungsverfahren auf der Suche nach Alternativen.

Zusätzlich sollte durch einfache Modifikationen von Alternativmaterialien, z.B. durch den Zusatz von nanoskaligen Füllstoffen, eine Verbesserung ihrer elektrochemischen Eigenschaften (Wasserhaushalt) bzw. eine verbesserte Beständigkeit bei erhöhten Temperaturen (~ 110°C) erreicht werden.

Um diese Aufgabenstellung zu lösen, wurde vom Kompetenzzentrum für Angewandte Elektrochemie ECHEM, SPEEK hergestellt und in weiterer Folge charakterisiert, bevor daraus Membranen hergestellt wurden. Dazu wurde der Kunststoff PEEK der Fa. Victrex nach literaturbekannter Vorschrift wie folgt sulfoniert:

- Sulfonierung mit konz. Schwefelsäure 95 – 98 %
- Fällung von SPEEK mit Leitungswasser (10 - 14°C)
- Waschen von SPEEK mit Leitungswasser bis pH neutral
- Über Nacht im Kühlschrank
- Waschen von SPEEK mit Deionat (0°C) bis Leitfähigkeit (Waschwasser) < 20 µS/cm
- Abfiltrieren
- Vortrocknen bei 70 - 80°C im Trockenschrank (3 - 6 Stunden)
- Trocknen bei Raumtemperatur über Nacht (teilweise über mehrere Tage)
- Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator

Löslichkeitsversuche wurden mit den Lösungsmitteln N,N-Dimethylacetamid (DMAc), Aceton, und deionisiertem Wasser durchgeführt.

Die Parameter der Sulfonierung von PEEK und die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche von SPEEK sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst. „Nicht löslich“ in der Tabelle bedeutet, dass die Probe in den Lösungsmitteln DMAc, Aceton/Wasser deionisiert (50 : 50 Vol%) und Wasser deionisiert nicht löslich ist.

Der Sulfonierungsgrad der Probekörper wurde durch Elementaranalyse und Titration bestimmt. Die Elementaranalyse der Proben V1, V2e, V2f und V2g wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Parameter zur Sulfonierung von PEEK und zu den Löslichkeitsversuchen von SPEEK

Nr.	Dauer [h]	T [°C]	Einwaage [g PEEK]	H ₂ SO ₄ 95-98% [ml]	PEEK/H ₂ SO ₄ 95-98% [g/100ml]	Löslichkeit
V1	100	RT	10	200	5	DMAC (RT)
V2		RT	40	800	5	
V2a	75	RT		150		nicht löslich
V2b	100	RT		150		nicht löslich
V2c	124	RT		150		nicht löslich
V2d	147	RT		100		nicht löslich
V2e	172	RT		100		nicht löslich
V2f	240	RT		100		DMAC (ca. 80°C)
V2g	240 / 1	RT / 90		Rest		DMAC (ca. 80°C)
3		RT	30	600	5	
V3a	144	RT		150		nicht löslich
V3b	168	RT		150		nicht löslich
V3c	240	RT		100		DMAC (ca. 80°C)
V3d	240 / 1,5	RT / 90		100		Wasser/Aceton (RT) Wasser (ca. 80°C)
V3e	240 / 3	RT / 90		100		Wasser/Aceton (RT) Wasser (40-50°C)
V4	240	RT	50	1000	5	DMAC (ca. 80°C)

Tabelle 5 Ergebnisse der Elementaranalyse von SPEEK

Probe	Analysennummer	C [w%]	H [w%]	N [w%]	S [w%]
V1	040521 / 08	59,25	3,56	0,078	4,75
	040521 / 09	59,26	3,61	0,065	4,74
V2e	040521 / 10	56,33	3,41	0,063	5,48
	040521 / 11	56,29	3,37	0,063	5,49
V2f	040521 / 15	54,15	3,32	0,052	6,14
	040521 / 16	53,99	3,18	(0,044)	6,13
V2g	040521 / 17	50,85	3,28	(0,049)	7,03
	040521 / 18	50,78	3,18	(0,042)	7,04

Bei der Gegenüberstellung des Schwefel-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts aus den Analysenergebnissen mit den theoretischen Werten für einen bestimmten Sulfonierungsgrad von SPEEK (siehe Tabelle 6) ist eindeutig erkennbar, dass der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bei gleichem Schwefelgehalt (Sulfonierungsgrad) zu niedrig ist.

Es ist anzunehmen, dass das S-PEEK nicht in protonierter Form sondern als Salz (Kationen aus dem Leitungswasser) vorliegt oder Verunreinigungen, wie z.B. Wasser oder Schwefelsäure enthält.

Tabelle 6: Theoretischer Schwefel-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt von SPEEK bei verschiedenen Sulfonierungsgraden

Sulfonierungsgrad	Molmasse / Ionomereinheit	S theor.	C theor.	H theor.	O theor.
[%]	[g/mol]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]
25	308,3	2,60	74,01	3,93	19,46
33	315,0	3,39	72,44	3,85	20,32
50	328,4	4,88	69,50	3,69	21,93
67	341,7	6,25	66,79	3,55	23,41
75	348,4	6,90	65,51	3,48	24,11
100	368,4	8,70	61,95	3,29	26,06

Zur Titration wird das getrocknete SPEEK mit 50ml gesättigter NaCl-Lösung 6 Stunden lang bei 60°C im Wasserbad gerührt. Danach wird die Lösung mit 0,1N NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Die Ergebnisse der Titration sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Titration mit den Löslichkeitsversuchen und den Löslichkeiten von SPEEK bei verschiedenen Sulfonierungsgraden aus der Literatur stellt man fest, dass der durch Titration bestimmte Sulfonierungsgrad viel zu niedrig ist.

Der Fehler könnte darin liegen, dass beim Fällen von SPEEK durch die Verwendung von Leitungswasser Salze gebildet werden. SPEEK wirkt in diesem Fall wie ein Ionenaustauscher. Vor der Bestimmung des Sulfonierungsgrades muss das SPEEK, wie bei einem Ionenaustauscher, wieder aktiviert werden.

Um diese Aktivierung durchzuführen wird das getrocknete SPEEK in einer Reibschale unter flüssigem Stickstoff zerkleinert. Danach wird das gemahlene SPEEK mit 1M HCl 3 Stunden lang gerührt (1,7 g SPEEK aus V1 mit 150 ml 1M HCl). Anschließend wird überschüssiges HCl durch mehrmaliges Waschen mit Deionat entfernt und das aktivierte SPEEK bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet. Für die Titration wird das SPEEK (ca. 0,3 g) mit 50 ml 3M NaCl-Lösung versetzt und 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgt die Titration mit 0,1N NaOH. Die Ergebnisse der Titration sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Titrationsergebnisse

Hinweis	Probe	Einwaage [g]	Verbrauch 0,1N NaOH [ml]	Sulfonierungsgrad [%]
ohne Aktivierung	V1	1,0	0,1	0
ohne Aktivierung	V1	0,5	0,05	0
ohne Aktivierung	V2g	0,5	1,5	10,8
mit Aktivierung	V1	0,304	6,29	71,4
mit Aktivierung	V1	0,303	6,29	71,7

Mit diesen Ergebnissen wurde nun an die Herstellung von Membranen aus SPEEK herangegangen. Dazu wird eine Lösung (3 – 15 %) von dem getrockneten SPEEK hergestellt. Als Lösungsmittel wurde DMAc verwendet. Die Lösung wird filtriert (Schwarzbandfilter) und auf eine Glasplatte mit den Abmessungen von ca. 90 x 80 mm² gegossen. Diese Flächen werden durch Abkleben mit einem Doppelklebeband (Dicke 1mm) hergestellt. Mit einer Wasserwaage wird die Glasplatte ausgerichtet.

Die Entfernung des Lösungsmittels zur Membranherstellung wurde nach 2 Methoden durchgeführt, deren Unterschied in der gewählten Temperatur liegt.

Bei der Methode 1 (P1) wird das Lösungsmittel bei $75 \pm 5^\circ\text{C}$ abgedampft, indem die Glasplatte von unten mittels Magnetrührer beheizt wird. Über Nacht lässt man die Glasplatte mit der Membran auskühlen. Bei der Methode 2 (P2) wird das Lösungsmittel durch Verdunstung bei Raumtemperatur entfernt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird die Membran mechanisch von der Glasplatte abgelöst. Die Parameter zur Membranherstellung sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Durch das Abdampfen des Lösungsmittels nach Methode 1 erhalten die Membranen eine wellige Struktur, wodurch es zu starken Schwankungen in der Stärke der Membran kommt. Hingegen erhält man Membranen mit gleichmäßiger Oberfläche und Dicke bei der Entfernung des Lösungsmittels nach Methode 2. Alle Membranen werden zum Rand hin dicker.

Tabelle 8: Parameter zur Herstellung von Membranen aus S-PEEK.

S-PEEK aus Versuch	Methode Trocknung	Einwaage [g SPEEK]	DMAc [ml]	Membrandicke [µm]
V1	P1	0,5	10	
V1	P1	0,5	10	120
V1	P1	0,3	10	90
V1	P1	0,8	12	110
V1	P1	1,5	10	280
V1	P2	0,4	10	80
V2f	P1	0,4	10	100
V2f	P2	0,5	10	70
V2g	P1	0,4	10	80
V2g	P2	0,5	10	60
V2f	P2	0,55	10	
V2f	P2	0,55	10	
V2f	P2	0,55	10	
V2f	P2	0,55	10	
V2f	P2	0,55	10	
V2g	P2	0,55	10	
V2g	P2	0,55	10	
V2g	P2	0,55	10	
V3c	P2	0,85	10	
V3c	P2	0,85	10	
V3c	P2	0,85	10	
V3c	P2	0,85	10	
V3c	P2	0,70	10	70
V3c	P2	0,70	10	70-80
V3c	P2	0,70	10	70
V3c	P2	0,70	10	70-80
V3c	P2	0,70	10	70-80
V3c	P2	0,70	10	70

Abbildung 16 zeigt zusammenfassend die Schritte ausgehend vom Basismaterial PEEK, über das hergestellte SPEEK hin zu einer Membran aus SPEEK.



