

ABSCHLUSSBERICHT

„TINTENENTWICKLUNG FÜR DIE BRENN- STOFFZELLEN-KATALYSATOR-BESCHICH- TUNG“ (TIKABE) – EIN HYFAB-PROJEKT

Förderkennzeichen: 03B11028A

Laufzeit: 01.07.2022 – 30.06.2025

TIKABE – EIN HYFAB-PROJEKT

Dr. Zohreh Kiaee, Richard Lohmann, Neethu Philip Thombra, Linda Ney, Dr. Roman Keding, Ulf Groos

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg

E-Mail: zohreh.kiaee@ise.fraunhofer.de

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Datum: 19.11.2025

Projektpartner: IFA Technology GmbH, Coatema Coating Machinery GmbH

Assoziierte Projektpartner: EKRA Screen Printing Technologies, Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	4
1.1	Ziele des Vorhabens und Stand der Wissenschaft und Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung	4
1.2	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.3	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
2	AP0 Konzeption.....	6
2.1	AP0.1 Testumgebung und Analytik	6
2.2	AP0.2 Identifikation von Prozessparametern	6
3	AP1 Tintenentwicklung	7
3.1	AP1.1 Mischsysteme	7
3.2	AP1.2 Qualitätssicherung	8
3.3	AP1.3 Siebdruck.....	9
3.4	AP1.4 Schlitzdüse.....	13
3.5	AP1.5 Flexodruck und Gravurdruck	14
3.6	AP1.6 Inkjet	14
3.7	AP1.7 Großskalige Tintenentwicklung.....	15
3.8	AP1.8 Vortest Skalierbarkeit.....	16
4	AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen	18
4.1	AP2.1 Qualitätssicherung Katalysatorschicht	18
4.2	AP2.2 Prozessentwicklung Schlitzdüse	20
4.3	AP2.3 Prozessentwicklung Siebdruck	22
4.4	AP2.4 Prozessentwicklung Flexodruck und Gravurdruck.....	22
4.5	AP2.5 Prozessentwicklung Inkjet	25
4.6	AP2.6 Prozessentwicklung Trocknung	27
4.7	AP2.7 und AP2.8 Validierung der Tinten und Trocknungsprozesse im Technikumsmaßstab	29
5	AP3 Charakterisierung.....	31
5.1	AP3.1 Transfer & AP3.2 Herstellung MEA.....	31
5.2	AP3.3 In-Situ Test.....	32
6	Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen	34
7	Erfolge oder geplante Veröffentlichungen	36

1 Kurzdarstellung

1.1 Ziele des Vorhabens und Stand der Wissenschaft und Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung

Die Projektreihe HYFAB des Fraunhofer ISE (zusammen mit ZSW) soll für die Unternehmen der Automobil- und Zulieferindustrie die Know-how-Basis schaffen, um Technologien zur Brennstoffzellenfertigung und -qualifizierung erforschen und erproben zu können. Dabei liegt der Schwerpunkt des Fraunhofer ISE auf den Produktionsaspekten hinsichtlich der Membranelektroden Einheit, während sich das ZSW auf den Stapelprozess konzentriert. Im Projekt TiKaBe werden für verschiedene ausgewählte Beschichtungsprozesse Katalysator tinten entwickelt, die hinsichtlich Rheologie, Trocknungsverhalten und Lagerbeständigkeit für den jeweiligen Prozess optimiert sind.

Dabei wird das Fraunhofer ISE geeignete Katalysator tinten entwickeln und in eigenen Laboranlagen testen. Darüber hinaus werden den Industriepartnern Tinten zur Verfügung gestellt, die diese in ihren Anlagen hinsichtlich der Eignung für industrielle Prozesse untersuchen.

Folgende, konkrete Projektziele gemäß der SMART-Kriterien hat sich das Fraunhofer ISE in TiKaBe gesetzt:

Ziel	Stand der Wissenschaft und Technik	Maßnahmen	Zeitpunkt
Entwicklung applikationsspezifischer Tintenrezepturen	Keine Korrelation von Tinteneigenschaft und Applikationstechnik bekannt oder zugänglich	Aufbau eines generischen Verständnisses applikationsspezifischer Tinteneigenschaften (Viskosität, Benetzungseigenschaften, ...)	2022 ff
Generisches Verständnis von Benetzungsverhalten auf Transferfolien	Keine Korrelation von Tinteneigenschaften zu Benetzbarkeit auf verschiedenen Transferfolien vorhanden	Lösemittelanpassung für verschiedenen marktübliche Transferfolien	2022 ff
Generisches Verständnis von Benetzungsverhalten auf Membranen	Membrandirektdruck nicht industriell etabliert, daher wenig bis kein Know-how	Untersuchung des Benetzungsverhaltens und des Schwellungsverhaltens verschiedener Tinten auf verschiedenen Membranen	2023 ff
Entwicklung lagerbeständiger Tinten	Es existieren keine Lagerbeständigen Tinten und es gibt kein generisches Know-how zum Alterungsverhalten von Tinten unter Lagerung	Variationen der Tintenzusammensetzung unter Beobachtung von Sedimentationsverhalten, DLS, und in-situ Zelleistung	2023 ff
Entwicklung von trocknungsoptimierten Tinten	Generische Zusammenhänge sind bekannt (Siedepunkt Lösemittel, Anteil Lösemittel), aber es existieren keine Applikationsspezifischen Angaben	Optimierung der Lösemittelart und des Lösemittelanteils hinsichtlich Trocknungsgeschwindigkeit für verschiedene Applikationswerkzeuge	2023 ff

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt gliedert sich in vier Arbeitspakete, welche im Folgenden inhaltlich zusammengefasst sind:

AP0: Konzeption

- Entwicklung der Laborprozesstechnologien, Laboranalytik und Testumgebungen
- Identifikation der Key Performance Indicators für Katalysatortinten, Material- und Komponentenauswahl für die Katalysatortinten und Brennstoffzellen-CCMs

AP1: Tintenentwicklung

- Evaluierung von verschiedenen Mischsystemen
- Qualitätssicherung und Analytik für die entscheidenden Qualitätsparameter der Katalysatortinten wie Viskosität, Oberflächenspannung, Suspensionsstabilität an Luft und bei Lagerung für die unterschiedlichen Katalysatortinten
- Entwicklung von Katalysatortinten für Siebdruck, Schlitzdüse, Flexodruck, Gravurdruck und Inkjet

AP2: Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

- Qualitätssicherung und Analytik für die entscheidenden Qualitätsparameter der Katalysatorschicht wie Höhe, Platinbeladung, Homogenität, Porosität
- Evaluierung von Katalysatortinten in Beschichtungsprozessen für Siebdruck, Schlitzdüse, Flexodruck, Gravurdruck und Inkjet
- Evaluierung von Katalysatortinten in Trocknungsprozessen

AP3: Charakterisierung

- MEA-Herstellung: Decal-Transfer, Zuschnitt, Laminieren, GDL-Applikation
- In-Situ Charakterisierung von MEAs in Laboreinzellen

Das Fraunhofer ISE war hierbei AP-Verantwortlicher für alle Arbeitspakete und deren Unterpunkte, bis auf AP1.7 „Tintenentwicklung: Großskalige Tintenentwicklung“ (AP-Verantwortlich: IFA), sowie AP1.8 „Tintenentwicklung: Vortest Skalierbarkeit“ und AP2.7 „Beschichtungsprozesse: Validierung der Tinten im Technikumsmaßstab“ (AP-Verantwortlich: Coatema).

1.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern fand größtenteils im Rahmen von Informationsaustausch mittels E-Mail und Telefonaten, regelmäßigen und nach Bedarf geplanten Online-Meetings, sowie Präsenzmeetings statt.

Mit dem Projektpartner Coatema wurden außerdem im Rahmen der Arbeitspakete AP1.8 und AP2.7 gemeinsame Beschichtungsversuche im Technikum von Coatema durchgeführt. Hierzu wurden vonseiten des ISE die Tinten bereitgestellt, sowie durch ISE-Mitarbeitende vor Ort die Versuchsleitung, Dokumentation und spätere Auswertung übernommen, während von Coatema die Maschinen, sowie Mitarbeitende für deren Bedienung bereitgestellt wurden. Der letzte Beschichtungsversuch wurde von Coatema selbstständig durchgeführt.

Für den Projektpartner IFA wurden am Fraunhofer ISE mehrere Experimente zur Auswahl der richtigen Materialien für die von IFA entwickelte Mischanlage (AP1.7) durchgeführt. Hierfür wurden von IFA Teststücke solcher Materialien zur Verfügung gestellt und diese am ISE auf chemische Beständigkeit gegen die Katalysatortinten, sowie auf Eigenschaften wie Fließverhalten der Tinten auf deren Oberfläche oder Reinigungsaufwand untersucht.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse für jedes Arbeitspaket zusammengefasst.

2 AP0 Konzeption

2.1 AP0.1 Testumgebung und Analytik

Für eine Pilot-Mischanlage wurde ein umfassendes Leistungsverzeichnis erstellt, in dem die Spezifikationen für das Tankvolumen, die Misch- und Dispergiereinheiten, die Pastenanalyse, die Befüllung und die Entnahmeprozesse aufgeführt sind. Weiterhin wurde ein Anlagenkonzept für die Prozessentwicklung erarbeitet, welches sich an der ATEX-Richtlinie orientiert und Aspekte wie das Einfüllen von Rohstoffen, das Mischen und die Pastenentnahme umfasst. Es wurden Reinigungskonzepte erarbeitet und umgesetzt, die den flexiblen Austausch von kontaminierten Bauteilen und den Einsatz geeigneter Reinigungsmittel beinhalten. Viele der einzelnen Module und deren Integration in der Anlage wurden in enger Kooperation zwischen Fraunhofer ISE und dem Projektpartner IFA detailliert ausgearbeitet. Dazu gehörten u.A. mehrere Materialtests, bei welchen von IFA bereitgestellte Proben am Fraunhofer ISE auf chemische und mechanische Beständigkeit, sowie „Reinigbarkeit“ untersucht wurden, um einen optimierten und langlebigen Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Schließlich wurde der Auftrag für die Pilot-Mischanlage vom Fraunhofer ISE erfolgreich an IFA vergeben.

2.2 AP0.2 Identifikation von Prozessparametern

Im Projektzeitraum wurden verschiedene Methoden zur Dispergierung von Tinten untersucht, um die optimalen Parameter für die Herstellung von Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen zu ermitteln. Es wurde eine umfassende Literaturrecherche zu unterschiedlichen Mischmethoden durchgeführt. Die für den Mischprozess verwendeten Parameter haben einen Einfluss darauf, wie sich die Tintenkomponenten und Pt/C-Agglomerate in der Katalysatorschicht (CL) verteilen. Wenn das Ionomer ungleichmäßig verteilt ist, kann dies zu Spannungen auf der Membran und zur Bildung von Rissen in der CL führen, wodurch möglicherweise die Lebensdauer und Leistungsdichte der PEMFC verringert werden. In Abb. 2.1 ist eine Übersicht zu unterschiedlichen Dispergiermethoden dargestellt.

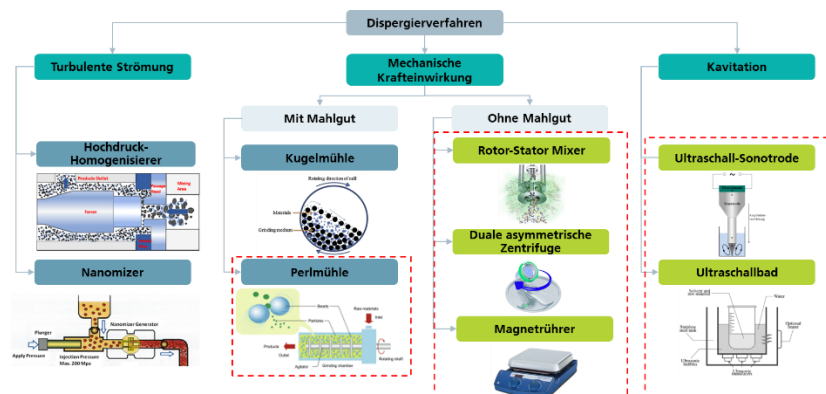


Abb. 2.1
Übersicht zu verschiedenen Mischmethoden von Suspensionen. In rot markiert sind die am Fraunhofer ISE vorhandenen.

Darüber hinaus ist die Untersuchung der Dispergierung für Inkjet-Tinten von entscheidender Bedeutung, um sicherzustellen, dass die Partikelgrößenverteilung den Anforderungen entspricht und dass ein Verstopfen der Druckkopfdüsen vermieden wird. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, die Partikelgröße in der Tinte auf weniger als 5 µm (10 % des Düsendurchmessers) zu minimieren. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Katalysator-tinten mit einem Feststoffgehalt von 3 Gewichtsprozent (Gew.-%) verschiedenen Dispergiervverfahren unterzogen und anschließend ihre Partikelgrößenverteilung analysiert.

Die Entwicklung von Tinten in AP1 ist in der Realität sehr eng verknüpft mit dem Einsatz der jeweiligen Beschichtungstechnologien, an welche diese Tinten angepasst sind. Daher liegt der Fokus von AP1 auf der Charakterisierung der Tinten und AP2 auf der Charakterisierung der resultierenden Mikrostruktur der Katalysatorschichten in Zusammenhang mit den Prozessparametern der Beschichtung.

