

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE

ZWISCHENBERICHT (FACHLICHER TEIL) "HYFAB-BADEN-WÜRTTEMBERG, FORSCHUNGSFABRIK FÜR BRENNSTOFF-ZELLEN UND WASSERSTOFF, TEIL 2

Berichtszeitraum: 01.01.2021 – 31.12.2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Kläre Christmann, Dr. Florian Clement, Ulf Groos, Thomas Jungmann, Dr. Roman Keding, Dr. Matthias Klingele, Linda Ney, Patrick David Schneider, Rajveer Singh, Dr. Nada Zamel, Mario Zedda

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg

Heidenhofstraße 2 79110 Freiburg

Email: ulf.groos@ise.fraunhofer.de

Inhalt

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum	4
AP Q.1 Definition der Qualitätsparameter Key Performance Indicators Analytische Verfahren und Gap-Analyse Kriterienleitfaden	4 4 4 4
AP Q.2 Neue analytische und Qualitätssicherungsverfahren für Komponenten Datenbank zur Qualitätssicherung Auswahl und Inbetriebnahme der Analytik für die Qualitätssicherung im Labor Material- und Pasten-Analytik Analytik für die Katalysatorschicht, CCM, GDL und MEA Inbetriebnahme der in-situ Messtechnik Einzelzell-Teststand zur Komponenten-Charakterisierung Labortestzelle Methodik zur in-Situ-Charakterisierung	4 6 8 9 9 10
AP Q.3 Erprobung von QS-Verfahren Ex-situ Analytik von im Labor hergestellten Katalysatorschichten Entwicklung von Auswertemethoden für die Messergebnisse	12 12 14
AP Q.4 Unterstützung Harmonisierung und Standardisierung AP H.1 CCM-Herstellungsverfahren Anforderungsprofil für die Verfahren Identifikation geeigneter Technologien Auswahl, Beschaffung und Inbetriebnahme von Geräten Pastenproduktion Beschichtungsprozess Herstellung von CCMs Untersuchung der Pastenalterung Untersuchung der Pastenrheologie Optimierung der Pastenrheologie Optimierung des Siebdruckverfahrens Untersuchung des Heißpressverfahrens Wirkzusammenhänge von Materialstruktur und Betriebsverhalten Maschinelles Lernen	16 16 17 19 21 22 22 25 27 29 34 35 35
AP H.2 GDL-Herstellung. Anforderungsprofil für die Prozesstechnologien Identifikation geeigneter Technologien. Auswahl, Beschaffung und Inbetriebnahme von Geräten. Messvorrichtung zur Bestimmung der Leitfähigkeit/Kontaktwiderstand von GDLs. Herstellung von GDLs. In-situ Test der hergestellten Komponenten Wirkzusammenhänge von Materialstruktur und Betriebsverhalten AP T.2 Schulung zu Fertigungs- und QS-Themen. Workshops Veröffentlichungen. Konferenzen.	39 39 39 39 41 41 41 41 41 41 41
	 Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum. AP Q.1 Definition der Qualitätsparameter

1 Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.1 AP Q.1 Definition der Qualitätsparameter

1.1.1 Key Performance Indicators

1.1.2 Analytische Verfahren und Gap-Analyse

1.1.3 Kriterienleitfaden

Diese drei Unterarbeitspakete wurden gemeinsam bearbeitet. Dabei wurde frühzeitig entschieden, dass sinnvollerweise eine Abstimmung mit den führenden internationalen Wissenschaftlern und der global führenden Industrie erfolgt. Hierzu wurde (aufbauend auf internationalen Workshops des Fraunhofer ISE zusammen mit dem National Research Council Canada (NRC) sowie dem VDMA im September 2018 am Fraunhofer ISE, im Mai 2019 in Vancouver, im Juni 2019 am ZBT, im September 2019 am Fraunhofer ISE und im Januar 2020 am ZBT ein sog. "book of attributes" erarbeitet. Darin werden auf über 100 Seiten die strukturellen Eigenschaften der Komponenten einer Einzelzelle beschrieben sowie etablierte Messverfahren zur Bestimmung dieser Eigenschaften. Hauptautoren sind Xiao-Zi Yuan (NRC, Kanada) und Dr. Nada Zamel (Fraunhofer ISE). Mitautoren sind Christine Nayoze (CEA, Frankreich), Nima Shaigan (NRC, Kanada), David Fischer (ElringKlinger), Nana Zhao (NRC, Kanada), Pawel Gazdzicki (DLR), Michael Ulsh (NREL, USA), Ulf Groos (Fraunhofer ISE), Francois Girard (NRC, Kanada).

Dieses book of attributes wurde von Science Direct veröffentlicht: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775321000872?via%3Dihub

Damit steht der Fachöffentlichkeit und der Industrie ein umfassendes Nachschlagewerk zur Komponentenanalytik zur Verfügung.