Abbildung 16: Entstehung einer SPEEK Membran aus PEEK

Anhand der durchgeführten Materialuntersuchungen wurden folgende Verbesserungsmöglichkeiten erarbeitet:

- Einsatz von PEEK in Pulverform, das sich schneller in konzentrierter H_2SO_4 lösen sollte
- Sulfonierung bei höheren Temperaturen
- Aktivierung der Membran schon bei der Aufarbeitung durchführen
- Trocknung optimieren (für Analysen sollte SPEEK wasserfrei sein)

An ausgewählten Membranen wurde eine Membrancharakterisierung durchgeführt. Für die Anwendung der hergestellten Membranen in elektrochemischen Prozessen ist es unerlässlich, dass diese eine ausreichende Homogenität hinsichtlich ihrer Dicke aufweisen.

Die Dickenmessung der Membran erfolgte zu Beginn der Untersuchungen mit verschiedenen Methoden, wie Lichtmikroskop oder REM. Da die Membranmaterialien jedoch keinen konstanten Querschnitt aufweisen sondern zumeist an den Ecken am dicksten und in der Mitte am dünnsten sind müssen mehrere Messpunkte pro Membran aufgenommen werden.

Es stellte sich als zweckmäßig heraus das Dickenprofil der Membran mittels Mikrometerschraube zu ermitteln. Dabei wurden die Membranen jeweils an der Ecke, am Rand und in der Mitte vermessen.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Messungen zur Homogenität der Dicke.

Tabelle 9: Ergebnisse der Dickenmessung der Membranen

Membran	Mitte [mm]	Rand [mm]	Ecke [mm]	Ausschnitt [mm]	Durchschnitt [μm]	Δ_{max} [+/- μm]	LM abdampfen [°C]
V1P2	0,046	0,079	0,097	0,077	74	25	65°C
V1P3	0,036	0,09	0,11	0,047	70	37	85°C/65°C
V1P4	0,036	0,039	0,05	0,032	39	9	Raumtemperatur
V1P5	0,085	0,139	0,159	0,14	130	37	85°C
V2c7d	0,045	0,05	0,04	0,047	46	5	
V2f(10d)P1	0,037	0,042	0,095	0,06	59	29	85°C
V2gP1	0,03	0,14	0,205	0,06	108	87	85°C
V2fP2	0,045	0,042	0,067	0,049	51	13	Raumtemperatur
V2gP2	0,027	0,049	0,042	0,03	37	11	Raumtemperatur
Nafion117	0,179	0,179	0,188	0,168	178	10	

Die mittels Gießverfahren bei Raumtemperatur hergestellten Membranen hatten eine durchschnittliche Dicke von 40 - 50 μm . Dabei waren die Ecken dicker als die Ränder und die Ränder dicker als die Mitte.

Die mittels Gießverfahren hergestellten und bei erhöhter Temperatur getrockneten Membranen wiesen eine durchschnittliche Dicke von 80 – 130 μm auf. Dabei waren die Ecken dicker als die Ränder und die Ränder dicker als die Mitte. Die bei Raumtemperatur getrockneten Membranen zeigen ein ausgeglicheneres Dickenprofil als die bei erhöhter Temperatur getrockneten.

Zur Charakterisierung der Wasseraufnahme wurde von jeder Membran ein ca. 1 cm^2 großes Stück ausgeschnitten, getrocknet, gewogen und in H_2O dest. gequollen. Nach einer vorgegebenen Quelldauer wurde das Membranstück abgetrocknet und abgewogen. Als Referenzmaterial wurde ein Stück Nafion 117 genommen. Tabelle 10 zeigt die Messwerte zur Untersuchung der Wasseraufnahme, Tabelle 11 die Auswertung.

Tabelle 10: Messwerte zur Untersuchung der Wasseraufnahme der Membranen

Membran	Gewicht trocken [g]	Gewicht nass 1 h [g]	Gewicht nass 25 h [g]	Gewicht nass 50 h [g]	Gewicht nass 500 h [g]
V1P2	0,0058	0,006	0,006	0,0058	0,0057
V1P3	0,0059	0,0061	0,0056	0,0061	0,0057
V1P4	0,004	0,0042	0,0041	0,0041	0,004
V1P5	0,0161	0,0176	0,0173	0,0171	0,0175
V2c7d	0,0063	0,0068	0,0068	0,0065	0,0068
V2f(10d)P1	0,0088	0,0106	0,0106	0,0105	0,0102
V2gP1	0,0082	0,0104	0,0112	0,0111	0,011
V2fP2	0,0049	0,0061	0,0061	0,0059	0,0062
V2gP2	0,0034	0,0038	0,0043	0,0044	0,0042
Nafion117	0,0245	0,0281	0,0282	0,0285	0,0286

Tabelle 11: Auswertung der Untersuchung der Wasseraufnahme der Membranen

Membran	Wasseraufn. nach 1 h [%]	Wasseraufn. nach 25 h [%]	Wasseraufn. nach 50 h [%]	Wasseraufn. nach 500 h [%]
V1P2	3,4	3,4	0	-1,7
V1P3	3,4	-5,1	3,4	-3,4
V1P4	5	2,5	2,5	0
V1P5	9,3	7,5	6,2	8,7
V2c7d	7,9	7,9	3,2	7,9
V2f(10d)P1	20,5	20,5	19,3	15,9
V2gP1	26,8	36,6	35,4	34,1
V2fP2	24,5	24,5	20,4	26,5
V2gP2	11,8	26,5	29,4	23,5
Nafion117	14,7	15,1	16,3	16,7

Das Referenzmaterial Nafion nimmt über 500 h gesehen konstant Wasser auf. Die Wasseraufnahme von rund 16 % stimmt mit Literaturwerten überein. Die selbst hergestellten SPEEK Membranen quellen teilweise sehr stark. Manche verlieren an Gewicht, das heißt es tritt eine Auflösung oder ein Herauslösen von Bestandteilen auf. Die Materialien V2fP2 und V2gP2

zeigen ähnlich gleichbleibende Wasseraufnahmeeigenschaften wie das Referenzmaterial Nafion 117. Alle anderen Materialien zeigen entweder zuwenig oder zuviel Wasseraufnahme.

Wasseraufnahme und Quellfähigkeit eines Membranmaterials stellen einen ausgezeichneten Parameter für eine rasche Beurteilung dar. Die Wasseraufnahme verläuft für die verschiedenen Membranmaterialien höchst unterschiedlich.

Das Quellverhalten der SPEEK Membranen deutet auf eine Korrelation zwischen Sulfonierungsgrad und Wasseraufnahme, sowie eine Korrelation zwischen Wasseraufnahme und Herstellungsart der Membran hin.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Wasseraufnahme mit dem Sulfonierungsgrad bis zu einem Maximum steigt. Wird dieses Maximum überschritten, also bei höherem Sulfonierungsgrad, beginnt die Auflösung des Membranmaterials. Es wird vermutet, dass eine Temperaturbehandlung während des Herstellungsprozesses zu einem erhöhten Vernetzungsgrad des Polymers führt, was sich in einer verminderten Wasseraufnahme bemerkbar machen sollte.

Die Protonenleitfähigkeit der Membranen V1P4, V2F1, V2G1 sowie des Referenzmaterials Nafion 117 wurde mittels Impedanzspektroskopie/Mikroelektroden ermittelt. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

1. Vorbehandlung

Die Membranen wurden 24 h in destilliertem Wasser gequollen.

2. Ermittlung der Messfrequenz / Nyquist plot

Die Mikroelektrode wurde in die Membran eingeführt und die Impedanz Z [Ω] sowie der Phasenwinkel φ [$^\circ$] bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Startfrequenz war 5 Hz Endfrequenz war 13 MHz. Zur Auswertung wurde nur der Frequenzbereich von 10 Hz bis 106 Hz herangezogen. Pro Frequenzdekade wurden 5 Meßwerte aufgenommen. Aus der Impedanz und dem Phasenwinkel wurden für jeden Punkt der Imaginärteil Im [Ω] und der Realteil Re [Ω] nach Glg.1 und 2 ermittelt.

$$\text{Glg. 1} \quad Im = Z \sin \varphi$$

$$\text{Glg. 2} \quad Re = Z \cos \varphi$$

Durch Auftragen von Re gegen Im wurde für jeden Versuch ein Zeigerdiagramm erstellt. Durch Auftragen von Z gegen φ wurde für jeden Versuch ein Nyquist Diagramm erstellt. Aus dem Nyquist Diagramm ergab sich die Frequenz bei der die Membran ein Ohmsches Verhalten zeigt.