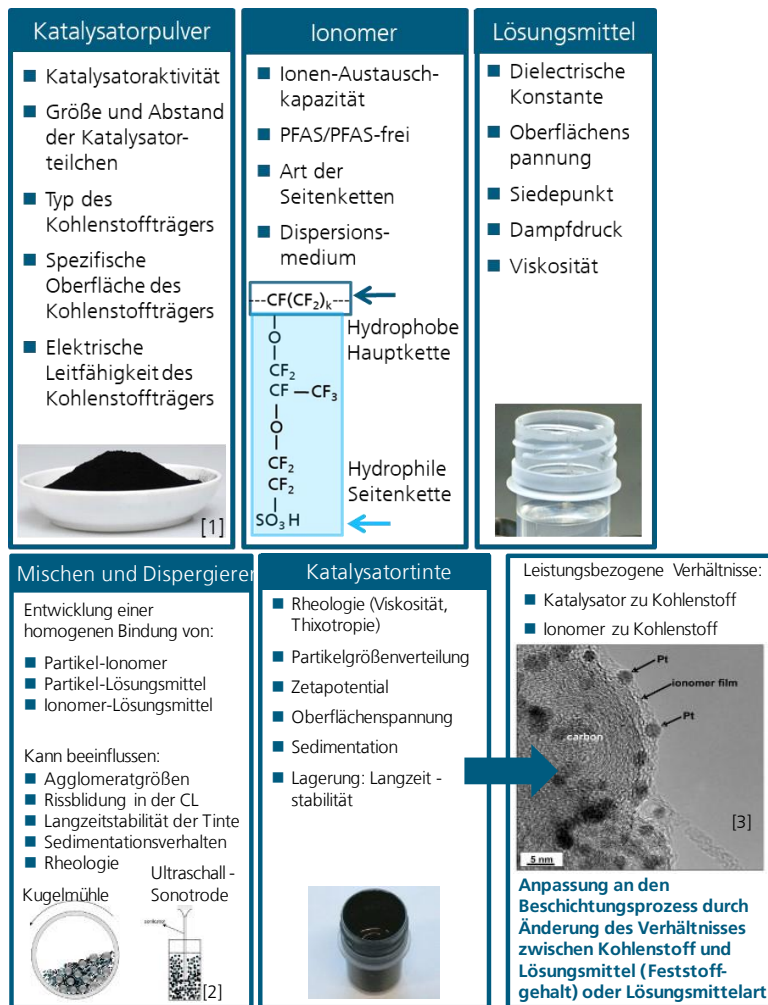


Abb. 3.1: Übersicht zu den Bestandteilen einer Katalysator-tinte sowie deren wichtigster Eigenschaften, Einfluss der Mischmethode und die resultierende Mikrostruktur.

[1] <https://www.fuelcellstore.com/2016/01/20/platinum-carbon/>
 [2] Du et al. International Journal of Hydrogen Energy 2020, 45 (53), 29432-29441

3.1 AP1.1 Mischsysteme

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurden im Projektzeitraum sowohl eine umfassende Literaturrecherche zu verschiedenen Dispergiermethoden, sowie mehrere eigene Dispergierstudien durchgeführt. Die hierfür verwendeten Geräte waren bereits in der schematischen Übersicht in Abb. 2.1 mit einem roten Kasten hervorgehoben und sind in Abb. 3.2 als Fotos aus dem HyFab-Labor des ISE gezeigt. Da die Dispergierstudie mit Tintenrezepten für den Siebdruckprozess durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse nachfolgend in AP1.3 zusammengefasst.

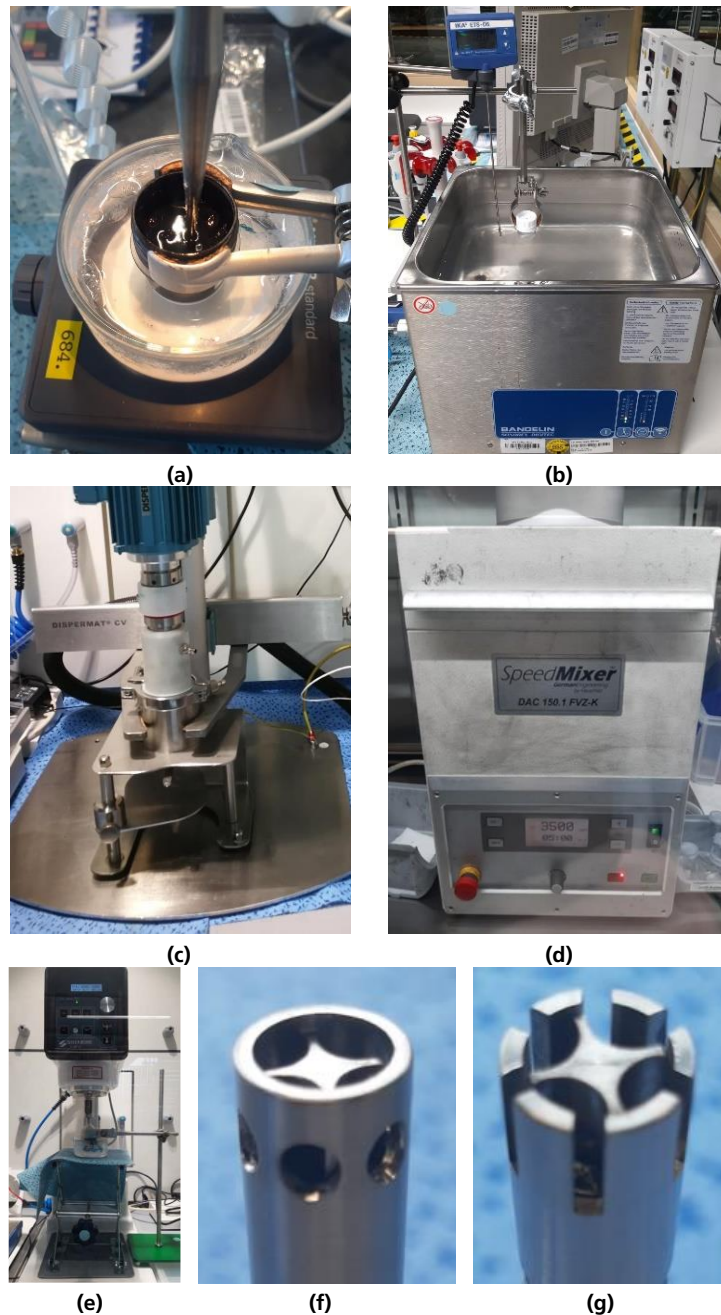


Abb. 3.2
(a) Ultraschall-Sonotrode,
(b) Ultraschall-Bad,
(c) Kugelmühle,
(d) Speedmixer.
(e) Rotor-Stator-Mischer mit
zwei verschiedenen Misch-Statorn:
Löcher (f) und Schlitze (g)

3.2 AP1.2 Qualitätssicherung

In diesem Arbeitspaket werden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewendet, um die rheologischen Eigenschaften der Tinten, sowie die Qualität der Dispergierprozesse quantifizieren zu können. Die Rheologiemessungen wurden mit einem Rotationsrheometer durchgeführt, während zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen zwei Geräte mit unterschiedlichen Messprinzipien, dynamische Lichtstreuung und Laserbeugung, zum Einsatz kamen. Abb. 3.3 zeigt eine Übersicht der in diesem Projekt verwendeten Messgeräte für die Charakterisierung von Tinteneigenschaften, sowie beispielhafte Messresultate.

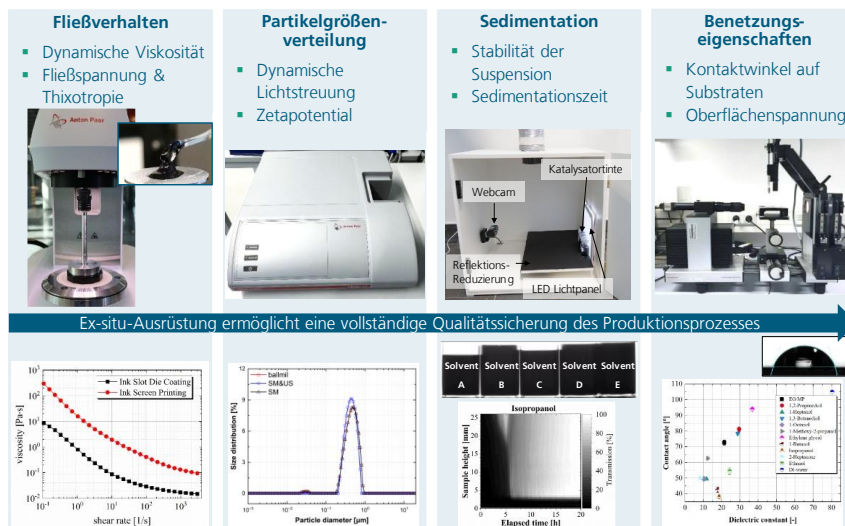


Abb. 3.3:
Übersicht
der ein-
gesetz-
ten Mess-
geräte
zur Tin-
tenanaly-
tik

AP1 Tintenentwicklung

3.3 AP1.3 Siebdruck

Die erste Dispergiestudie im Rahmen des TiKaBe-Projektes wurde für Tinten passend zum am Fraunhofer ISE etablierten Basisprozess (Flachbetsiebdruck) durchgeführt, ist jedoch ebenso relevant für Flexo- und Gravurdruck. Es wurden hierzu besonders die Dispergierung mit einer Dualen asymmetrischen Zentrifuge (im weiteren Verlauf des Berichts „Speedmixing“ (SM) genannt) und Rotor-Stator-Mischen untersucht, mit dem Ziel, die optimale Methode und die optimalen Parameter für die Herstellung von Siebdruck-Katalysator-tinten mit möglichst wenig Agglomeraten zu ermitteln. Um die Mischmethode für Katalysator-tinten zu entwickeln und zu optimieren, wurden zwei Schwerpunkte gewählt: **Dispergiervariation** und **Dosierungsvariation des Pulvers**. Es wurde ein umfassender Experimentplan zur Untersuchung dieser Variationen ausgearbeitet und umgesetzt.

Variation der Dispergiervverfahren

Ausgehend von der vorhergegangenen Literatur-Recherche wurde für die hochviskosen Siebdruck-Pasten ein Rotor-Stator-Mischer als eine Dispergiermethode gewählt. Abb. 3.2 (e) zeigt unseren Aufbau, der zwei verschiedene Statoren umfasst: einen Stator mit runden (f) und mit quadratischen (g) Öffnungen. Es wurden Partikelgrößenmessungen durchgeführt, um die Partikelgrößenverteilung in den Pasten zu analysieren, die mit einem Rotor-Stator-Mischer mit Löchern und Schlitz (quadratische Statoren) dispergiert wurden.

Die Ergebnisse (Abb. 3.4) zeigen, dass die Partikelgröße der mit dem Loch-Stator gemischten Tinte im Vergleich zum Schlitz-Stator tendenziell kleiner ist. Außerdem wies die Größenverteilung der mit dem Loch-Stator gemischten Tinte höhere Maxima bei kleineren Partikelgrößen auf. Um die Tinten weiter zu analysieren, wurde ein Anton-Paar-Rheometer verwendet. Abb. 3.5 zeigt die Viskositätskurven der Tinten, die mit einem Rotor-Stator-Mischer mit Löchern (schwarze Symbole) und Schlitz (rote Symbole) gemischt wurden. Bemerkenswert ist, dass die Viskosität der mit dem Schlitz-Stator gemischten Tinte etwas höher war, was darauf schließen lässt, dass die Agglomerate kleiner und gleichmäßiger verteilt waren. Folglich waren weniger Lösungsmittel frei verfügbar, was zu einer höheren Viskosität führte.

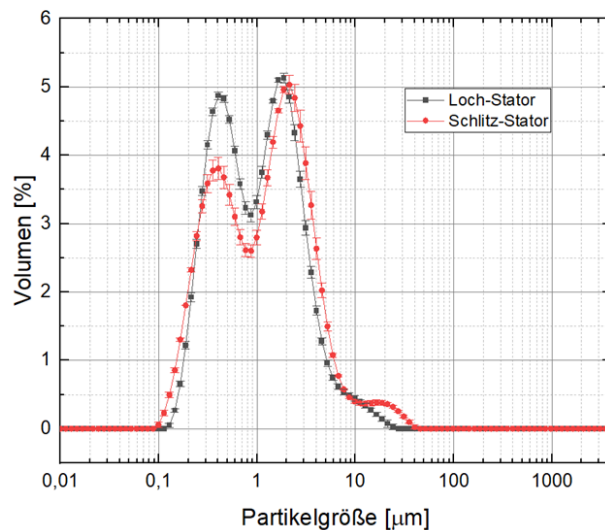


Abb. 3.4
Partikelgrößenverteilung in den mit Rotor-Stator-Mischern dispergierten Pasten unter Verwendung von Loch- (schwarze Symbole) und Schlitz- (quadratische Symbole) Statoren (rote Symbole).

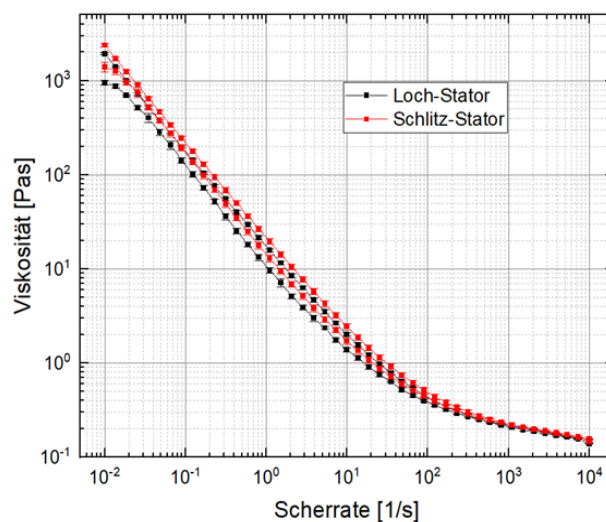


Abb. 3.5
Viskositätskurven von Tinten/Pasten, die mit einem Rotor-Stator-Mischer mit Löchern (schwarze Symbole) und Schlitzen (rote Symbole) gemischt wurden.

Zur Entfernung der während der Rotor-Stator-Mischung eingebrachten Luftblasen, sowie zur weiteren Dispergierung der Paste, wurde die Tinte anschließend einem Speedmix-Schritt unterzogen, das visuelle Ergebnis ist in Abb. 3.6 gezeigt. Nach der einminütigen Durchmischung wurden eine Partikelgrößenanalyse und eine Viskositätsmessung der Tinte durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass das einminütige Speedmixen erfolgreich Agglomerate mit einer Größe von mehr als 10 μm auflöste (siehe Abb. 3.7) und die Viskosität der Tinte leicht erhöhte (siehe Abb. 3.8). Diese Ergebnisse unterstreichen die Wirksamkeit des Speedmixers bei der Herstellung von Katalysatortinten.