1.2

AP Q.2 Neue analytische und Qualitätssicherungsverfahren für Komponenten

1.2.1 Datenbank zur Qualitätssicherung

Die Dokumentation und Verknüpfung von Prozessdaten mit Daten der Qualitätssicherung stellt die Grundlage für eine erfolgreiche Prozess- und Brennstoffzellenoptimierung dar. Dazu wurde eine Datenbankstruktur erstellt, welche durch Eintragungen in einer selbst entwickelten, graphischen Oberfläche (Abb. 01:) durch den Benutzer beschrieben werden kann.

Diese Benutzeroberfläche ermöglicht die Planung und Dokumentation von verschiedensten Parametervariationen unterschiedlicher Herstellungsprozesse von Katalysatorschichten. Die Darstellung und Datenstruktur für die Planung der Pastensynthese erlaubt die schrittweise Repräsentation des Herstellungsprozesses und hat keine Einschränkungen in der Parametertypvielfalt und Anzahl dieser. Es lassen sich beispielsweise die Auswirkungen verschiedener Beschichtungsverfahren wie Flachbettsiebdruck oder der Beschichtung durch die Schlitzdüse auf eine produzierte Brennstoffzelle dokumentieren und analysieren. Somit bietet die neue Applikation eine Basis für die statistische Auswertung jedes Produktionsschrittes der Katalysatorschicht der Brennstoffzelle. Darüber hinaus wurde mit dem neuen System eine konsistente Nomenklatur eingeführt, die eine effizientere Kommunikation zwischen den Operatoren ermöglicht.

Des Weiteren wurde ein Verbrauchszähler hinzugefügt. Dieser bildet den Bestand von Verbrauchsmaterialien, wie z.B. Katalysatorpulvern, Membranen und Gasdiffusionsschichten ab und wird bei Durchführung von Experimenten aktualisiert. Dadurch lassen sich mögliche Engpässe frühzeitig erkennen, um Verzögerungen in der Produktion verhindern zu können.

Schließlich kann durch die Speicherung der Prozessdaten und deren Verknüpfung mit den ex-situ und in-situ Qualitätsparametern der Brennstoffzelle die Grundlage für die Implementierung eines Machine-Learning Algorithmus (s. Kap. 1.5.5.1) gelegt werden. Dies beinhaltet auch die Speicherung von Bilddaten jedes einzelnen hergestellten Drucks sowie eine umfangreiche Suchfunktion über alle verfügbaren Daten. Des Weiteren sollen zusätzliche Datensätze wie etwa ex-situ Rheologie-Messungen der Pasten in der grafischen Oberfläche aufrufbar und im Rahmen der Prozessanalyse vergleichbar sein.



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 01: Auszug eines Experiments aus der Datenbank. Die Parameter der hergestellten Pasten sind mit den gedruckten Katalysatorschichten (CL) verlinkt, welche wiederum mit den Elementen der Catalyst Coated Membrane (CCM) verbunden sind.

2.00	dev - Hyflow		_				- 🗆 X
A	Name	Date Added	Соп	×	Add new le	nk Recipe	ଟ
٢				C_Pt_Aq_16SC		Catalyst / Solid 30.598014 [wt%]	Solid Content 16.386914 [wt%]
4 1 1	C_Pt_Aq_16SC	2021-11-05	Nor	Date Added 05.11.2021 Ink Type Cathode Comment		Cathyst / Liquid 5.996753 [wt%] Cathory / Solid 34.698644 [wt%] Cathory / Liquid 0.068004	Liquid Content 83.613086 [wt%] Liquid Content 83.4703343 [wt%] Johanner / Carbon 1.000135
				Solvent B			Weight (%) 44.997% Weight (%) 2.235%
				Aquivion			22.747%
				Solvent A			Weight [%] 19.32%
				Platinum on Ca	irbon		Weight (%) 10.7%
				⊖ Speedmixer			Durnton 300 Frequency 3200
٩				Comment/Inst	ruction		
\$		•		Make sure there are	e no agglomerations left!		

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Akibb.032: U%assingefaes dispe-Paistenformulikerubgstehenden Datenbank. Die Parameter der hergestellten Pasten sind mit den gedruckten Katalysatorschichten (CL) verlinkt, welche wiederum mit den Elementen der Catalyst Coated Membrane (CCM) verbunden sind.