3. Ermittlung des Ohmschen Widerstandes der Membran

Auf die Membran wurde ein Tropfen H_2O dest. gegeben. Anschließend wurde die Mikroelektrode mit einem Vorschub von $1 \mu\text{m}/\text{min}$ durch den Wassertropfen in die Membran gesenkt. Als Messfrequenz wurde jene Frequenz genommen die zuvor aus dem Nyquist plot ermittelt wurde (100 kHz). Als Messfunktion wurde die Impedanz Z [Ω] in Abhängigkeit vom zurückgelegten Weg der Mikroelektrode x [μm] aufgenommen. Der Impedanzwert bei einer Eindringtiefe in die Membran von $50 \mu\text{m}$ wurde für die weitere Auswertung herangezogen.

Die folgenden Abbildung 17 bis 20 zeigen die Ergebnisse der Messung der Protonenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie.

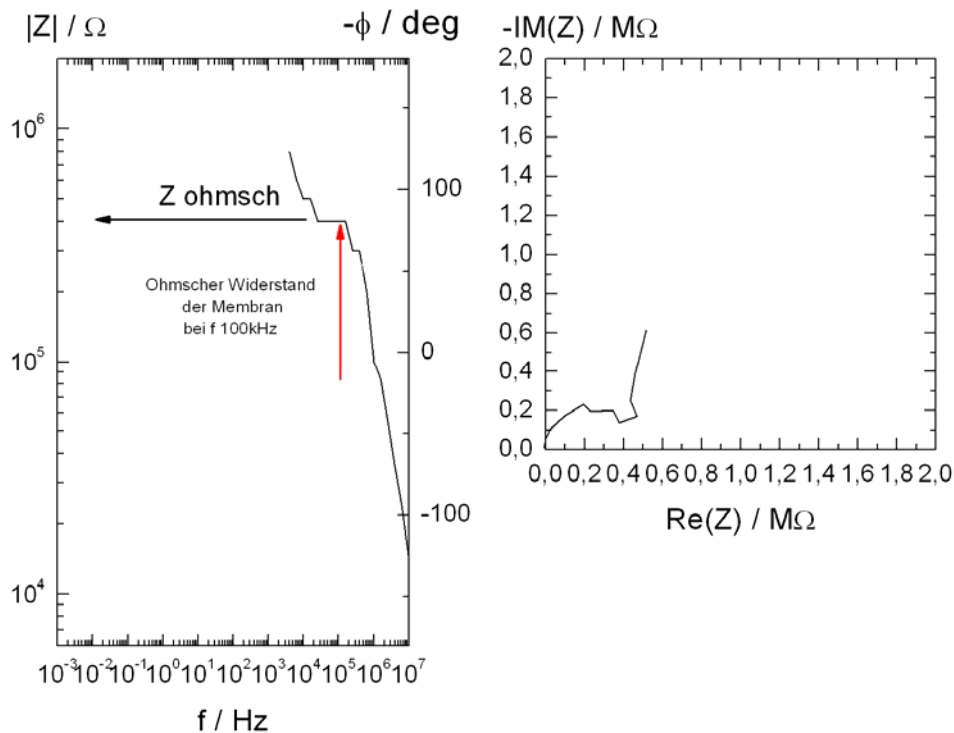


Abbildung 17: Auswertung für Nafion 117

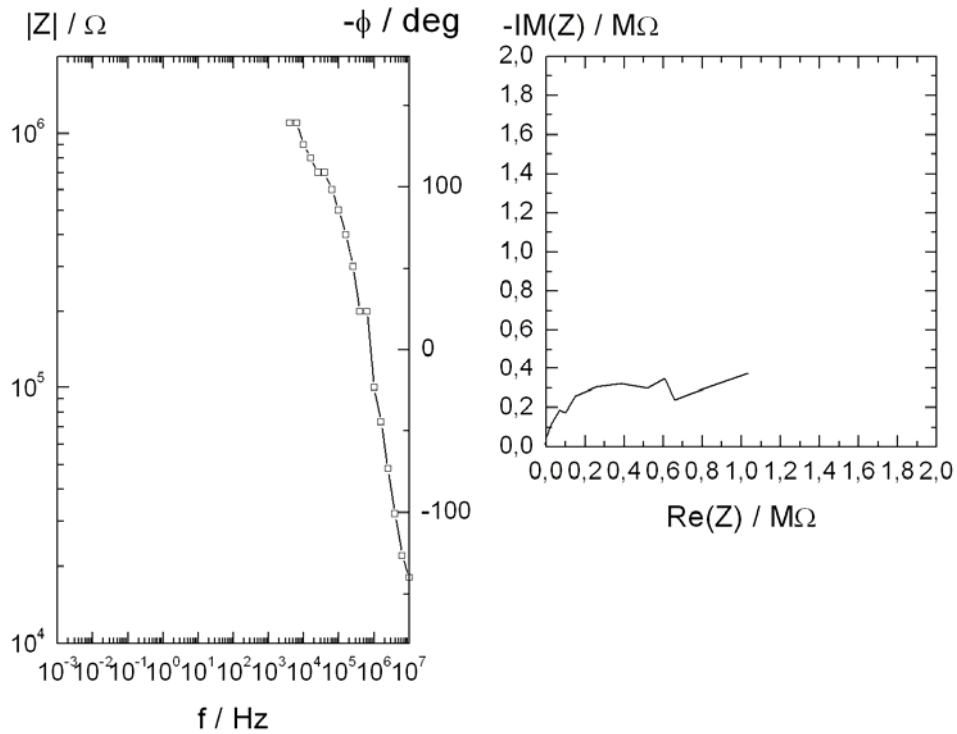


Abbildung 18: Auswertung für Probe V1P4

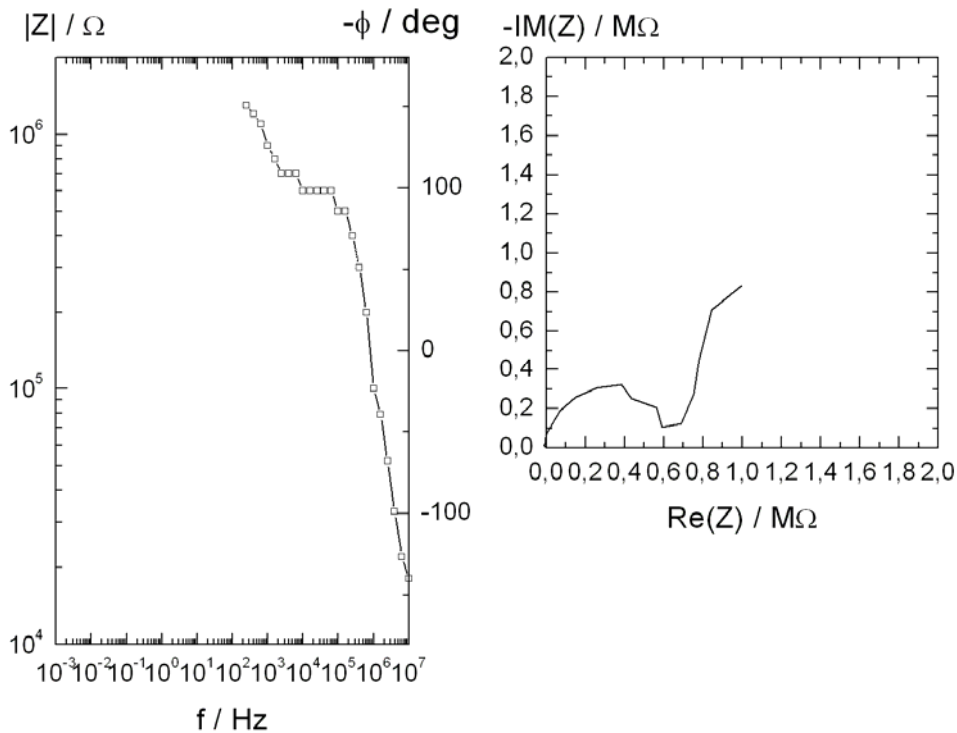


Abbildung 19: Auswertung für Probe V2f

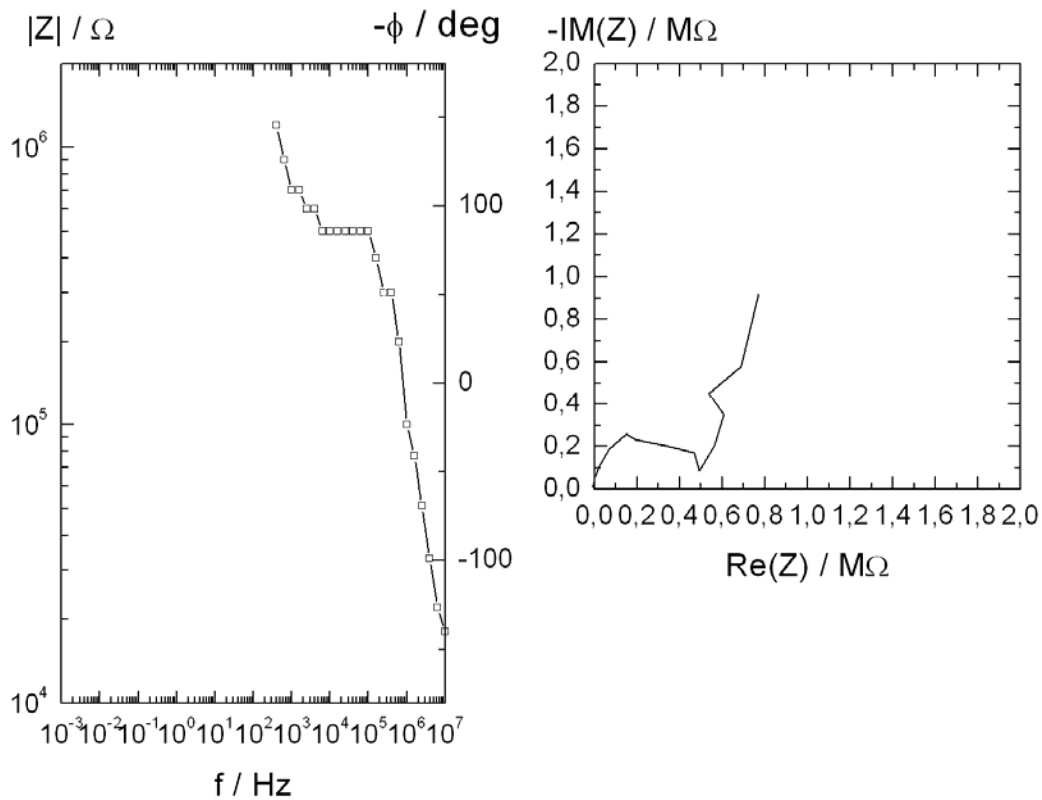


Abbildung 20: Auswertung für Probe V2g

Aus dem charakteristischen Kurvenverlauf im Zeigerdiagramm kann die Art des Widerstands um den es sich jeweils handelt (Ohmscher Widerstand, kapazitiver Widerstand, Warburg Impedanz etc.) abgelesen werden. Die vorliegenden Zeigerdiagramme zeigen jedoch keine exakten bzw. charakteristischen Kurvenverläufe.