Abb. 3.6 Tinte vor und nach dem Speed-mixing

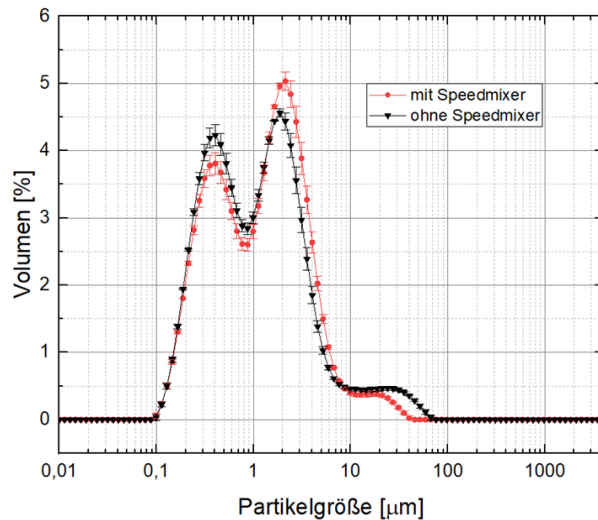


Abb. 3.7
Partikelgrößenverteilung in den mit dem Rotor-Stator-Mischer mit Schlitten dispergierten Pasten (schwarze Symbole). Weiteres Mischen mit einem Schnellmischer (rote Symbole).

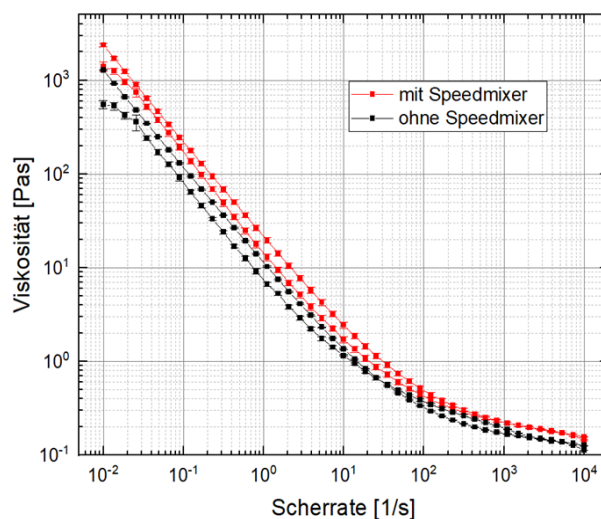


Abb. 3.8
Viskositätskurven von Tinten/Pasten, die mit einem Rotor-Stator-Mischer unter Verwendung von Schlitten (schwarze Symbole) und nach weiterem Mischen mit einem Schnellmischer (rote Symbole) gemischt wurden.

Variation der Dosierung von Pt/C-Pulver

Die Dosierung des Pt/C-Pulvers und die Benetzungsphase des Pulvers sind entscheidende Faktoren, die die Bildung von Agglomeraten beeinflussen können und bisher in der Literatur kaum erwähnt werden. Es wurde die Menge des Pt/C-Pulvers, welcher der Ionomer/Lösungsmittel-Lösung pro Minute zugesetzt wird, variiert, um den Einfluss der Dosierung auf die Gleichmäßigkeit der endgültigen Paste zu untersuchen. Während der Zugabe des Pulvers wird die Tinte magnetisch gerührt, um eine bessere Verteilung der Nanopartikel in der Ionomer/Lösungsmittel-Dispersion zu erreichen. Dieses Vorgehen kann entweder manuell mittels eines Messlöffels durchgeführt werden oder (meist für größere Tintenvolumina) durch eine automatisierte Dosiereinheit (siehe Abb. 3.9)



(a)



(b)

Abb. 3.9 Pulverdosierung mittels Pinch-Löffel (a) und automatischer Dosierung (b)

In dieser Studie wurden Pasten mit Zugabe von Pt/C-Pulver in drei verschiedenen Dosieraten hergestellt. Es konnte hierbei ein klarer Trend zu kleineren Partikelgrößen mit abnehmender Dosierate (Volumen des pro Dosierschritt zugeführten Materials) beobachtet werden – besonders signifikant zeigt sich dieser Einfluss bei Partikelgrößen über 10 μm . Es wurde ebenfalls festgestellt, dass die Dosierate die Viskosität der Paste beeinflusst (Abb. 3.11).

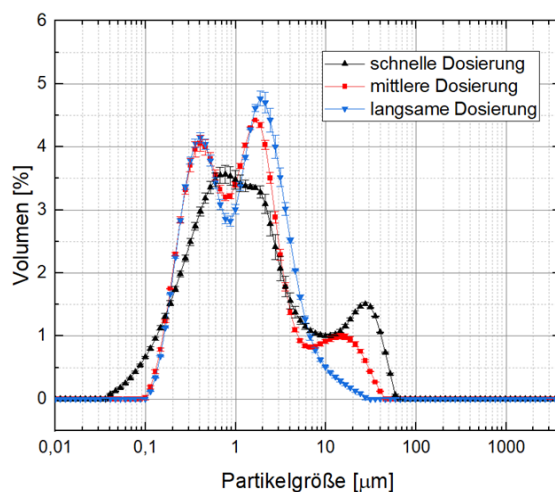


Abb. 3.10 Partikelgrößenverteilung in den Pasten, die mit verschiedenen Dosieraten hergestellt wurden. „Schnell“ bedeutet ein großes Pulver-Volumen pro Dosierschritt, „langsam“ ein kleines Volumen. Die Anzahl von Dosierschritten pro Minute bleibt unverändert.

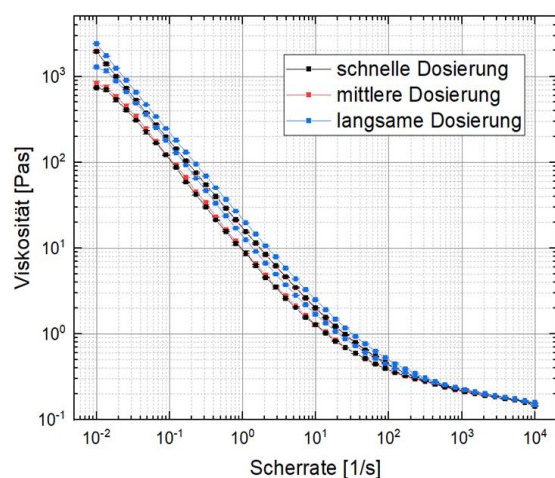


Abb. 3.11 Viskositätskurven der Pasten, die mit einem schneller mittlerer und langsamer Pulverzugabe dosiert wurden.

Die Oberfläche der mit diesen Tinten gedruckten Katalysatorschichten ist in Abschnitt 4.1 dargestellt und wurde mittels optischer Analyse auf Agglomerate untersucht. Weitere Ergebnisse folgen in den jeweiligen Arbeitspaketen.

3.4 AP1.4 Schlitzdüse

Für die Entwicklung von Slot-Die-Tinten wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um geeignete Lösungsmittelsysteme für diese Beschichtungstechnologie zu identifizieren. Darüber hinaus wurde eine Dispergierstudie durchgeführt, um den optimalen Dispergierprozess zu finden, der zu einer minimalen Anzahl und Größe von Agglomeraten führt:

Hierfür wurden zwei bereits vom Siebdruck und Inkjet bewährte Dispergierverfahren ausgewählt: der Speedmixer und die Ultraschall-Sonotrode. Da die rheologischen Eigenschaften von Schlitzdüsen-Tinten je nach Feststoffanteil, bzw. „Carbon-to-Solvent-Ratio“ (C/S) stark schwanken können, wurde im Projektzeitraum eine umfassende Studie durchgeführt, welche die Effektivität der beiden Dispergierverfahren in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses der Tinten untersucht.

Hierzu wurden Tinten mit sechs verschiedenen C/S-Verhältnissen jeweils drei unterschiedlichen Dispergier-Protokollen unterzogen: 30 min. Speedmixen, sowie 30 und 60 min. Dispergierung im Ultraschallbad, beide gefolgt von 5 min Speedmixen zur Entfernung der Luftblasen. Die Ergebnisse dieser Studie, quantifiziert durch Rheologiemessungen, sind in Abb. 3.12 dargestellt.

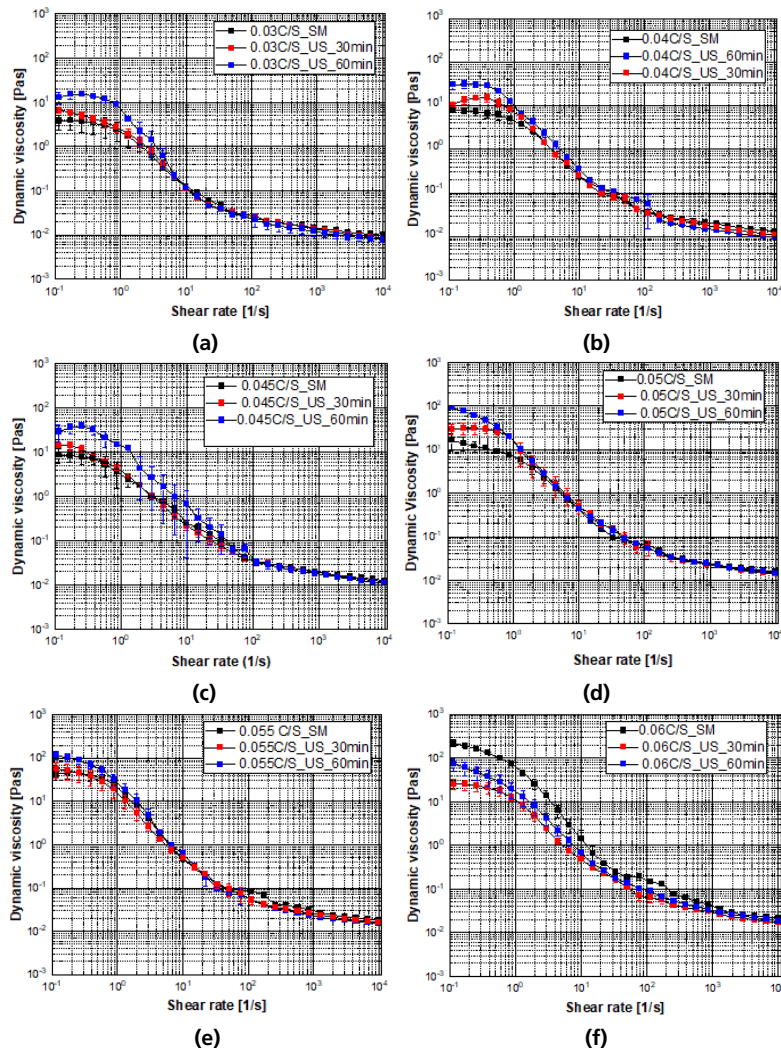


Abb. 3.12 Viskositätskurven der sechs unterschiedlichen Tinten, jeweils mit Variation der Dispergier-Protokolle;
(a) $C/S=0.03$,
(b) $C/S=0.04$,
(c) $C/S=0.045$,
(d) $C/S=0.05$,
(e) $C/S=0.055$,
(f) $C/S=0.06$

Generell kann davon ausgegangen werden, dass eine höhere Viskosität ein Anzeichen für eine bessere Dispergierqualität (also ein Trend zu kleineren Partikelgrößen) ist, da in einem System mit mehr und dafür kleineren Partikeln weniger freies Lösemittel vorhanden ist als in einem System mit weniger und dafür größeren Partikeln, wodurch der Fließwiderstand erhöht wird. Mit diesem Hintergrund zeigen die Ergebnisse der Dispergiestudie, dass bei Tinten mit geringen C/S-Verhältnissen (also geringen Viskositäten) die Ultraschalldispergierung effektiver bei der Zerkleinerung von Agglomeraten zu sein scheint als der Speedmixer. Wie man jedoch in Abb. 3.12 e) und f) sehen kann, kehrt sich dieser Trend bei höheren C/S-Verhältnissen um, sodass für solche Tinten eine Dispergierung mit dem Speedmixer zur effektiveren Methode wird. Es ist also festzuhalten, dass der Feststoffanteil, bzw. die Viskosität der Tinten bestimmt, welches Dispergierverfahren zum Einsatz kommen sollte.

3.5 AP1.5 Flexodruck und Gravurdruck

Da sowohl Flexodruck als auch Gravurdruck ähnliche Anforderungen an Tinten haben wie der Siebdruck (sowohl bezüglich der Viskosität, als auch der Vermeidung des Anrocknens durch den Einsatz von hochsiedenden Lösemitteln), wurden für beide Verfahren eine für den Siebdruck entwickelte Tintenrezeptur verwendet. Aufgrund der Priorisierung von Siebdruck- und Schlitzdüsenprozessen wurde diese Rezeptur im Projektzeitraum nicht weiter für den Walzendruck optimiert, zumal sie während der durchgeführten Druckversuche auch eine ausreichende Eignung für diese Prozesse vorzeigen konnte.

3.6 AP1.6 Inkjet

Die in für Inkjet untersuchten Dispergiermethoden waren Speedmixing, die Kugelmühle, Ultraschall-Sonotrode und Ultraschallbad (siehe Abb. 3.2). Das Ziel dieser Studie war, das optimale Verfahren und die optimalen Parameter für die Herstellung von Inkjet-Katalysator-tinten mit einer Agglomeratgröße von weniger als 5 μm (10% des Düsendurchmessers) zu ermitteln. Dieser Grenzwert ist deswegen kritisch, da bei größeren Agglomeraten eine Verstopfung und damit der Ausfall der Inkjet-Düsen immer wahrscheinlicher wird. Bei der Entwicklung und Optimierung der Mischmethode für diese Katalysator-tinten wurde der Schwerpunkt auf die Dispersionsvariation gelegt. Die in Abschnitt 3.3 erlangten Erkenntnisse zur optimalen Dosierung des Katalysatormaterials wurden in dieser Studie berücksichtigt und weiterhin umgesetzt.

Eine vergleichende Analyse der verschiedenen Dispergiermethoden zeigt, dass mit der Ultraschall-Sonotrode die kleinsten Partikelgrößen für die verwendeten Inkjet-Tinten erreicht werden. Die mit der Kugelmühle dispergierten Tinten weisen eine vergleichbare Dispergierqualität auf. Abb. 3.13 zeigt die x_{90} -Werte der verglichenen Dispergierverfahren. Der x_{90} -Wert in der Partikelgrößenverteilung zeigt hierbei an, dass 90% der Partikel in der Tinte eine Größe kleiner als diesen Wert haben. Für jede Dispergiermethode ist der kleinste gemessene x_{90} -Wert und damit die beste Dispergierqualität angegeben.