Aus den Nyquist plots ergibt sich folgendes Bild:

Die Impedanz der Membran sinkt ($10^3 - 10^4 \text{ Hz}$) mit steigender Frequenz (\rightarrow Ladung/Entladung der Doppelschicht, Doppelschicht verhält sich wie kapazitiver Widerstand).

Es folgt ein kurzer Frequenzbereich (zwischen $2 \cdot 10^4$ und $2 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) bei dem die Impedanz konstant bleibt. Hier zeigt sich das Ohmsche Verhalten der Membran. Bei höheren Frequenzen sinkt die Impedanz wieder, was auf den Einfluss von "Streukapazitäten" der Mikroelektrode zurückgeführt wird.

Aus dem linearen Teil der Kurve wird 10^5 Hz als geeignete Messfrequenz gewählt. Hier besitzt auch die Kurve Phasenwinkel gegen Frequenz ein Minimum.

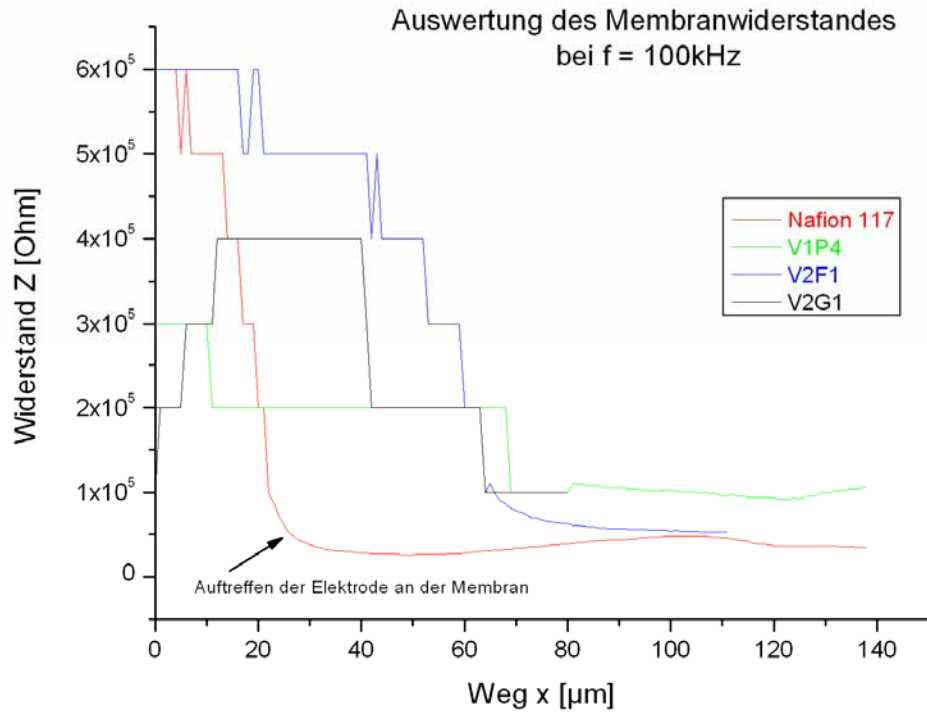


Abbildung 21: Auswertung des Membranwiderstandes bei 100 kHz

Aus dem Diagramm in Abbildung 21 (zurückgelegter Weg der Mikroelektrode x [μm] gegen Impedanz Z [Ω]) kann folgendes abgelesen werden:

Die Impedanz bei 100 kHz sinkt mit der Annäherung der Mikroelektrode an die Membran. Die Kurve macht einen signifikanten Knick bei Auftreffen der Mikroelektrode an die Membranoberfläche. Von diesem Punkt ausgehend in einer Eindringtiefe von 50 μm wurde der zugehörige Impedanzwert abgelesen.

Die Berechnung der zugehörigen Leitfähigkeit erfolgte nach folgender Glg.3:

$$\text{Glg. 3} \quad \kappa = 1 / (4 \cdot \pi \cdot R \cdot r_0)$$

κ Leitfähigkeit [S/cm]

R Ohmscher Widerstand [Ω]

r_0 Radius der Mikroelektrode [$r_0 = 12 \mu\text{m}$]

Tabelle 12 fasst die Ergebnisse der Messung der Leitfähigkeit zusammen.

Tabelle 12: Ergebnisse der Messung der Leitfähigkeit

Probe	Z [Ω]	r_0 [cm]	κ [S/cm]
Nafion	35.645	1,20E-03	1,86E-03
V1p4	198.843	1,20E-03	3,34E-04
V2f	77.119	1,20E-03	8,60E-04
V2g	20.000	1,20E-03	3,32E-03

Die Methode zur Messung der Leitfähigkeit von Membranen mittels Mikroelektrode wurde in der Vergangenheit erfolgreich am Membranmaterial Nafion 117 durchgeführt. Es war davon auszugehen, dass diese Methode auch bei den selbst hergestellten SPEEK Membranen anwendbar ist. Die Ergebnisse waren aber nicht zufrieden stellend.

Es ist möglich, dass die Messergebnisse stark vom Verhältnis Radius der Elektrode r_0 zu Membrandicke abhängen. Nafion 117 Membranmaterial hat eine durchschnittliche Stärke von 180 μm . Mit Mikroelektroden die einen Radius von 5 - 9 μm aufwiesen, wurden Leitfähigkeiten von ca. 80 mS/cm gemessen. Mit der hier verwendeten Mikroelektrode mit einem Radius von 12 μm wurde für Nafion 117 ein Wert von nur 1,86 mS/cm ermittelt.

Dies wird damit erklärt, dass der Durchmesser des sphärischen Diffusionsraums um die Mikroelektrode, auf Grund des größeren Radius r_0 , größer ist als die Membrandicke. Die Mikroelektrode war also zu groß bzw. die Membran zu dünn. Bei den nachfolgenden Messungen an SPEEK Membranen war dieses Verhältnis noch schlechter.

Tabelle 13 gibt an, wie die Verhältnisse r_0 /Membrandicke bei den Messungen waren.

Tabelle 13: Verhältnis r_0 /Membrandicke bei den Messungen

Probe	r_0 [mm]	Membrandicke Ecke [mm]	r_0 /Membrandicke Ecke
Nafion	12	180	6,67E-02
Nafion	5	180	2,78E-02
Nafion	9	180	5,00E-02
v1p4	12	50	2,40E-01
v2f	12	67	1,79E-01
v2g	12	42	2,86E-01

Das Verhältnis r_0 /Membrandicke sollte also nicht größer sein als 0,05. Daraus folgt, dass bei Verwendung von Mikroelektroden mit $r_0=12 \mu\text{m}$ die Membran eine Stärke von 240 μm

aufweisen sollte. Die Stärken der vermessenen Membranen waren jedoch weit unter diesem Wert.

Zusammenfassend kann für die Ergebnisse der Materialuntersuchungen an Membranmaterialien festgehalten werden, dass mit den angewandten Methoden SPEEK Membranen hergestellt werden können, deren Quellfähigkeit und Sulfonierungsgrad in derselben Größenordnung liegen wie Literaturwerte.

Die Messung der Leitfähigkeit an ausgewählten Membranmaterialien mittels Mikroelektrode scheiterte an der zu geringen Stärke der vermessenen Membranen. Mit kleineren Radien (ca. 2 μm) bei den verwendeten Mikroelektroden könnten auch dünnere Membranen untersucht werden. Allerdings ist der Radius der Mikroelektrode durch die Herstellungsmethode auf ca. 5 μm begrenzt.

4.4.3.3 Auswahl des Schäumverfahrens

Kohlepapier bzw. Kohlenstoffgewebe gelangt bei Brennstoffzellen als Gas-Diffusions-Lage (GDL) zum Einsatz. Konventionell sind diese Materialien als Bögen oder Bahnen erhältlich, aus denen die GDL in weiterer Folge herausgeschnitten wird.

Um hier einen Schritt in Richtung Massenfertigung setzen zu können, sollte untersucht werden, ob die GDL ebenfalls aus einem Werkstoff hergestellt werden kann, der mittels Spritzgießen verarbeitbar ist. Die Anforderungen an ein solches Material lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- elektrisch leitfähig
- chemisch resistent
- offenporig bis an die Oberfläche
- spritzgießtechnisch verarbeitbar

Zur Erzielung der notwendigen Leitfähigkeit kann der Basiskunststoff, wie bei der Bipolarplatte, entsprechend compoundiert werden. Dies wird heute bei Schäumen bereits durchgeführt, die als Antistatikmaterial zum Einsatz gelangen.

Chemische Resistenz gegen Säuren kann von Kunststoffen grundsätzlich gut erfüllt werden und sollte keine prinzipiellen Probleme bereiten.

Unter dem Aspekt der spritzgießtechnischen Verarbeitbarkeit muss ein Thermoplastschaumgießverfahren (TSG) zum Einsatz gelangen. Das steht aber im Widerspruch mit der Forderung einer Offenporigkeit bis an die Oberfläche, da dies mit einem TSG Verfahren nicht erzielt werden kann. Eine GDL die spritzgießtechnisch hergestellt werden soll müsste daher mechanisch nachbearbeitet werden, um die kompakte Außenhaut zu entfernen. Dies ist aber

unter dem Aspekt der Massenfertigung nicht attraktiv und würde sogar Kostennachteile verursachen.

Weiteres müsste ein Kunststoff bis zu 80 % mit leitfähigem Material compoundiert werden, um die für Brennstoffzellen typischen Stromdichten von $0,5 \text{ A/cm}^2$ zu ermöglichen. Die Schäumbarkeit von so hoch compoundierten Kunststoffen ist zweifelhaft und technologisch noch nicht untersucht. Eine derartige Untersuchung würde den Rahmen des gegenständlichen Projektes weit übersteigen.

Aus diesen Gründen wurde das Spritzgießen von Schäumen zur Herstellung von GDL für Brennstoffzellen im Projekt nicht weiter verfolgt.

4.4.4 Versuche mit Linie 1 (Workpackage 4)

Nachdem vom Forschungspartner EICHEM das Membranmaterial SPEEK erfolgreich hergestellt, die prinzipielle Funktionalität von Membranen aus diesem Material erfolgreich nachgewiesen wurde, sollte in einem nächsten Schritt dazu übergegangen werden, SPEEK spritzgießtechnisch zu verarbeiten und somit die Membranen nach einem Massenfertigungsverfahren herzustellen.

Zunächst wurde SPEEK von EICHEM in einer Labormenge zur Verfügung gestellt, um die notwendigen Verarbeitungsparameter wie z.B. die Schmelztemperatur zu bestimmen. Dazu wurde im Labor der Fotec versucht, den Schmelzindex des Materials zu bestimmen. Abbildung 22 zeigt den Probekörper bei der Prüfung mit 320°C (links) und mit 350°C (rechts).



Abbildung 22: Probekörper zur Ermittlung des Schmelzindexes von SPEEK

Zu erkennen ist, dass das Material bei 320°C noch nicht aufgeschmolzen ist, was auch bei 330°C und 340°C beobachtet wurde, während es bei 350°C bereits einer Zersetzung unterliegt. Demnach weist das Material nicht die für eine Spritzgießverarbeitung notwendigen Eigenschaften auf.

Rücksprache mit dem Forschungspartner ECHEM ergab, dass aufgrund des hohen anorganischen Anteils mit ionischen Bindungen zur Erzielung der unbedingt erforderlichen Protonenleitfähigkeit der ursprüngliche Charakter des Polymers mit kovalenten Bindungen verloren gegangen ist.

Nachdem der Protonenleitfähigkeit gegenüber der Spritzgießbarkeit unbedingt der Vorzug gegeben werden musste, war ein Strategiewechsel unumgänglich. Eine Fertigung der Membran sollte mit Hilfe von bekannten Methoden bewerkstelligt werden.

Um MEAs herstellen zu können, wurden zunächst Membranen aus SPEEK wie in Kapitel 4.4.3.2 erläutert, produziert. Danach wurde ein MEA Herstellungsverfahren ausgewählt, welches am besten geeignet schien MEAs mit den SPEEK Membranen herzustellen.

Aus der Literatur sind viele verschiedene Verfahren zur Herstellung von MEAs auf Basis einer perfluorierten Polymermembran bekannt. Allen gemeinsam ist die Tatsache, dass ein Katalysator auf einem Katalysatorträgermaterial so auf die Polymermembran aufgebracht werden muss, dass inniger Kontakt herrscht und so eine ausreichende mechanische Stabilität des Verbundes gewährleistet wird.

Die Arbeitsschritte zur Herstellung einer kompletten MEA, bei Vorliegen einer fertigen Polymermembran lassen sich unterteilen in:

1. Herstellung eines nanoskaligen Katalysators (zumeist auf Basis Platin)
2. Auswahl eines geeigneten Katalysatorträgermaterials
3. Abscheiden des Katalysators auf dem Trägermaterial
4. Herstellung einer Elektrodenpaste ("ink formulation")
5. Auftragen der Elektrodenpaste auf die Membran
6. Elektrodenformierung (→ fertige MEA)
7. MEA Nachbehandlung
8. GDL Aufbringung

Geeignetes Elektrodenmaterial wurde vorgefertigt beschaffte und in Arbeitsschritt 4 zu einer Elektrodenpaste verarbeitet. Zusammensetzung und Konsistenz der Elektrodenpaste hängt naturgemäß stark von der später vorzunehmenden Auftragungsmethode auf die Membran ab. Die Auftragungsmethoden können grob unterteilt werden in Spray-, Druck- oder kombinierten Druck/Roll-Auftrag. In manchen Fällen wird das Elektrodenmaterial auch manuell aufgespritzt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit indirekte Auftragungsmethoden einzusetzen, wie z.B. die Decal-Methode. Diese Decal-Methode wurde für die Herstellung der MEAs herangezogen.

Die Elektrodenpaste wurde mittels Druck/Roll-Auftragung auf PTFE Folien, sogenannte "blanks", wie in Abbildung 23 dargestellt, aufgebracht. Die Abmessungen der PTFE-blanks betragen $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Die PTFE-blanks wurden anschließend 24 h lang bei Raumtemperatur getrocknet.

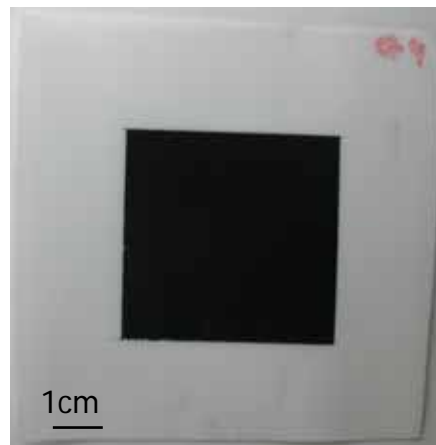


Abbildung 23: PTFE-blank mit beschichteter Fläche

Die Elektrodenpaste ließ sich problemlos auf den PTFE-blanks aufbringen. Je stärker die Elektrodenschicht aufgetragen wurde, desto stärker ist die Rissigkeit nach dem Trocknen. Diese Rissigkeit stellt allerdings kein Problem dar, da die Risse beim anschließenden Pressvorgang wieder verschlossen werden.

In Arbeitsschritt 5 wird ein $8 \times 8 \text{ cm}^2$ großes Stück einer Polymermembran mittels Sprühkleber auf einer ebenen Unterlage befestigt. Auf die Membran wird eine Maske mit einer $5 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Ausnehmung aufgesetzt. Die pastöse Elektrodenmasse wird mittels einer Walze aufgetragen. Die Maske wird entfernt und die Membran getrocknet. Die Dicke der aufgetragenen Schicht kann über die Stärke der Maske gesteuert werden. Wenn der Druck mit der Walze gleichmäßig ausgeübt wird und die Konsistenz der Elektrodenmasse richtig eingestellt ist können so gute Ergebnisse erzielt werden.

Zur Durchführung von Arbeitsschritt 6 kann die Elektrodenschicht bei erhöhter Temperatur ($130 - 160^\circ\text{C}$) auf die Membran aufgepresst werden. Zu hoher Drucks, zu hohe Temperatur oder auch zu lange Presszeit schädigen das Membranmaterial. Aus der Literatur sind unterschiedlichste MEA Herstellungsparameter für Pressdruck, Temperatur und Presszeit bekannt. Allerdings fast ausschließlich für die bekannten, perfluorierten Membranmaterialien (Nafion). Üblicherweise liegt Nafion Membranmaterial in seiner Na^+ -Form vor, das heißt alle freien Sulfonsäuregruppen sind mit Natrium Ionen besetzt. In dieser Form ist das Membranmaterial weniger druckempfindlich. Um Schäden an der Membran auf Grund zu hoher Presstemperatur zu vermeiden wird die Membran vor dem Pressvorgang befeuchtet.

Literaturangaben können erfahrungsgemäß nur als grobe Richtwerte dienen, da unterschiedlichste Arten von Pressen verwendet werden und die Aufheiz- und Abkühlvorgänge zumeist nicht dokumentiert sind. Aus diesem Grund war es erforderlich in einem ersten Schritt auf Basis der Literaturdaten eigene Pressversuche mit bekannten Materialien durchzuführen. Abbildung 24 zeigt die für die Versuche herangezogene Laborheizplattenpresse.