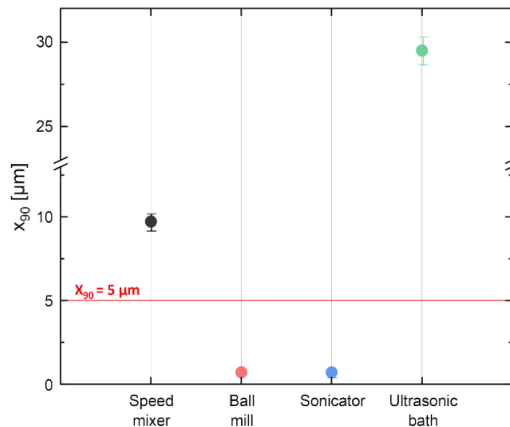


Abb. 3.13 x₉₀-Werte der besten Betriebsparameter für jede Dispersionsmethode. Verglichen werden die x₉₀-Werte eines Schnellmischers, einer Kugelmühle, eines Sonciators und eines Ultraschallbads.

Die Partikelgrößenverteilung der gezeigten Katalysatortinten wurde mit Hilfe von Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse ermittelt.

Die verwendete Tintenrezeptur wurde so gewählt, dass sie mit dem Inkjet-Verfahren kompatibel ist, und wurde nicht verändert. Die Oberfläche der gedruckten Katalysatorschichten ist in 4.5 dargestellt und wurde mittels optischer Analyse auf Risse und Defekte untersucht. Darüber hinaus wurde die Platinbeladung der mittels Inkjet hergestellten Katalysatorschichten mittels μ XRF gemessen.

3.7 AP1.7 Großskalige Tintenentwicklung

Für weitere Details zu diesem Arbeitspaket wird auf den Projektbericht des Projektpartners IFA verwiesen.

Um die in der von IFA bestellten Mischanlage verwendeten Misch-/Dispergiermethoden (Dissolverscheibe zur Vordispersierung und Ultraschall-Sonotrode für die Zerkleinerung von Agglomeraten) für größere Tintenvolumina zu testen, wurde zu Anfang des Projektes am Fraunhofer ISE ein Batch von Dummytinte für die Schlitzdüsenbeschichtung mit 200 mL hergestellt. Das Dispergierergebnis war hierbei vergleichbar mit den Referenztinten, welche in unseren Laborüblichen 15-30 mL-Batches hergestellt wurden.

Bei der Erstinbetriebnahme der Pilotmischanlage (gezeigt in Abb. 3.14) beim Projektpartner IFA wurden zwei weitere Batches Dummytinte mit jeweils 4 L produziert. Da bei der Produktion des ersten Batches die Prozessparameter noch nicht optimiert waren, war das Dispergierergebnis noch nicht zufriedenstellend – das zweite Batch konnte aber bereits die Qualität der im Labor produzierten Tinte erreichen. In Abb. 3.15 sind die Viskositätskurven der beiden einzelnen Batches, sowie deren Kombination (50:50) gezeigt. Obwohl die Rheologie nicht ausschließlich von der Dispergierqualität abhängt, liefert sie dennoch verwertbare Informationen zur Qualitätssicherung und erlaubt besonders bei Tinten mit identischer Formulierung auch Aussagen zur Dispergierung. In diesem Fall zeichnet sich die Tinte aus dem ersten Batch durch ihre besonders geringe Viskosität aus – dies kann ein Indiz dafür sein, dass der Feststoffanteil (Ruß / carbon black) in wenigen großen Agglomeraten vorliegt, wodurch die Viskosität der Tinte hauptsächlich durch das Trägermedium/Lösemittelsystem bestimmt wird. Bei zunehmender Dispergierqualität werden die Agglomerate kleiner und liegen besser verteilt im Trägermedium vor, wodurch mehr Lösemittel durch den Feststoff gebunden wird und damit die Viskosität steigt. Die gezeigten Kurven deuten also darauf hin, dass das zweite Batch, sowie die gemischte Tinte nach der Redispergierung, bereits mit der im Labor produzierten Referenz-Tinte vergleichbar ist.



Abb. 3.14
Gemeinsam mit dem Projektpartner IFA entwickelte und von IFA konstruierte Pilot-Mischanlage. Zu sehen sind links das Glove-box-System für die Dosierung der Komponenten, mittig/unten der Mischkessel und rechts der Schaltschrank mit dem Bedienfeld.

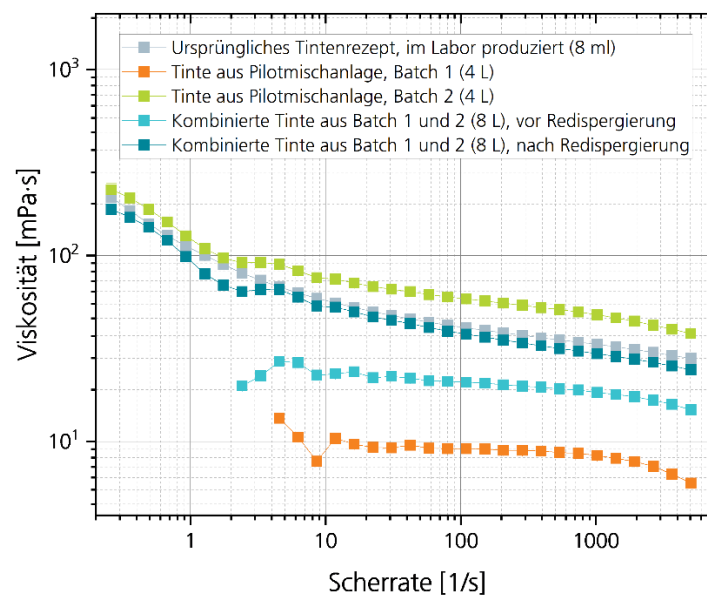


Abb. 3.15
Rheologie-Messungen der in der neuen Pilot-Mischanlage produzierten Dummytinten, sowie einer im Labor produzierten Referenz-tinte

3.8 AP1.8 Vortest Skalierbarkeit

Für dieses Arbeitspaket wird auf den Projektbericht des Projektpartners Coatema verwiesen. Im Projektzeitraum wurden bereits mehrere Produktionen von größeren Tintenvolumina auch am Fraunhofer ISE durchgeführt – u.A. für die in Abschnitt 4.7 beschriebenen Versuche im Technikum von Coatema, wofür automatische Dosierung, sowie ein neu beschaffter großer Speedmixer mit einer Maximal-Kapazität von 500 mL Tinte eingesetzt wurden. Für den zweiten großtechnischen Beschichtungsversuch im Technikum von Coatema wurden 200 mL Platintinte und 500 mL Dummytinte mit demselben Verfahren hergestellt.

Für einen dritten und letzten Beschichtungsversuch beim Projektpartner Coatema kam die im vorherigen Abschnitt beschriebene Dummy-Tinte zum Einsatz, welche bei der Inbetriebnahme der Pilot-Tintenmischanlage im Hause IFA produziert und nach einer Qualitätskontrolle im Hause Coatema noch einmal am ISE redispergiert wurde. Die Tinte konnte anschließend erfolgreich in einem R2R-Beschichtungsversuch eingesetzt werden. Mehr zu dieser Produktion in Abschnitt 4.7 und dem Projektbericht von Coatema.

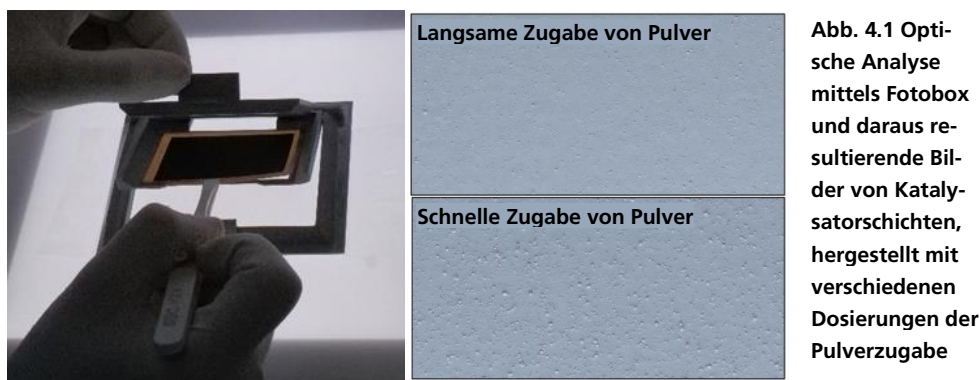
4

AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

4.1 AP2.1 Qualitätssicherung Katalysatorschicht

In diesem Arbeitspaket wurden mehrere ex-situ-Charakterisierungen zur Analyse von Defekten und Agglomeratgrößen durchgeführt. Eine dieser Methoden besteht darin, mit einer Kamera hochauflösende Bilder von Katalysatorschichten unter den gleichen Beleuchtungsbedingungen aufzunehmen. Diese Bilder werden mit einem Bildverarbeitungsprogramm analysiert, um ein detaillierteres Verständnis der Agglomerate und Defekte zu erhalten.

Abb. 4.1 zeigt unseren Bildgebungsaufbau, Fotobox genannt, und das Bild einer Katalysatorschicht (CL), die mit Katalysatorpasten via Siebdruck gedruckt wurde. Es wurde festgestellt, dass die Dosierungsgeschwindigkeit deutlichen Einfluss auf die Agglomeratgrößen hat. Ebenfalls kann das Verfahren der optischen Bildgebung für diese Zwecke sehr gut eingesetzt werden.



Des Weiteren können die Agglomerate nach dem Transfer deutlichen Einfluss auf die Schichtdicke im Querschnitt der CCM haben. Dafür wurden Katalysatorschichten mit einer unzureichend gemischten Katalysatortinte hergestellt und versucht, durch REM-Aufnahmen Einblicke in die Agglomerate zu gewinnen. Im Allgemeinen kann die REM-Bildgebung wertvolle Einblicke in die Morphologie und Zusammensetzung von Katalysatorschichten liefern, wie z.B. die Größe, Form und Verteilung von Agglomeraten sowie das Vorhandensein von Ionomeren und anderen Materialien.

Helle Flecken in den REM-Bildern (Abb. 4.2) deuten auf eine hohe Dichte an Pt-Partikeln hin, die Ionomere an ihre Oberfläche ziehen könnten. Um ein schlechtes Mischen und eine Agglomeration der Partikel zu vermeiden, ist es wichtig, die Zubereitung der Katalysatortinte sorgfältig auszuarbeiten und geeignete Mischtechniken anzuwenden. Dies kann dazu beitragen, eine einheitlichere und konsistentere Katalysatorschicht zu gewährleisten, was wiederum die Leistung und Lebensdauer der Brennstoffzelle verbessern kann.

Die beim Mischprozess verwendeten Parameter wirken sich auf die Verteilung der Tintenkomponenten und Pt/C-Agglomerate in der Katalysatorschicht (CL) aus. Wenn das Ionomer ungleichmäßig verteilt ist und sich die Dreiphasengrenze der Tinte verändert, kann dies zu Spannungen auf der Membran und zur Bildung von Rissen in der CL führen.

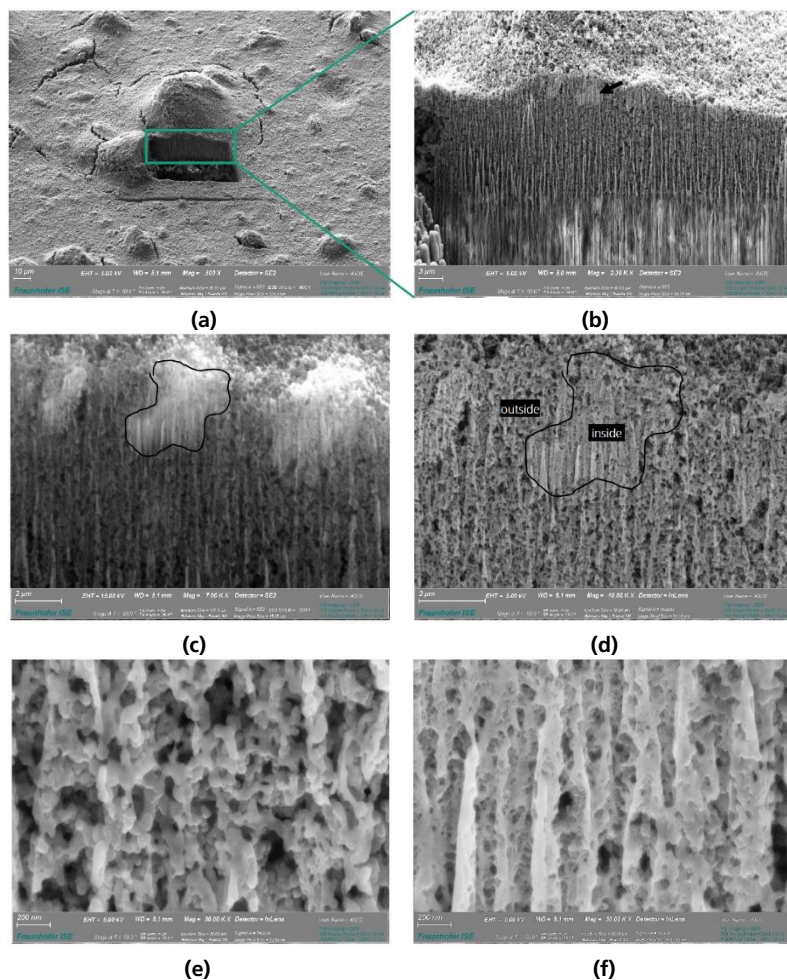


Abb. 4.2 (a) und (b) REM-Querschnittsbild einer Pt-verdichteten Stelle innerhalb einer Katalysatorschicht. (c) und (d) zeigen vergrößerte Ansichten der verdichteten Stelle. (e) zeigt die Struktur der Katalysatorschicht im normal-Zustand (f) zeigt die verdichtete Struktur innerhalb des Agglomerats.

AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

Neben Fotobox-Bildern und REM-Aufnahmen ist besonders für die Schlitzdüsenbeschichtung die Methode der Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ XRF) interessant. Diese Methode erlaubt nicht nur die Bestimmung der Flächenbeladung (in mg Platin pro cm^2) als Durchschnitt über eine gesamte Schicht (wie es bei der gravimetrischen Beladungsmessung der Fall ist), sondern gibt die Flächenbeladung als hochauflösende Heatmap aus. Mit dieser Messung kann daher die genaue Beladung einer aktiven Fläche ermittelt werden, bevor diese aus der größeren Katalysatorschicht ausgeschnitten und z.B. zur in-situ-Charakterisierung weiterverarbeitet wird. Zusätzlich erlaubt die bildliche Darstellung der Beladungsverteilung in Kombination mit dem Fotobox-Bild der jeweiligen Katalysatorschicht umfassende Aussagen zur Homogenität der Beschichtung, siehe Abb. 4.3.