Abbildung 24: Laborheizplattenpresse Collin P200 in geöffnetem Zustand

Die Laborheizplattenpresse ist mit heiz- und kühlbarem Ober- und Unterstempel versehen. Die Aufheiz- und Abkühlrate sowie die Anfangs-, Halte- und Endtemperatur müssen manuell eingegeben werden. Ebenso müssen der Anfangs-, Halte- und Endpressdruck sowie die Presszeit manuell eingegeben werden. Nach Schließen der Apparatur und Startbefehl erfolgt automatischer Durchlauf des eingegebenen Pressvorgangs.

Es wurden 7 verschiedene Membranen mit der Decal-Methode zu Membranelektrodeneinheiten verpresst. Die ersten drei Membranen (M1-M3) bestanden aus Nafion117 bei denen einseitig Elektrodenmaterial aufgespresst wurde. Die Membranen M4-M6 bestanden ebenfalls aus Nafion 117 auf das beidseitig Elektrodenmaterial aufgespresst wurde. Im letzten Versuch wurde auf eine selbst hergestellte SPEEK Membran (S1) einseitig Elektrodenmaterial aufgespresst. Tabelle 14 fasst die Pressparameter zur Herstellung der MEAs zusammen.

Tabelle 14: Pressparameter zur Herstellung der MEAs

Nr.	Preßfläche [cm ²]	Fläche Elektrode [cm ²]	Decal	Temp. [°C]	Haltezeit [min]	Kraft [kN]	m _{Membran} [g]	m _{MEA} [g]	Δm [g]
M1	16	9	K6	145	3	50	0,5926	0,6077	0,0151
M2	16	9	K7	145	3	25	0,5625	0,5902	0,0277
M3	16	9	K8	145	1	25	0,5653	0,5755	0,0102
M4	16	9	K9+K10	110	1	25	0,5674	0,6082	0,0408
M5	64	25	G1+G2	110	1	100	2,3541	2,5181	0,164
M6	64	25	G3+G4	110	1	200	2,2988	2,4655	0,1667
S1	16	9	K11	110	1	25	0,0978	0,1325	0,0347

Die beiden Abbildungen 25 und 26 zeigen hergestellte MEAs. Zu erkennen ist, dass die gewünschte Schicht an Elektrodenmaterial auf die Membran übergehen, während die Überschüsse auf dem PTFE-Decal verbleiben.

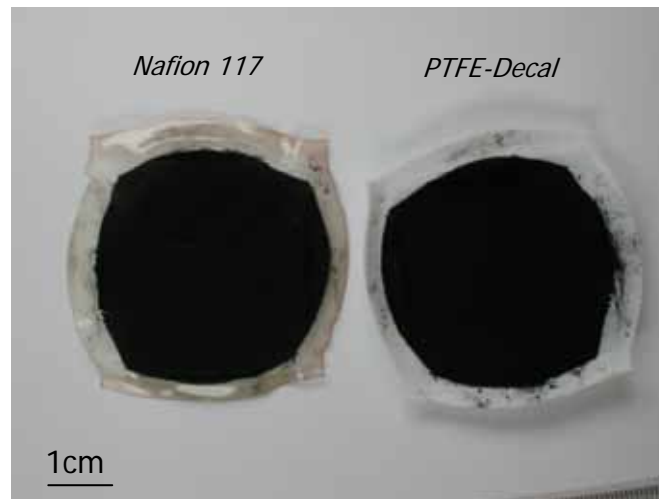


Abbildung 25: MEA Pressversuch "M1"- Nafion 117/PTFE-Decal

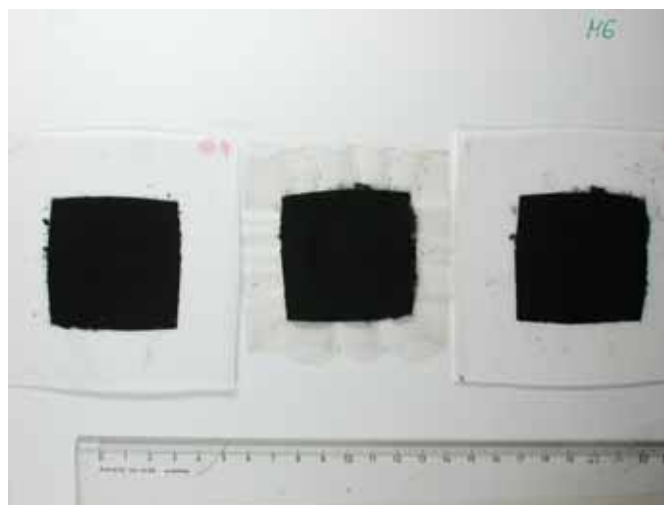


Abbildung 26: MEA Pressversuch "M6"- Nafion 117/PTFE-Decal (beidseitig)

Die aufgetragenen Schichten sind mechanisch stabil durch die Druck- und Temperatureinwirkung mit der Polymermembran verbunden. Da bei keinem Versuch freies Ionomer in der Elektrodenmasse eingebaut war, liegt oberflächlich teilweise ungebundener, freier Ruß vor. Dieser ließ sich durch Waschen der MEA leicht entfernen.

4.4.5 Versuche mit Linie 2 (Workpackage 5)

Mit dem im Rahmen von Workpackage 2 errichteten Versuchsfeld zur Herstellung von Bipolarplatten wurden auf einer Spritzgießmaschine vom Typ HM 600 der Fa. Battenfeld Versuche durchgeführt. Dazu wurde das Material BG 373 der Fa. Borealis, welches sich im Laufe der Materialuntersuchungen in Hinblick auf die erreichbare Leitfähigkeit als bestes Material herausstellte, herangezogen.

Abbildung 27 zeigt die beiden Werkzeughälften des Bipolarplattenwerkzeuges in der Spritzgießmaschine.



Abbildung 27: Werkzeug zur Herstellung von Bipolarplatten in der Spritzgießmaschine

In weiterer Folge wurden Bipolarplatten hergestellt, wobei der Prozess solange optimiert wurde, bis die Bipolarplatten nach optischen Gesichtspunkten von ausreichender Qualität waren.



Abbildung 28: Gespritzte Bipolarplatte aus leitfähigem Kunststoff mit Anguss

Im Rahmen der Untersuchungen wurden 100 Stück Bipolarplatten gespritzt. Die Messung der Gewichtskonstanz der Bipolarplatten zeigte, dass der Prozess eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufweist. Die erreichten Zykluszeiten bewegten sich um 15 s.

4.4.6 Bewertung der Linien (Workpackage 6)

Durch die systematische Sulfonierung von PEEK zu SPEEK ist es grundsätzlich gelungen den Bereich des Sulfonierungsgrades einzugrenzen, in welchem SPEEK eine brauchbare Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Unlöslichkeit in Wasser aufweist.

Die ursprüngliche Intention SPEEK zu erhalten, das spritzgießtechnisch verarbeitet werden kann hat sich zwar nicht erfüllt, jedoch konnten Membrane aus der Lösung gezogen werden und standen für Untersuchung zur Verfügung. Verbesserungen in Richtung Optimierung der Protonenleitfähigkeit bedeuten eine Herausforderung für weitere Untersuchungen und Projekte.

Die Herstellung von leitfähigem Compound kann grundsätzlich als erfolgreich bezeichnet werden. Ein Füllgrad von 70 Gew% Graphit ergibt die erforderliche Leitfähigkeit, wobei erwähnt werden kann, dass Fotec bereits Untersuchungen durchführt die über diesen Wert hinausgehen. gelungen. Verbesserung in Richtung eines höheren Compoundierungsgrades zur Steigerung der Leitfähigkeit bedingen allerdings verfeinerte Compoundierungsmethoden.

Die Herstellung von Bipolarplatten im Sinne einer Massenfertigung kann ebenfalls als Erfolg bezeichnet werden. Weitere Optimierungsarbeit in Richtung Verringerung der Kühlzeit sowie weitere Untersuchungen zur Vermeidung von Verzugseffekten sollten hier zu einer zusätzlichen Verbesserung beitragen können.

4.4.7 Abschlussuntersuchungen (Workpackage 7)

Im Rahmen von Abschlussuntersuchungen wurde eine funktionsfähige PEM-Brennstoffzelle zusammengebaut. Tabelle 15 listet die dafür eingesetzten Komponenten auf.

Tabelle 15: Komponenten für die hergestellte PEM-Brennstoffzelle

Komponente	Werkstoff	Lieferant	Herstellung
Membran	SPEEK	Echem	im Rahmen des Projektes
E/K-Material beidseitig	Ruß Vulcan mit Platin	Echem	zugekauft
2 Gas-Diffusions-Lagen	Kohlepapier	Echem	zugekauft
2 Bipolarplatten	PP 70 Gew% Graphit	Fotec	im Rahmen des Projektes

Abschlussuntersuchungen mit der nach Tabelle 15 aufgebauten PEM-Brennstoffzelle ergaben Stromdichten von rund 0,3 A/cm². Dieser Wert liegt unter dem Wert der mit anderen Komponenten erreichbar ist. Dem stehen allerdings bei entsprechender Stückzahl auch deutlich

geringere Herstellungskosten gegenüber. Darüber hinaus ist die erreichbare Stromdichte für viel Applikationen durchaus ausreichend, wie z.B. für Mobiltelefone.

Abbildung 29 zeigt die PEM-Brennstoffzelle mit den im Rahmen des Projektes hergestellten Bipolarplatten sowie der Membran aus SPEEK.