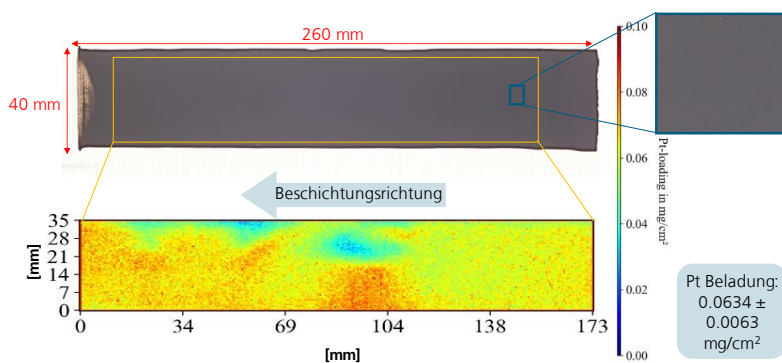


Abb. 4.3 Fotobox- und μ XRF-Aufnahme einer mittels Schlitzdüsenbeschichtung hergestellten Katalysatorschicht

4.2 AP2.2 Prozessentwicklung Schlitzdüse

Mit Hilfe der Multifunktionsanlage „Easycoater EC80“ (Coatema Coating Machinery GmbH, siehe Abb. 4.4) konnten im Projektzeitraum eine Vielzahl von Druckversuchen mit unterschiedlichen Tinten durchgeführt werden. Die aktuell am Fraunhofer ISE verfügbaren und zum EC80 kompatiblen Schlitzdüsen sind in Tab. 1 aufgelistet.

Hersteller	Maximale Beschichtungs- breite	Effektive Beschichtungs- breite (Shims)	Totvolumen
InfinityPV	50 mm	40 mm	2,1 mL
FOM	50 mm	40 mm	1,0 mL
JB-Instruments	55 mm	50/55 mm	< 1,0 mL
Coatema	210 mm	150 mm	24 mL

Tab. 1 Auflistung der für den EC80 verfügbaren Schlitzdüsen



Abb. 4.4 Multifunktionale Beschichtungs- und Trocknungsanlage „EC80“ vom Hersteller Coatema Coating Machinery GmbH

Bei der Entwicklung eines Standardprozesses für diese Beschichtungstechnologie sind eine Vielzahl von Parametern von Bedeutung und müssen in nachfolgenden Experimenten evaluiert werden. Bezüglich des Aufbaus sind diese u.A. die Dicke der verbauten Shims (definiert den Abstand der Schlitzdüsen-Lippen), sowie die Länge des Meniskus-Guides (wie weit dieser aus der Schlitzdüse herausragt). Bei den Beschichtungsparametern sind besonders der Abstand zwischen Schlitzdüse und Substrat, die Beschichtungsgeschwindigkeit und der von der Spritze geförderte Volumenstrom relevant. Zusätzlich gibt es noch Prozessparameter, welche speziell für den „Sheet-to-sheet“ (S2S) Druck wie hier im EC80 von Bedeutung sind – wie zum Beispiel eine Vorlaufzeit der Pumpe zur Ausbildung eines gleichmäßigen Meniskus bevor das Substrat in Bewegung gesetzt wird, oder ein vorzeitiger Stopp der Pumpe, um einer ungewollt hohen Nassfilmdicke am Ende des Druckbildes durch Nachlauf von Tinte entgegenzuwirken. Letztere Prozessparameter sind zwar in großen industriellen Rolle-zu-Rolle-Anlagen nicht mehr von Belang, jedoch müssen sie bei Versuchen auf Labor-Skala in Betracht gezogen werden, um einen homogenen Schichtauftrag zu ermöglichen.

Im Rahmen des Projektzeitraums lag der Schwerpunkt der durchgeführten Prozessentwicklung auf der reproduzierbaren Realisierung der Ziel-Platinbeladung für Kathoden von 0,4 mg_{Pt}/cm², wobei ein möglichst defektarmer Prozess angestrebt wurde. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Tintenvariationen untersucht, um den Feststoffanteil zu maximieren, ohne das Beschichtungs- und Trocknungsverhalten der Tinten erheblich zu

beeinträchtigen. Die entsprechenden Beschichtungsversuche wurden mit einer Beschichtungsbreite von 50 mm durchgeführt, da dieses Format für die in-situ Charakterisierung geeignet ist und die entsprechenden Schlitzdüsen aufgrund ihrer geringen Totvolumina und kleinem Materialverbrauch pro Schicht mit Batchvolumen von unter 20 mL bereits aussagekräftige Ergebnisse liefern können.

Neben diesen Versuchen im Labormaßstab wurden am EC80 auch Beschichtungen im Format des sogenannten „Generic Stack“ durchgeführt (siehe Abb. 4.5), eine im Rahmen des HyFab-Projektverbundes entwickelte, öffentliche Designvorlage eines Brennstoffzellen-Stacks für Automobil-Anwendungen des ZSW.



Abb. 4.5
Schlitzdüsen-Beschichtung mit 150 mm Breite für „Generic Stack“-Format

Wie bereits erwähnt, ist das Erreichen der Zielbeladung ohne Einbußen in der Schichtqualität eine Herausforderung für die Schlitzdüsenbeschichtung. Grund hierfür ist, dass der Auftrag einer zu großen Nassschichtdicke während der anschließenden Trocknung zu sogenanntem „mud-cracking“ führen kann (siehe Abb. 4.6 und Abb. 4.7).



Abb. 4.6 Dünne Schicht ohne trocknungs-bedingte Rissbildung
($v = 0,6 \text{ m/min}$,
 $Q = 7,5 \text{ ml/min}$, $w_{pt} = 0,222 \text{ mg/cm}^2$)

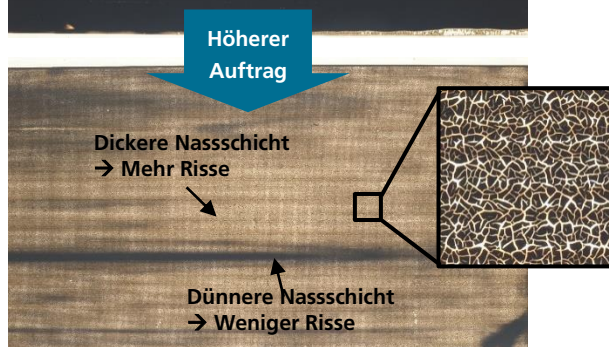


Abb. 4.7 Dicke Schicht mit trocknungs-bedingter Rissbildung
($v = 0,51 \text{ m/min}$,
 $Q = 7,5 \text{ ml/min}$, $w_{pt} = 0,442 \text{ mg/cm}^2$)

Im Rahmen des Projektes wurden schließlich jeweils eine Anoden- und Kathoden-Tinte entwickelt, welche die Produktion von Katalysatorschichten mit der gewünschten Beladung und ohne trocknungsbedingte Defektbildung ermöglicht.

4.3 AP2.3 Prozessentwicklung Siebdruck

Der Siebdruckprozess kam in diesem Projekt sehr oft zum Einsatz für Dispergierstudien und für die Herstellung der Anoden-Katalysatorschichten. Da die Anoden-Elektrode in deutlich robuster ist und weniger Optimierung nötig ist, wurde diese Produktion deutlich hochskaliert. 160 Anoden-Katalysatorschichten wurden innerhalb eines Experiments gedruckt mit einer durchschnittlichen Pt-Beladung von 0.045 mg/cm^2 und einer sehr geringen rel. Standardabweichung von 6,6%. Damit kann gezeigt werden, dass der Flachbettsiebdruckprozess hochskaliert werden kann mit ausreichender Reproduzierbarkeit. Ebenfalls wichtig festzuhalten ist, dass wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, die verschiedenen Mischverfahren einen Einfluss auf die Tintenviskosität zeigten, bei gleicher Tintenrezeptur. Dies führe ebenfalls zu Auswirkungen auf die Nassschichtdicke im Siebdruckprozess. Die Pt-Beladung stieg leicht, aber signifikant an, bei geringeren Viskositäten. Diese Problematik muss in der Wahl der Prozessparameter in Zukunft berücksichtigt werden, um die Pt-Beladung möglichst genau einstellen zu können. Abb. 4.8 zeigt die Prozessabfolge der Herstellung von Katalysatorschichten via Flachbettsiebdruck in diesem Projekt.

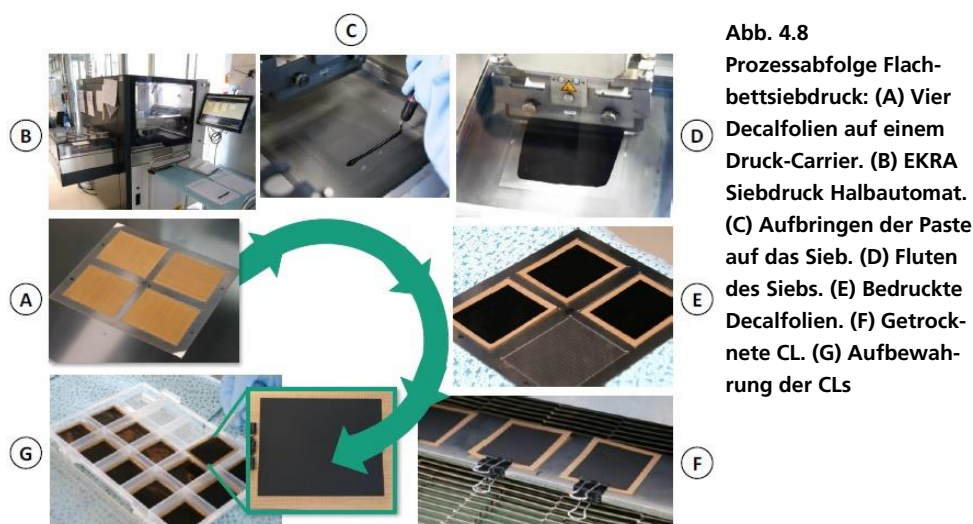


Abb. 4.8
Prozessabfolge Flach-
bettsiebdruck: (A) Vier
Decalfolien auf einem
Druck-Carrier. (B) EKRA
Siebdruck Halbautomat.
(C) Aufbringen der Paste
auf das Sieb. (D) Fluten
des Siebs. (E) Bedruckte
Decalfolien. (F) Getrock-
nete CL. (G) Aufbewah-
rung der CLs

4.4 AP2.4 Prozessentwicklung Flexodruck und Gravurdruck

Flexodruck

Im Projektzeitraum wurde die im EC80 integrierte Flexodruck-Einheit (Abb. 4.9) in Betrieb genommen und erste Druckversuche damit durchgeführt. Mit der in Abb. 4.10 gezeigten Auslegung der Rasterwalze und des Sleeve-Layouts ist es möglich, innerhalb eines einzigen Drucks eine umfassende Parametervariation durchzuführen.

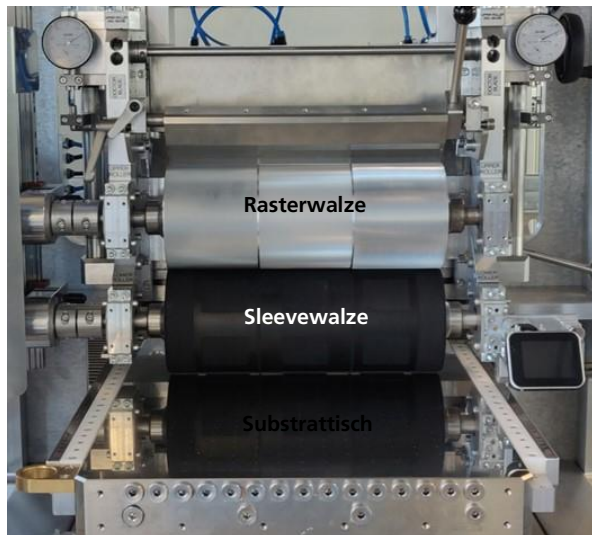


Abb. 4.9 Flexodruckwerk des EC80

AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

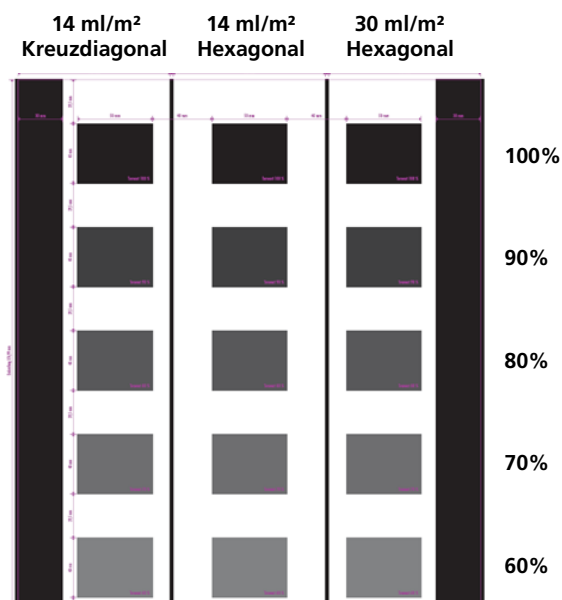


Abb. 4.10 Layout des Sleeves mit Angaben zu Schöpfungsvolumina der drei Rasterwalzen-Segmente (oben) und Strukturierung der Druckflächen (rechts). 100% entspricht einer glatten Fläche, 90% bedeutet eine Entfernung von 10% der Fläche durch Laserstrukturierung, usw.

Die Prozessentwicklung für den Flexodruck beinhaltet wie schon bei der Schlitzdüsenbeschichtung zwei Bereiche: Das Setup und die in der Maschine einstellbaren Prozessparameter. Zum Setup gehören die Bestimmung der für das Druckwerk optimalen Tintenmenge, sowie des Winkels und der Anstellkraft des Rakelmessers an die Rasterwalze, um eine saubere Abrakelung und stetige Umwälzung der Tinte vor dem Rakelmesser zu gewährleisten. Außerdem muss die Walze perfekt parallel zum Tisch und ihr Abstand zum Substrat so eingestellt werden, dass ein sogenannter „Kiss-Print“ stattfindet. Darunter versteht sich ein Kontakt der Tinte mit dem Substrat, sodass diese vom Sleeve auf das Substrat übertragen werden kann – gleichzeitig soll der Sleeve selbst das Substrat aber gerade so nicht berühren, da dieser sonst die bereits übertragene Tinte vor sich her drücken und damit zu Defekten im Druckbild führen würde.