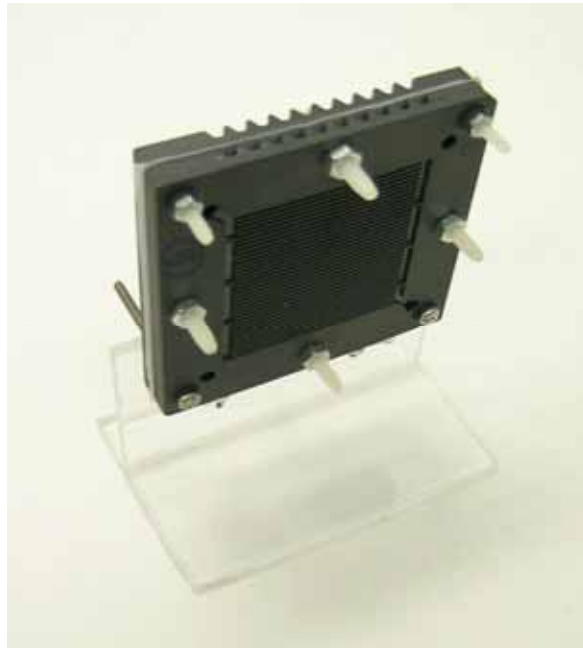


Abbildung 29: PEM-Brennstoffzelle mit Komponenten aus Eigenfertigung

4.5 Zusammenfassung der Projektergebnisse

Die zu Projektbeginn aufgeworfenen Fragestellungen, die zugleich Inhalt des Projektes waren, können nun wie folgt beantwortet werden:

- Ist es möglich Membranen für PEM-Brennstoffzellen in der geforderten Qualität spritzgießtechnisch herzustellen?

Im Rahmen des Projektes wurden die notwendigen prozesstechnischen Voraussetzungen geschaffen, Membranen herzustellen. Die Funktionsfähigkeit konnte erfolgreich nachgewiesen werden.

Die ursprüngliche Absicht Membranen für Brennstoffzellen mittels Spritzgießen herzustellen konnte allerdings nicht weiter verfolgt werden. Ein für Membranmaterial ausreichend sulfoniertes SPEEK verliert nämlich seine thermoplastischen Eigenschaften, wie die Versuche im Rahmen des Projektes ergeben haben, und ist vorläufig spritzgießtechnisch nicht verarbeitbar.

- Kann das E/K-Material mittels Spritzprägen auf die Membran aufgebracht werden?
Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass E/K-Material mittels Heißpressen auf Membranmaterial aufgebracht werden kann.
- Kann GDL-Material so adaptiert werden, dass es schäumfähig wird?
Die Anforderungen an GDL-Material bezüglich Leitfähigkeit und Offenporigkeit des Schaums ließen sich nur unter hohem technologischem Aufwand erfüllen. Dieser Aufwand ist angesichts der heute zum Einsatz gelangenden Lösung mit Kohlepapier bzw. Kohlenstoffgewebe nicht gerechtfertigt.
- Kann ein leitfähiges Compound (hochgefüllt) spritzgießtechnisch verarbeitet werden?
Im Rahmen des Projektes konnte ein Compound mit 70 Gew% Graphit erfolgreich zu Bipolarplatten verarbeitet werden. Die aus dem Graphitanteil resultierende Leitfähigkeit betrug 212 S/m.
- Lassen sich die Teilschritte zur Fertigung der PEM-Brennstoffzelle zusammenführen?
Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle ist es auch aus Kostengründen nicht sinnvoll, alle diese Komponenten spritzgießtechnisch herzustellen. Vor allem bei der Gas-Diffusions-Lage wird das konventionelle Kohlepapier mittelfristig keine Substitution erfahren.
- Lässt sich eine Massenproduktion von allen Komponenten bewerkstelligen?
Eine Massenfertigung von PEM-Brennstoffzellen erfordert folgende Teilschritte:
 - Ziehen von Membranmaterial als Band aus der Lösung
 - Beidseitiges und gezieltes Aufbringen von E/K-Material auf das Band
 - Ausschneiden der MEAs aus dem Band
 - Ausschneiden der GDL aus Bandmaterial (z.B. Kohlepapier)
 - Spritzgießen der Bipolarplatten
 - Assemblierung der Komponenten MEA, GDL und BipolarplatteDies zu realisieren bedarf der Zuhilfenahme von Handlingautomaten.

4.6 Darstellung in welcher Form Ergebnisse verwertet und weiterverwendet werden

Bereits während der Durchführung des gegenständlichen Projektes zeigte sich, dass durch die unterschiedlichen Eigenschaften der notwendigen Komponenten eine Massenfertigung nur unter Zuhilfenahme von Handlingautomaten realisierbar ist.

Vergleiche mit Fertigungsverfahren der Halbleiterindustrie zeigen, dass dort zwar mehrere Prozessschritte erforderlich sind, um die gewünschten Produkte zu fertigen, dass sich diese aber in eine Fertigungslinie zusammenfassen lassen. Der Ansatz dafür ist die Realisierung der gewünschten Funktionen in planeren Strukturen.

Überträgt man nun diesen Ansatz auf die Massenfertigung von PEM-Brennstoffzellen, so müssen Überlegungen angestellt werden, die zu einer kompletten Neugestaltung der Struktur der PEM-Brennstoffzelle und somit aller Komponenten führt.

Daraus resultiert zusätzlicher Forschungsbedarf, der als Folgeprojekt im Rahmen der dritten Ausschreibung von Fabrik der Zukunft unter dem Kurztitel ‚EasyCell‘ eingereicht und bewilligt wurde.

Die Ergebnisse aus dem gegenständlichen Projekt werden im Rahmen einer Publikation im Frühjahr 2005 dem interessierten Fachpublikum präsentiert.

5 Detailangaben zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“

5.1 Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie Fabrik der Zukunft

Ziel der Programmlinie ist es, zu richtungsweisenden Demonstrations- und Pilotprojekten im Bereich nachhaltiger Technologieentwicklung zu kommen.

Das gegenständliche Projekt leistet seinen Beitrag insofern, als dass erstens ein innovativer Produktionsprozess entwickelt wurde und zweitens, dass dieser Produktionsprozess für die Herstellung von zukunftsweisenden und umweltschonenden Produkten, nämlich von Komponenten für PEM-Brennstoffzellen, dienen kann.

Ökoeffizientes Wirtschaften würde durch das gegenständliche Projekt demnach durch folgende Punkte unterstützt:

1. Massenfertigung von Komponenten der PEM-Brennstoffzelle und damit verbunden ressourcenschonender Einsatz der für die Herstellung benötigten Materialien.
2. Einsatz von PEM-Brennstoffzellen in den verschiedensten Anwendungsbereichen und dadurch Verringerung der Schadstoffemissionen.
3. Brennstoffzellen können auf Basis nachwachsender Rohstoffe betrieben werden.

Diese Punkte stellen auch den Bezug des Projektes zu den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung dar.

So kann durch die Verringerung der Schadstoffemissionen, durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe (Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen) und durch den ressourcenschonenden Einsatz eingesetzter Materialien eine Erhöhung der Lebensqualität erreicht werden (Prinzip der Sicherung von Lebensqualität).

5.2 Einbeziehung der Zielgruppen

Für das gegenständliche Projekt können die folgenden Zielgruppen angegeben werden:

- Zielgruppe 1 = Produzenten von Komponenten für PEM-Brennstoffzellen
- Zielgruppe 2 = Hersteller von PEM-Brennstoffzellen
- Zielgruppe 3 = Hersteller von Konsumartikeln
- Zielgruppe 4 = Endverbraucher (Konsumenten)

Bedürfnisse von Zielgruppe 1 wurden im Projekt insofern berücksichtigt, als dass die Wahl des Massenfertigungsverfahrens auf das Spritzgießen gefallen ist. Das Spritzgießverfahren ist ein lange schon etabliertes Herstellverfahren. Potentielle Produzenten von Komponenten für PEM-Brennstoffzellen mittels Spritzgießen sind Kunststoffverarbeiter, die ihrerseits mit dem Spritzgießverfahren bestens vertraut sind.

Zielgruppe 2 kann nun auf Alternativen zu den bisher am Markt erhältlichen Produkten zurückgreifen und im günstigen Fall sogar an eine Eigenfertigung denken.

Die Interessen von Zielgruppe 3 liegen in der Möglichkeit PEM-Brennstoffzellen aufgrund des nun möglichen Preisvorteiles nun erstmals zur Anwendung zu bringen und ihre Produkte darauf hin adaptieren.

Die Bedürfnisse von Zielgruppe 4 werden insofern berücksichtigt, als dass PEM-Brennstoffzellen verglichen mit konventionellen Energieversorgungssystemen umweltschonender sind und dass sich durch den Einsatz derselben weitere Zusatznutzen bzw. Produktverbesserungen (z.B. kabellose Geräte) einstellen können.

5.3 Beschreibung der Potenziale

Der Markt für Brennstoffzellen wird zunehmend aufgebaut. So beginnen bereits namhafte Hersteller von Geräten zur Warmwasserbereitung/Heizung im nächsten Jahr mit Feldversuchen für einen Brennstoffzellenblock (Ersatz der Therme) für die Warmwassergewinnung in Kombination mit elektrischer Energie.

Weitere Anwendungsgebiete (dezentrale Energieversorgung von Messstationen, von Kühlanlagen etc.) werden ebenfalls diskutiert. Auch im Bereich der Automobilindustrie werden Brennstoffzellen als APU (auxiliary power unit) speziell für wasserstoffbetriebene Kfz eingesetzt werden.

Marktpotenzial und somit Umsetzungspotenzial können demnach als sehr groß bezeichnet werden.