Zu den einstellbaren Prozessparametern zählen neben der Druckgeschwindigkeit auch die Geschwindigkeit und Anzahl von Umdrehungen für die Einfärbung der Rasterwalze über das Rakelmesser, sowie die Anzahl von anschließenden Einfärbungen des Sleeves durch die Rasterwalze. Die Prozesskette eines solchen Beschichtungsversuchs ist in Abb. 4.11 dargestellt, eine der so produzierten Katalysatorschichten, sowie die zugehörige Beladungsverteilung (bestimmt mittels μ XRF) sind in Abb. 4.12 zu sehen.

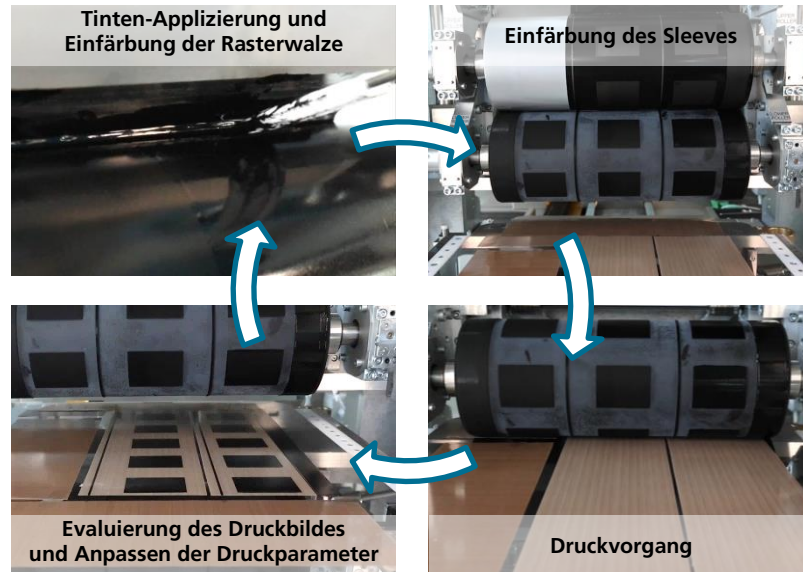


Abb. 4.11 Ablauf eines Druckprozesses mit Flexodruck

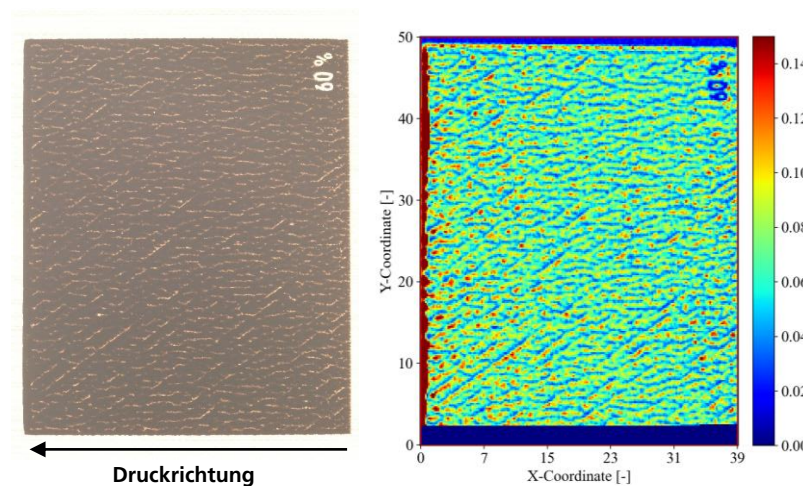


Abb. 4.12 Mit Flexodruck produzierte Katalysatorschicht. Fotobox-Bild (links) und μ XRF-Aufnahme (rechts). $w_{Pt} = 0,067 \text{ mg/cm}^2$.

Einer der zentralen Fragen, welche in diesen Versuchen beantwortet werden sollten, war, ob mit dieser Drucktechnologie überhaupt eine ausreichende Beladung für eine Anwendung in der Produktion von PEM-Brennstoffzellen erreicht werden kann. Der hierfür entscheidende Faktor ist der Tinten-Übertrag von der Rasterwalze zum Substrat, welcher aus den mittels μ XRF bestimmten Beladungswerten, sowie dem bekannten Platinanteil der Paste und dem Schöpfvolumen der Rasterwalzen-Segmente berechnet werden kann. Für unsere Katalysatorschichten ergaben diese Berechnungen einen durchschnittlichen Übertrag von etwa 25% des Schöpfvolumens der Rasterwalze auf das Substrat – es kann also davon ausgegangen werden, dass bei jedem Umfärbeschritt (also von Rasterwalze auf Sleeve und von Sleeve auf das Substrat) jeweils etwa 50% übertragen werden. Auch wenn dieser Übertrag mit der hier verwendeten Rasterwalze nur zu Beladungen $< 0,1 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ führt, zeigen diese Ergebnisse, dass mit einem höheren Schöpfvolumen durchaus eine Beladung von $0,2 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$, also passend für Anoden, erreicht werden kann.

Gravurdruck

Das Gravurdruckwerk des EC80 (siehe Abb. 4.13) wurde wie das Flexodruckwerk innerhalb des Projektzeitraumes in Betrieb genommen und mit einer für den Siebdruck entwickelten Tinte getestet. Vergleichbar mit der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Kombination aus Rasterwalze und Sleeve, wurde das Layout der Gravurwalze so gewählt, dass mit

einem Druck eine umfassende Parametervariation abgedeckt werden kann (siehe Abb. 4.14). Nach diesen ersten Versuchen hat sich gezeigt, dass die Gravurwalze noch weiter optimiert werden muss, die das Volumen der Nöpfchen bisher zu einer zu geringen Nassschichtdicke führt. Dies muss in zukünftigen Experimenten weiter evaluiert werden. Technisch ist der Gravurdruck für die Herstellung von Katalysatorschichten machbar.

AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

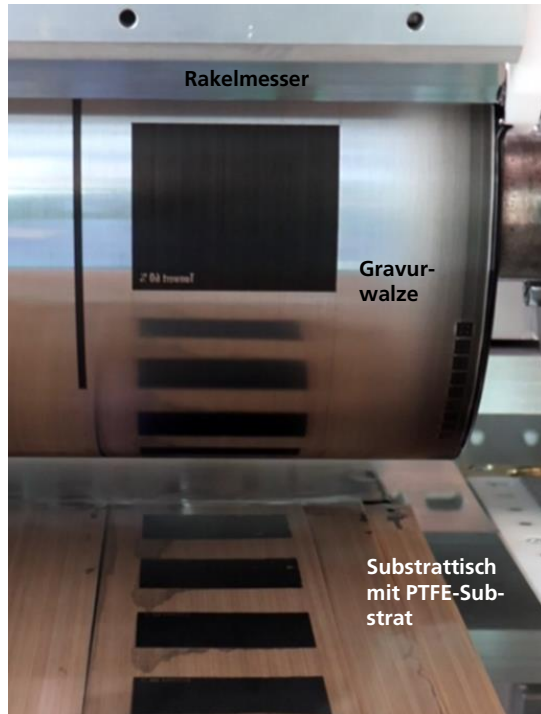


Abb. 4.13 Gravurdruckwerk des EC80

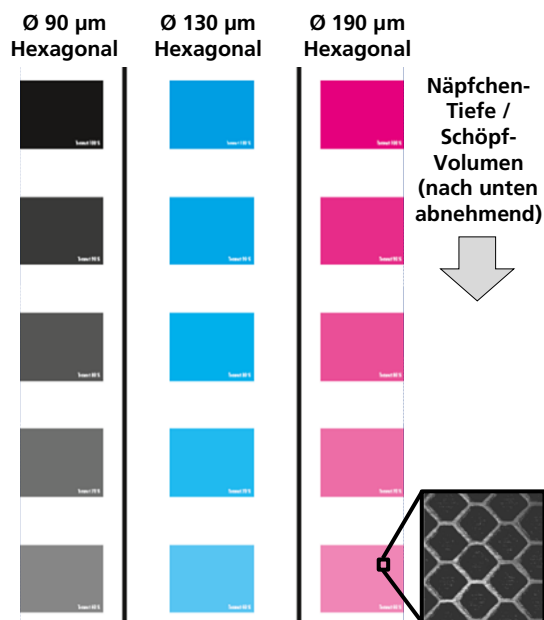


Abb. 4.14 Layout der Rastervorwalze mit Querschnittslänge der Nöpfchen (oben) und Variation des Schöpfvolumens (rechts)

4.5 AP2.5 Prozessentwicklung Inkjet

In der ersten Phase der Prozessentwicklung für das Inkjet-Verfahren wurde das Benetzungsverhalten der Tinte auf einer Reihe von Substraten untersucht (Abb. 4.15). Zwei Abziehbildträger (ETFE- und PTFE-Träger) und zwei Membranen (Gore 8- und Gore 15-Membran) wurden miteinander verglichen. In der anschließenden Phase wurden

Katalysatorschichten mit unterschiedlicher Anzahl von Schichten auf das ausgewählte Substrat gedruckt (Abb. 4.16). Der Vergleich der einzelnen Tröpfchen bei unterschiedlichen Auflösungen zeigt, dass sich der Abstand zwischen den Tröpfchen bei einer Verdoppelung der Druckauflösung erwartungsgemäß halbiert. Die unterschiedlichen Durchmesser der getrockneten Tropfen lassen sich durch das Benetzungsverhalten der Tinte auf dem jeweiligen Substrat erklären. Auf den Membranen Gore 8 und Gore 15 verteilt sich die Tinte deutlich besser als auf den beiden Abziehbildsubstraten. Sie weisen jedoch eine ungleichmäßige Verteilung der Feststoffe in den Tröpfchen auf.

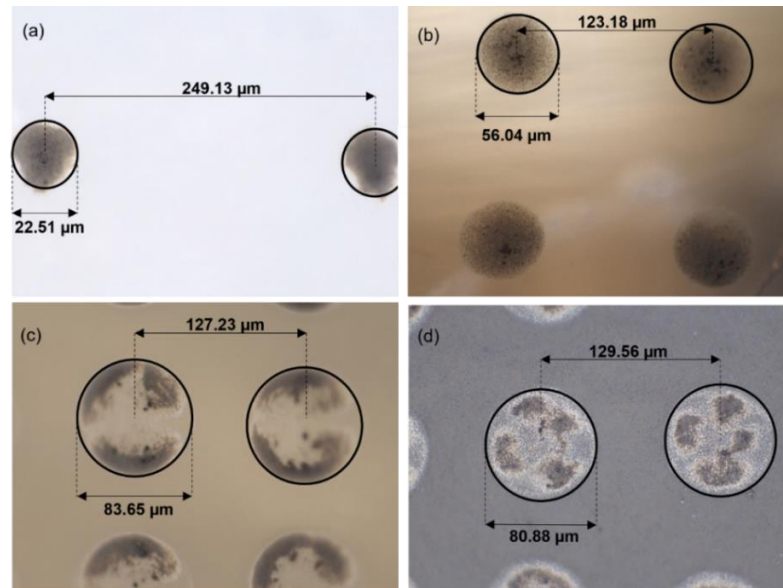


Abb. 4.15 Analyse einzelner gedruckter Tröpfchen auf verschiedenen Trägermaterialien: ETFE-Substrat (a), PTFE-Substrat (b), Gore 8 Membran (c) und Gore 15 Membran (d).

Abb. 4.16 zeigt einen Vergleich der gedruckten Schichten auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlich viel Tinte darauf. Es ist offensichtlich, dass es aufgrund von Benetzungsproblemen nicht möglich ist, die gesamte Oberfläche des ETFE-Substrats mit Tinte zu bedecken.

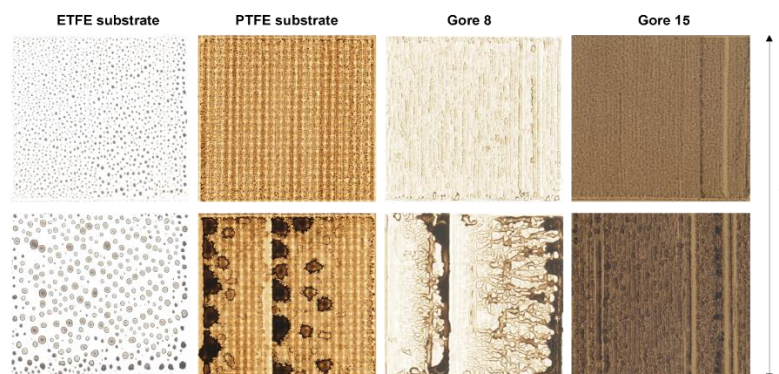


Abb. 4.16 Optische Analyse mit einer Fotobox und daraus resultierende Bilder der Katalysatorschichten. Vergleich der verschiedenen Druckauflösungen für ETFE-Substrat, PTFE-Substrat, Gore 8-Membran und Gore 15-Membran, 1x1 cm.

Die durchschnittliche Pt-Beladung der Schichten wurde durch μ XRF bestimmt, wodurch die durchschnittliche Änderung der Beladung pro gedruckter Schicht berechnet werden kann (Abb. 4.17 (a)). Schließlich wurde eine Katalysatorschicht mit einer Pt-Beladung von 0,1 mg/cm² gedruckt (b).