6 Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen

Im Zuge des gegenständlichen Projekts hat das Projektteam Fertigungsstrategien untersucht die für den traditionellen Aufbau einer Brennstoffzelle richtungsweisend sein können. Die Herstellung von Bipolarplatten, die nach konventionellen Methoden einen erheblichen Anteil der Herstellkosten beanspruchen, konnten erfolgreich spritzgießtechnisch hergestellt werden. Die Erkenntnisse, die sich daraus ableiten lassen sind ein verfahrenstechnisches Konzept zur variothermen Prozessführung sowie Maschinen- und Prozesseinstellparameter. Weiters konnte die Entwicklung der variothermen Prozessführung und der Werkzeugtechnologie auch in Richtung Herstellung der Membran einer PEM-Brennstoffzelle bis zum Prototypstatus vorangetrieben werden. In diesem Zusammenhang wurden auch leitfähige Compounds entwickelt, die für Bipolarplatten eingesetzt werden können.

Die Herstellung von SPEEK als Membranmaterial konnte durch systematische Sulfonierung bewerkstelligt werden. Die Herstellungsprozedur mit allen relevanten Parametern bedeuten wesentliche Erkenntnisse für das Projektteam, wobei angemerkt werden muss, dass ausreichend sulfoniertes SPEEK nicht spritzgießbar ist.

Um einen signifikanten Schritt in Richtung Massenfertigung zu ermöglichen ist eine Änderung des Aufbaus der PEM-Brennstoffzelle unumgänglich.

Das Team, bestehend aus den Forschungsinstitutionen Fotec und ECHEM sowie dem industriellen Partner Battenfeld wird die erarbeiteten Ergebnisse in das Anschlussprojekt ‚EasyCell‘ (bewilligtes Projekt der 3. Ausschreibung Fabrik der Zukunft) einbringen. Im Rahmen dieses Anschlussprojektes tritt auch der industrielle Partner HTP High Tech Plastic AG in das Projektteam ein.

Die Projektergebnisse weisen für die folgenden Zielgruppen Relevanz auf:

- Spritzgießer (Hersteller von Bipolarplatten)
- Hersteller von PEM-Brennstoffzellen
- Hersteller von Konsumartikeln
- Endverbraucher (Konsumenten)

Spritzgießer können die Projektergebnisse nutzen, um Bipolarplatten zu fertigen. Brennstoffzellen-Lieferanten können diese Bipolarplatte in ihren Produkten einsetzen und Herstellern von Konsumartikeln, in welchen die Brennstoffzellen eingesetzt werden sollen, anbieten. Der Endverbraucher ist Nutznießer und sollte einen preislichen Vorteil durch die Verringerung der Herstellkosten von Bipolarplatten erhalten.

7 Ausblick/Empfehlungen

Die folgende Abbildung 30 zeigt den geplanten Ablauf, wie das gegenständliche Projekt zu einem Pilot- bzw. Demonstrationsvorhaben weiterentwickelt werden soll.

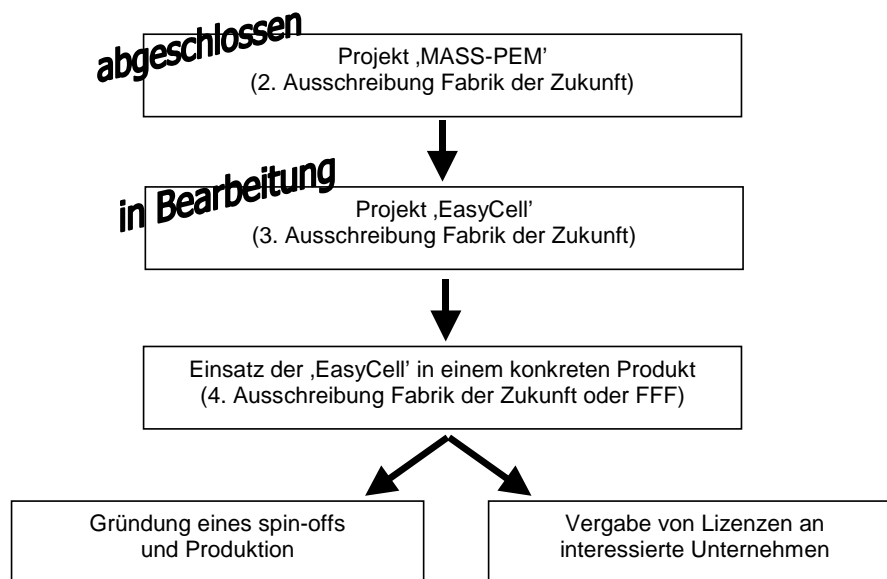


Abbildung 30: Entwicklung zu einem Demonstrationsvorhaben

Die folgenden Risiken bei der Realisierung bzw. Umsetzung in Richtung Demonstrationsprojekt lassen sich lokalisieren:

- Fertigung der ‚EasyCell‘ in der geforderten reproduzierbaren Qualität und unter den geforderten Kosten
- Auffinden eines geeigneten konkreten Produktes für den Ersteinsatz der ‚EasyCell‘
- Marktakzeptanz

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, „*Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications*“, *Journal of Membrane Science* 173 (2000) 17-34
- [2] S.P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau, „*Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells*“, *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 215-225
- [3] Jae-Hyuk Chang, Jong Hyeok Park, Gu-Gon Park, Chang-Soo Kim, O. Ok Park, „*Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials*“, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 18-25
- [4] C.A. Linkous, H.R. Anderson, R.W. Kopitzke, G.L. Nelson, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 7, pp. 525-529, 1998
- [5] Michael J. Kelly, Bernhard Egger, et al. „*Conductivity of PEMs by Impedance Spectroscopy with Microelectrodes*“, Impedance spectroscopy for characterisation of materials and structures 24-28 September 2003 Warszawa
- [6] Michael J. Kelly, Bernhard Egger, et al., „*Conductivity of PEMs by impedance spectroscopy with microelectrodes*“, Extended Abstracts IMSPEMAS 24-28 September 2003 Warszawa
- [7] Menges, Mohren, „*Spritzgieß-Werkzeuge – Anleitungen zum bau von Spritzgieß-Werkzeugen*“, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien 1991
- [8] Domininghaus, „*Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*“, 5. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1998

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

Abbildung 2: Versuchsstand zur Evaluierung der variothermen Prozessführung

Abbildung 3: Schließseitige Werkzeughälfte des Testwerkzeuges

Abbildung 4: Erprobung des Testwerkzeuges

Abbildung 5: Membranen aus dem Testwerkzeug

Abbildung 6: Werkzeug und Formteil zur Charakterisierung der leitfähigen Compounds

Abbildung 7: Messung der Leitfähigkeit

Abbildung 8: Design der Bipolarplatte

Abbildung 9: Spritzgießwerkzeug für die Herstellung von Bipolarplatten

Abbildung 10: Bipolarplatte mit Angußstange

- Abbildung 11: Spritzgießmaschine HM 600 der Fa. Battenfeld*
Abbildung 12: Messmethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Bipolarplatten
Abbildung 13: Kontaktierung des Prüfkörpers
Abbildung 14: Anordnung der 15 Messpunkte für den Spannungsabfall
Abbildung 15: Messanordnung zur Strom/Spannungsmessung
Abbildung 16: Entstehung einer SPEEK Membran aus PEEK
Abbildung 17: Auswertung für Nafion 117
Abbildung 18: Auswertung für Probe V1P4
Abbildung 19: Auswertung für Probe V2f
Abbildung 20: Auswertung für Probe V2g
Abbildung 21: Auswertung des Membranwiderstandes bei 100 kHz
Abbildung 22: Probekörper zur Ermittlung des Schmelzindexes von SPEEK
Abbildung 23: PTFE-blank mit beschichteter Fläche
Abbildung 24: Laborheizplattenpresse Collin P200 in geöffnetem Zustand
Abbildung 25: MEA Pressversuch "M1"- Nafion 117/PTFE-Decal
Abbildung 26: MEA Pressversuch "M6"- Nafion 117/PTFE-Decal (beidseitig)
Abbildung 27: Werkzeug zur Herstellung von Bipolarplatten in der Spritzgießmaschine
Abbildung 28: Gespritzte Bipolarplatte aus leitfähigem Kunststoff mit Anguss
Abbildung 29: PEM-Brennstoffzelle mit Komponenten aus Eigenfertigung
Abbildung 30: Entwicklung zu einem Demonstrationsvorhaben

8.3 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Werkstoffe und Fertigungsverfahren der wichtigsten PEM-BZ Komponenten*
Tabelle 2: Compounds für die Herstellung von Bipolarplatten
Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit der getesteten Compounds
Tabelle 4: Parameter zur Sulfonierung von PEEK und zu den Löslichkeitsversuchen von SPEEK
Tabelle 5 Ergebnisse der Elementaranalyse von SPEEK
Tabelle 6: Theoretischer Schwefel-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt von SPEEK bei verschiedenen Sulfonierungsgraden
Tabelle 7: Titrationsergebnisse
Tabelle 8: Parameter zur Herstellung von Membranen aus S-PEEK.
Tabelle 9: Ergebnisse der Dickenmessung der Membranen
Tabelle 10: Messwerte zur Untersuchung der Wasseraufnahme der Membranen
Tabelle 11: Auswertung der Untersuchung der Wasseraufnahme der Membranen
Tabelle 12: Ergebnisse der Messung der Leitfähigkeit
Tabelle 13: Verhältnis r_0 /Membrandicke bei den Messungen
Tabelle 14: Pressparameter zur Herstellung der MEAs
Tabelle 15: Komponenten für die hergestellte PEM-Brennstoffzelle