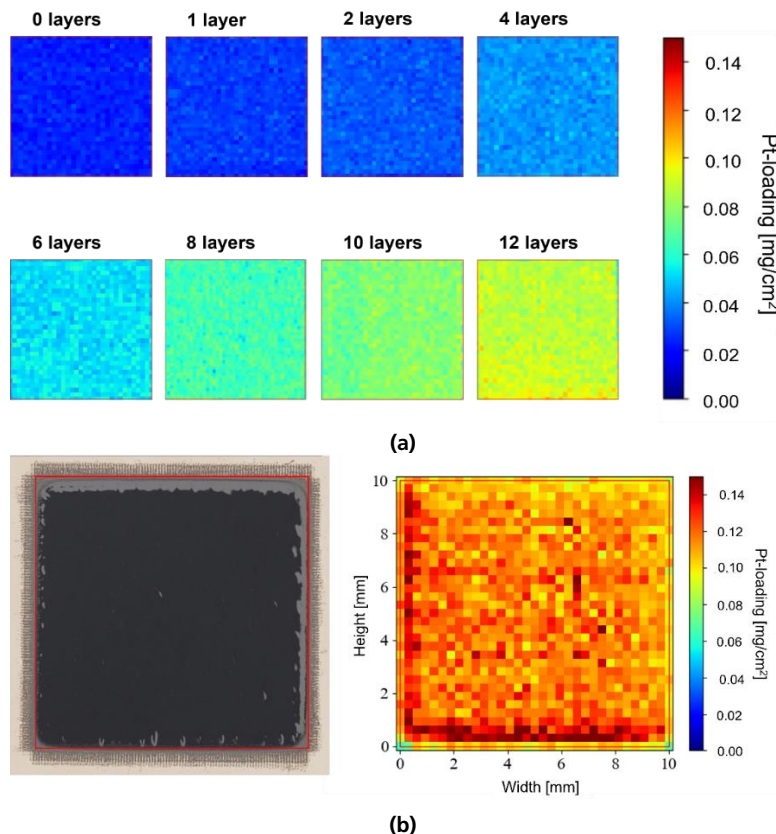


Abb. 4.17 (a) Pt-Beladungsverteilung von Katalysatorschichten mit null bis zwölf gedruckten Schichten übereinander, jede Schichtfläche beträgt 1x1 cm². (b) Bild der nassen Katalysatorschicht mit einer durchschnittlichen Pt-Beladung von 0,12 mg/cm² (links) und ihrer Pt-Beladungsverteilung (rechts).

AP2 Evaluierung von Tinten in Beschichtungs- und Trocknungsprozessen

Der Inkjet-Drucker, der für die Entwicklung des Druckverfahrens für die hier gezeigten Schichten verwendet wurde, verfügte über die Möglichkeit der Substrat- und Druckkopfheizung. Um ein vollständiges Überfluten der Düsenplatte des Druckkopfes zu verhindern, verfügte der Drucker über ein zusätzliches Drucksystem, mit dem der Tintenzufuhrdruck zwischen 0 und -35 mbar eingestellt werden konnte. Darüber hinaus war der Drucker mit einer „Printview-Kamera“ ausgestattet, die die Beobachtung der gedruckten Strukturen ermöglichte, sowie mit einer „Dropview-Kamera“, die den Tropfenauswurf in einem definierten Zeitbereich nach der elektrischen Anregung der Piezoelemente in Echtzeit abbilden konnte.

Darüber hinaus konnte die elektrische Anregung der Piezoelemente des Druckkopfes in der Software des Herstellers gesteuert werden. Für jede Tinte wurde eine geeignete Wellenform ermittelt, die in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften der Tinte einen konstanten Tropfenauswurf ohne die Bildung von Satellitentropfen ermöglichte.

4.6 AP2.6 Prozessentwicklung Trocknung

Während der Tinten- und Beschichtungsprozessentwicklung wurden im Projektzeitraum viele Daten zum Trocknungsverhalten der unterschiedlichen Tinten gesammelt und ausgewertet. Zusätzlich dazu wurden auch noch weitergehende Trocknungsstudien durchgeführt. Ziele dieser Bemühungen waren sowohl die Reduktion von Trocknungszeiten, um die Trocknungsprozesse bereit für eine Hochskalierung der Produktionskapazität zu machen, als auch gleichzeitig trocknungsbedingte Defekte zu reduzieren. Solche Defekte können unterschiedliche Ursachen haben und sind teilweise nicht durch den eigentlichen Trocknungsprozess beeinflussbar.

Ein Einflussfaktor für trocknungsbedingte Rissbildung ist zum Beispiel das C/S-Verhältnis. Wie in den Fotoboxbildern aus Abb. 4.18 erkennbar ist, neigen Schichten, welche aus Tinten mit höheren C/S-Verhältnissen hergestellt wurden zu deutlich verstärkter Rissbildung. Eine ebenfalls von der Tinte ausgehende Defektursache sind Agglomerate, welche

lokale Änderungen der Oberflächenspannung der zu trocknenden Schicht hervorrufen können. Diese Spannungen können dann während der Trocknung zu Rissen entlang des Agglomerates führen.

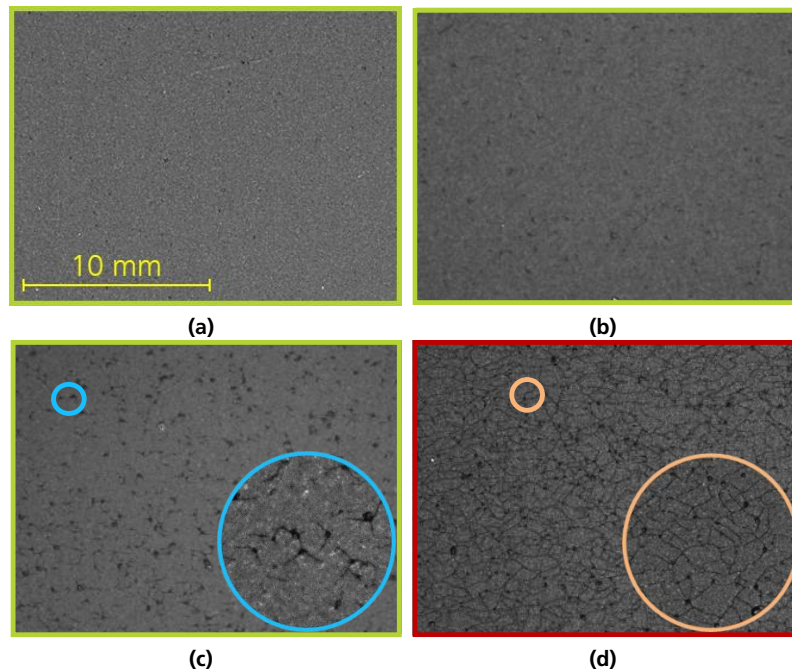


Abb. 4.18
Fotobox-Bilder
von Katalysator-
schichten nach
der Trocknung
bei 60°C;
(a) C/S 0,06,
(b) C/S 0,08,
(c) C/S 0,1,
(d) C/S 0,12

Jedoch auch die Trocknungsparameter selbst können die Rissbildung beeinflussen. In Abb. 4.19 sind die Ergebnisse einer Trocknungsstudie gezeigt, bei welcher Katalysatorschichten der gleichen Tinte mit unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden. Hier kann beobachtet werden, dass bei geringeren Temperaturen (60°C und 90°C) eine leicht verstärkte Rissbildung auftritt als bei höheren (120°C und 150°C). Mit Berücksichtigung früherer Erkenntnisse kann jedoch davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall die Temperatur nur einen indirekten Einfluss auf die Rissbildung hatte – deutlich wichtiger ist die Konvektion über der Schicht. Da diese am Ende des während dieser Versuchsreihe verwendeten Trockners am höchsten ist, ist die Rissbildung bei den schichten stärker ausgeprägt, welche in diesem Bereich noch feucht waren: Die Schichten, welche bei höheren Temperaturen getrocknet wurden, waren bereits vollständig getrocknet, als sie in den Bereich mit der höchsten Konvektion kamen – daher sind diese etwas weniger von der Rissbildung betroffen.

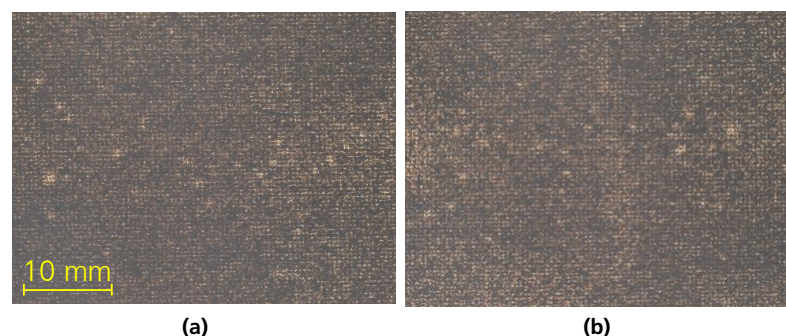
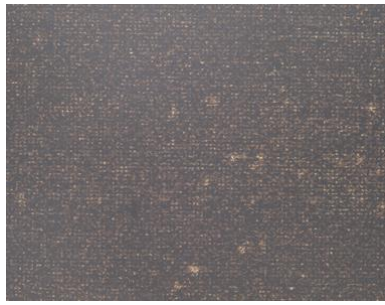
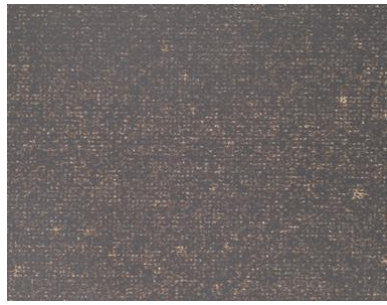


Abb. 4.19
Fotobox-Bilder
von Katalysator-
schichten mit
C/S 0,1 nach der
Trocknung mit
verschiedenen
Temperaturen;
(a) 60°C,
(b) 90°C,
(c) 120°C,
(d) 150°C



(c)



(d)

AP2 Evaluierung von Tinten in
Beschichtungs- und
Trocknungsprozessen

4.7 AP2.7 und AP2.8 Validierung der Tinten und Trocknungsprozesse im Technikumsmaßstab

Die Arbeitspakete AP2.7 und 2.8 wurden in enger Zusammenarbeit von Fraunhofer ISE und Coatema durchgeführt. Im Projektzeitraum fanden insgesamt drei Beschichtungsversuche im Technikum der Coatema Coating Machinery GmbH statt. Ziel dieser Versuche war, die im „Sheet-to-Sheet“-Verfahren entwickelten Tinten im industrienahen „Rolle-zu-Rolle“-Verfahren zu validieren. In den ersten beiden Versuchen wurden jeweils eine Dummy-Tinte (also ohne Platin-Beladung), sowie zwei Platin-haltige Tinten mit unterschiedlichen Feststoffanteilen getestet. Als Substrat für diese Versuche wurde hauptsächlich das am Fraunhofer ISE für das Decal-Verfahren typische PTFE-beschichtete Glasfasergewebe eingesetzt – im zweiten Versuch wurde jedoch zusätzlich eine Membran-Direktbeschichtung auf einer Rolle mit Gore-15 PEM-Membran realisiert. Die Ergebnisse dieser Direktbeschichtung sind in Abb. 4.20 und Abb. 4.21 zu sehen.

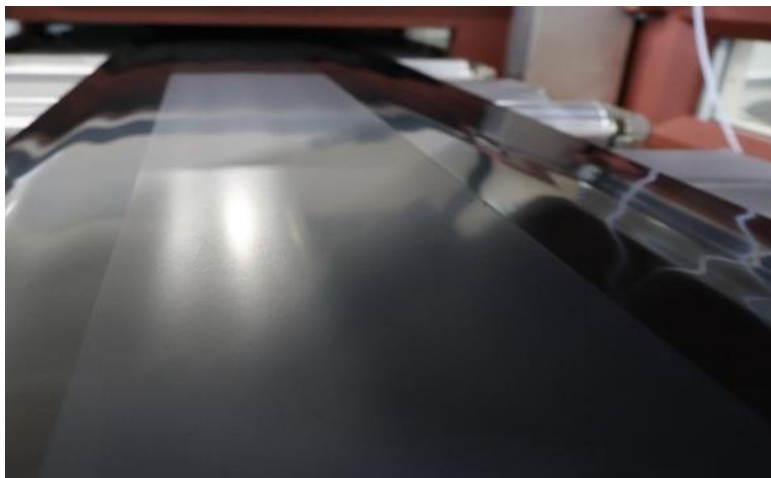


Abb. 4.20 Gore-15 Membran, direktbeschichtet mit wasser-reicher Pt-Tinte – direkt nach Trocknung

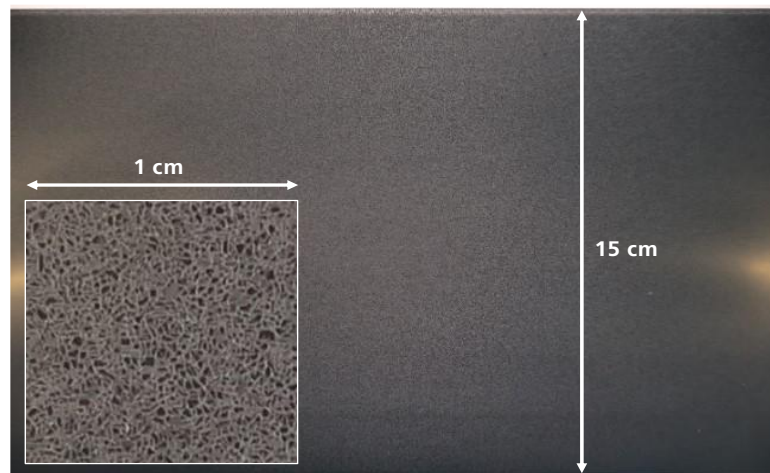


Abb. 4.21 Gore-15 Membran, direktbeschichtet mit wasser-reicher Pt-Tinte – Mikro-Rissbildung sichtbar bei Durchlicht.

Wie in Abb. 4.21 ersichtlich, kommt es auch hier wieder zu Rissbildung aufgrund des Trocknungsprozesses. Dies ist jedoch darauf zurückzuführen, dass die Membran im Kontakt mit dem Lösemittel ein starkes Quellverhalten zeigt. Im Gegensatz dazu bleibt die Tinte auf der Decalfolie bei gleicher Belastung rissfrei.

Der dritte Versuch hatte das Ziel, die in den Abschnitten 3.7 und 3.8 beschriebene Dummy-Tinte aus der Inbetriebnahme der neuen Pilot-Tintenmischanlage in einem Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsversuch zu validieren. Wie bereits erläutert, war das Dispergierergebnis des ersten Batchs noch nicht zufriedenstellend, weshalb die Tinte nach einem kurzen Vorversuch im Hause Coatema noch einmal für eine Nachdispergierung zum ISE versandt wurde. Anschließend konnte die Tinte von Coatema erfolgreich für die Produktion von ~300 m Dummy-CL verwendet werden, mit einer maximalen Beschichtungsgeschwindigkeit von 2 m/min für eine Nassschichtdicke von 55 μm . Für weitere Informationen zu diesem Versuch wird auf den Projektbericht von Coatema verwiesen.

5.1 AP3.1 Transfer & AP3.2 Herstellung MEA

Die Übertragung von Katalysatorschichten auf eine Membran wird mit der indirekten Decal-Methode erreicht. In diesem Arbeitspaket wird ein Rollenkalander verwendet, um diese Aufgabe zu erfüllen. Eine druckinduzierte Heißpresse ist das Standardgerät, das für die Übertragung von Elektroden verwendet wird, und wird als Referenz für den Vergleich der Transfergüte verwendet.

Wirkung eines Vorheizmoduls

Bei mehreren Versuchen wurde festgestellt, dass sich die Übertragungsqualität verbessert, wenn das Transfersandwich, bestehend aus Membran, Anoden- und Kathodenelektroden auf Decalfolie, sowie beidseitig hinzugefügten Decalfolien (siehe Abb. 5.1) vor dem Kalandrierprozess erhitzt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einer direkten Einführung der Materialien in den Kalandrierprozess die von den Walzen übertragene Wärme nicht ausreicht, um die Glasübergangstemperatur des Ionomers zu erreichen. Mit einer Vorheiz-Phase von einigen Minuten vor dem Transferprozess kann hingegen eine defektfreie Übertragung realisiert werden. Aus diesem Grund wurde ein Vorheizmodul in den bestehenden Rollenkalander integriert (siehe Abb. 5.2).

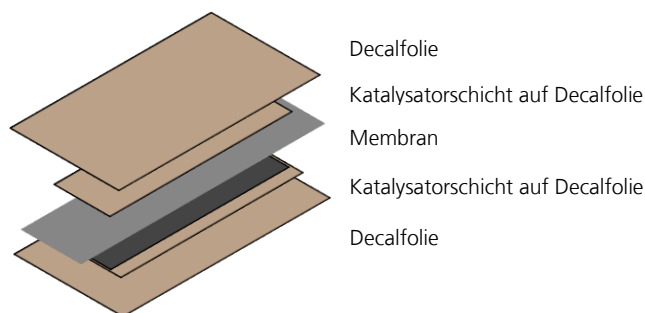


Abb. 5.1 Transfersandwich, wie es im Rollenkalander genutzt wird



Abb. 5.2 Frontansicht des Rollenkalanders mit integriertem Vorheizmodul

Um den Einfluss des Vorheizens auf die Transferqualität zu bewerten, wurde ein Transfersandwich 30 Sekunden lang bei 180 °C vorgeheizt und das andere Transfersandwich direkt in den Rollenkalander eingelegt. Der Transfer wurde bei 180 °C und 6 bar Druck durchgeführt. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Abb. 5.3 gezeigt.

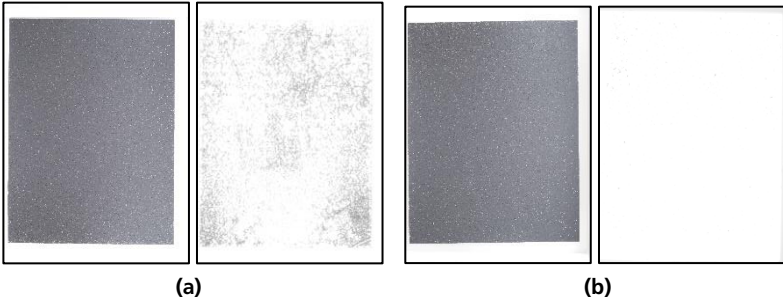


Abb. 5.3 Decal-
folie vor (links)
und nach
(rechts) dem
Transfer;
(a) ohne Vor-
heiz-Phase,
(b) mit Vor-
heizphase von
30 s, 180°C

Aus den Bildern geht hervor, dass die Übertragungsqualität bei den Schichten, die 30 Sekunden lang vorgewärmt wurden, besser ist.

Mithilfe dieser Erkenntnisse wurden im Berichtszeitraum mehrere 7-lagige MEAs aus Katalysatorschichten hergestellt und auf ihre elektrochemische Leistung getestet. Die Ergebnisse dieser „in-situ“-Messungen werden im nächsten Kapitel diskutiert.

5.2 AP3.3 In-Situ Test

Mit der aus AP1 optimierten Tinte für die Schlitzdüse wurden MEAs hergestellt, welche elektrochemisch getestet wurden. Nachfolgend werden CCMs verglichen, welche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Die Liste der verwendeten Proben mit Platinbeladung wird in Tab. 2 erläutert. Zu Validierungszwecken werden zwei CCMs mit ähnlicher Beladung vermessen.

Name der CCM	Lösemittelsystem	Platinbeladung der Anode (mg _{Pt} /cm ²)	Platinbeladung der Kathode (mg _{Pt} /cm ²)
Schlitzdüse (CCM1)	Wässrig	0.05	0.129
Schlitzdüse (CCM2)	Wässrig	0.05	0.143
Schlitzdüse (CCM3)	Alkoholisch	0.05	0.15

Tab. 2 Details der in-situ bewerteten CCMs, die mit der Schlitzdüsenbeschichtung hergestellt wurden.

Für alle drei CCMs wird dieselbe Membran und Anode verwendet. Die Platinbeladung der in allen drei CCMs verwendeten Anoden beträgt 0,05 mg_{Pt}/cm². In den Testprotokollen werden Polarisationskurven für die PEMFC bei drei spezifischen Betriebsbedingungen aufgezeichnet. Bei der ersten Messung hatten die Reaktionsgase eine relative Luftfeuchtigkeit (RH) von 40 %, bei der zweiten Messung lag die RH bei 70 % und bei der dritten Messung bei 100 %. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 80°C und einem Druck von 2 Bara durchgeführt. Die resultierenden Daten sind in Abb. 5.4 dargestellt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wiesen die bei der Herstellung verwendeten Katalysatordispersionen eine nahezu ähnliche Platinbeladung auf, und der verwendete Kohlenstoffträger und das Ionomer hatten identische Zusammensetzungen und ähnliche Feststoffgewichtsanteile. 10 gew.-% für CCM1 und CCM2 und 7,4 gew.-%. Die Polarisationskurven der CCMs wiesen bei allen Betriebsbedingungen leichte Unterschiede auf. Sie wiesen ähnliche Leistungsdichten im Aktivierungsbereich auf, aber CCM3 hat eine bessere Leistung im ohmschen und im Diffusionsbereich. Die höhere Leistung von CCM3 kann auf die höhere Pt-Beladung im Vergleich zu den anderen zurückgeführt werden.

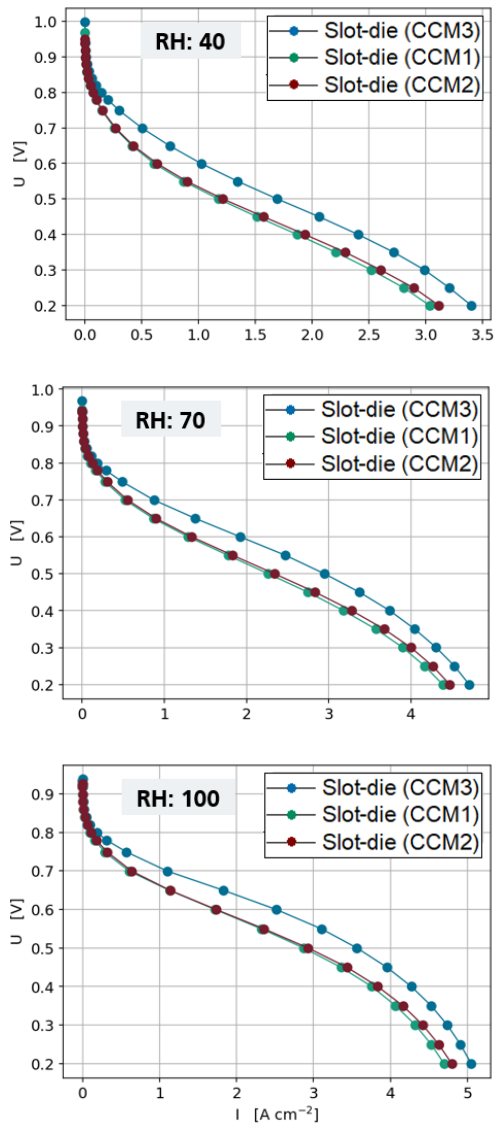


Abb. 5.4 Die Leistungskurven der in Tab. 2 spezifizierten CCMs bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100%, 70% und 40%

Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Während des Projekts wurden ähnliche Themen auch von anderen Forschungsgruppen untersucht, und insbesondere beim NREL wurde auch ein Projektbericht 2022 erstellt. NREL untersuchte den Einfluss von Additiven in Katalysatortinten zur Verhinderung von Rissbildung beim Trocknen. Außerdem führte dieselbe Gruppe Forschungen durch, um auftretende Defekte besser zu charakterisieren. Die Kugelmühlendispersionsmethode, die am ISE während der Projektlaufzeit nicht zur Verfügung stand, wurde ebenfalls am NREL untersucht. Die Auswirkungen von Defekten auf die Leistung und Lebensdauer der Brennstoffzelle wurden von der Forschergruppe um Prof. Erik Kejang (Simon Fraser University, Kanada) unter Verwendung einer einzigartigen 4D-Bildgebungsmessausrüstung untersucht: Die Gammastrahlen-Computertomographie wird während des Betriebs der Brennstoffzelle an einer konstanten Stelle durchgeführt, um die Degradationsmechanismen zu beobachten.

Während des Projekts wurden verwandte Themen auch von anderen Forschungsgruppen untersucht. In einer Veröffentlichung von Jae-Ho Lee et al. aus dem Jahr 2024 mit dem Titel „Effect of Catalyst Ink Properties on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells“ wurde untersucht, wie verschiedene Eigenschaften von Katalysatortinten, einschließlich der Dispersionsqualität, die Leistung von Brennstoffzellen beeinflussen. Diese Studie liefert wertvolle Einblicke in die Bedeutung der Tintenformulierung und -verarbeitung, die die Erkenntnisse über die Eigenschaften von Katalysatortinten in unserer Arbeit ergänzen.

Seit 2022 haben sich mehrere Studien auf die Entwicklung und Charakterisierung von Katalysatortinten für PEM-Brennstoffzellen konzentriert, insbesondere in Bezug auf Inkjet-, Schlitzdüsen-, Siebdruck-, Flexodruck- und Gravurdruckverfahren, sowie Dispersionsstudien, u.a. auch von Fraunhofer ISE Projekten, wie OREO und HyFab. Diese Untersuchungen externer Einrichtungen wurden zur Entwicklung der Tinten im Rahmen des Projekts TiKaBe genutzt und konnten die entsprechenden Entwicklungen am Fraunhofer ISE beschleunigen und verbessern. Zu den bemerkenswerten Veröffentlichungen gehören:

1. **"Challenges of fabricating catalyst layers for PEM fuel cells using flatbed screen printing"** von Linda Ney et al. (2022)
 - Diese Studie bewertet den Flachbett-Siebdruck für die Herstellung von Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen und untersucht die Prozessparameter und ihre Auswirkungen auf die Schichtdicke, Homogenität und Platinbeladung.
 - Quelle: [SpringerLink](#)
2. **"Effect of Catalyst Ink and Formation Process on the Multiscale Structure of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells"** von Huiyuan Liu et al. (2022)
 - In dieser Übersichtsarbeit wird erörtert, wie die Zusammensetzung, die Formulierung und die Vorbereitung der Katalysatortinte die Multiskalenstruktur der Katalysatorschichten beeinflussen, was sich auf die Leistung, die Haltbarkeit und die Kosten auswirkt.
 - Quelle: [MDPI](#)

3. **"Effect of Catalyst Ink Properties on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells"** von Jae-Ho Lee et al. (2024)

- In dieser Forschungsarbeit wird untersucht, wie sich unterschiedliche Eigenschaften der Katalysatortinte, einschließlich der Dispersionsqualität, auf die Leistung von PEM-Brennstoffzellen auswirken, wobei die Bedeutung der Tintenformulierung und der Verarbeitungstechniken hervorgehoben wird.
- Quelle: [SpringerLink](#)

Fortschritte auf dem Gebiet bei
anderen Stellen

4. **"Large-scale production of PEM electrolyzers: Catalyst inks for scalable printing technologies with reduced iridium loading"** von Fraunhofer ISE (2024)

- Dieser Artikel berichtet über die Entwicklung von Katalysatortinten, die für skalierbare Prozesse wie Slot-Die-Beschichtung und Siebdruck geeignet sind und eine geringere Iridium-Beladung und einen hohen Durchsatz für PEM-Elektrolyseure ermöglichen.
- Quelle: [Fraunhofer ISE](#)

5. **"Material-Process-Performance Relationships in PEM Catalyst Inks and Coated Layers"** von Michael Ulsh und Scott Mauger (2019)

- Diese Forschungsarbeit untersucht die Auswirkungen von Beschichtungsmethoden, wie z. B. Schlitzdüse und Tiefdruck, auf die Leistung der Katalysatorschicht, einschließlich Rheologie, Partikelgröße, Stabilität und Beschichtbarkeit.
- [Wasserstoff-Energie](#)

Erfolge oder geplante Veröffentlichungen

Das Fraunhofer ISE plant eine Publikation zu den Projektergebnissen:

- N. Burkhardt, S. Gierse, Z. Kiaee, „Advancements in Inkjet Printing Technique for High-Performance Catalyst Layer Fabrication in PEM Fuel Cells“, zur Einreichung vorgesehen.

Folgender Konferenzvortrag wurde gehalten:

- Z. Kiaee, M. N. Wengenmeyr, L. Ney, U. Groos. Evaluation of dispersing methods for the production of catalyst layers in PEM fuel cells, 23rd FDFC, Ulm, 25.07.2023 – 27.07.2023.

Abschlussarbeiten, die im Rahmen des TiKaBe-Projekts durchgeführt wurden:

- M. N. Wengenmeyr, „Evaluierung von Dispergiermethoden zur Herstellung von Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen“, Universität Freiburg, 2023.
- D. R. Pillai, „Slot-die Catalyst Ink development for the production of catalyst layers for PEM fuel cells“, Universität Freiburg, 2023.
- N. Burkhardt, „Designing Catalyst Inks for Inkjet Printing to Produce Catalyst Layers for PEM Fuel Cells“, Department of Chemical and Process Engineering, Thin Film Technology (TFT), KIT, 2024

Es wurden keine Schutzrechte angemeldet.