1.2.2 Auswahl und Inbetriebnahme der Analytik für die Qualitätssicherung im Labor

1.2.2.1 Material- und Pasten-Analytik

Die Hauptbestandteile der hergestellten Pasten sind das Katalysatorpulver, die lonomer-Dispersion und verschiedene Lösungsmittel. Zur Verbesserung des Verständnisses der Mikrostruktur der Katalysatorschicht ist es wichtig, die Materialeigenschaften der Einzelkomponenten zu charakterisieren, sowie deren Interaktionen innerhalb einer Suspension. Das verwendete Platin-Kohlenstoffpulver kann je nach Hersteller und Fertigungsbedingungen unterschiedliche Eigenschaften wie Porosität, Partikelgröße, Dichte, elektr. Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und fraktale Dimension der Oberflächenstruktur aufweisen. Dafür sind bereits die in Abb. 04: erkennbaren Geräte in Verwendung. Durch Laserbeugung können Partikelgrößenverteilungen in Flüssigkeiten bestimmt werden. Die Stickstoffadsorptionsmessung dient der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Katalysatorpulvern. Über die thermogravimetrische Analyse (TGA) lassen sich sowohl Platinbeladungen überprüfen als auch das Ausdampfverhalten von Lösemitteln untersuchen. Die Differenz-Kalorimetrie erhitzt ebenfalls ein definiertes Probenvolumen, wobei hier Membranen und lonomere auf ihre Temperaturstabilität untersucht werden können. Mit Hilfe des Kontaktwinkelmessgeräts lassen sich unterschiedliche Substrate auf ihre Oberflächenenergie und Lösemittelgemische auf ihre Oberflächenspannung untersuchen (Abb. 05:). Diese spielen besonders im Druckprozess bei der Benetzung der Paste auf dem Substrat eine entscheidende Rolle. Durch das Rotationsrheometer wird die Rheologie und damit Mikrostruktur der Paste in Abhängigkeit der Materialparameter der Pasten-Einzelbestandteile untersucht. Typische Messwerte verschiedener Analytik-Geräte sind in Kapitel 1.5.4 dargestellt.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 04: Verschiedene Analytik-Geräte, welche am Fraunhofer ISE in HYFAB-BW eingesetzt werden



Ein neues pH-Meter "SevenExcellence pH-MV/Cond S470-KIT" des Lieferanten VWR International GmbH zur Analyse der ionischen Leitfähigkeit und des pH-Werts von Flüssigkeiten wurde beschafft (siehe Abb. 06:) und in Betrieb genommen.



Abb. 06: Gerät zur Messung von ionischer Leitfähigkeit und pH-Wert von Flüssigkeiten (über HyFAB beschafft)

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.2.2.2 Analytik für die Katalysatorschicht, CCM, GDL und MEA

Im Rahmen des Projekts wird verschiedenste Analytik eingesetzt, die eine ausführliche ex-situ Charakterisierung einzelner Komponenten wie Membran, Elektrode oder Gasdiffusionschicht ermöglicht. Zur Oberflächenanalyse kommt hierzu sowohl ein konfokales Laserscanning-Mikroskop sowie ein optisches 3D Profilometer zum Einsatz. Ersteres arbeitet mit einem fokussierten konfokalen Laser, der die Abbildung von Oberflächenstrukturen bis in den Nanometer-Bereich ermöglicht. Diese Analytik soll vorwiegend zur detaillierten Betrachtung von Oberflächen im kleinen Maßstab dienen, sowie der Detektion und näheren Betrachtung von möglichen Defekten. Weiterhin eignet sich die Methodik sehr gut zur schnellen und einfachen Schichtdickenbestimmung von teiltransparenten Membranen. Weiterhin können zum Beispiel Beschichtungen auf Kohlefasern in Gasdiffusionslagen näher untersucht und bewertet werden.



Abb. 07: Messplatz zur Oberflächenanalyse von Brennstoffzellkomponenten: optisches 3D Profilometer (links) und konfokales Laserscanning Mikroskop (rechts)

Das 3D Profilometer hingegen dient der schnellen und großflächigen Charakterisierung von Oberflächen. Hiermit kann die Oberfläche größerer, produzierter Flächen hinsichtlich möglicher Defekte, sowie ihrer allgemeinen Güte untersucht und validiert werden. Die Messgenauigkeit liegt zwar deutlich unter der des konfokalen Laserscanning-Mikroskops, dafür können aber große Flächen in wenigen Sekunden vollständig erfasst und prozessiert werden.



Abb. 08: Oberflächenanalyse zwei verschiedener GDL Typen und Schichtdickenmessung von Katalysatorschichten mittels konfokaler Laserscanning Mikroskopie



Neben der Oberflächencharakterisierung von Katalysatorschichten ist weiterhin dessen Materialzusammensetzung, insbesondere die flächige Beladung und Verteilung von Platin und Ionomer von Interesse. Zur Bestimmung dieser soll ein Gerät zur Elementbestimmung mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (µXRF) zum Einsatz kommen.

1.2.3 Inbetriebnahme der in-situ Messtechnik

1.2.3.1 Einzelzell-Teststand zur Komponenten-Charakterisierung

Zu Projektbeginn wurden am Fraunhofer ISE entwickelte Teststände in Betrieb genommen (Abb. 09:). Das Teststandskonzept erlaubt einen Druckbetrieb, eine zuverlässige und dynamische Befeuchtung von Anoden- und Kathodengas und einen weiten Durchflussbereich für geringe bis hohe Stromdichten. Es werden die elektro-chemischen Charakterisierungsmethoden Polarisationskennlinien, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Zyklovoltammetrie (CV), Linear Sweep Voltammetrie (LSV) und Grenzstromdichtemessungen (iLim) sowie inzwischen auch CO-Stripping und CO-Displacement eingesetzt.



Abb. 09: Einzelzell-Teststand des Fraunhofer ISE

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.2.3.2 Labortestzelle

Zur Komponenten-Charakterisierung wird eine vom Fraunhofer ISE in Abstimmung mit baltic Fuel Cells GmbH entwickelte differenzielle Testzelle eingesetzt (Abb. 10:). Der Vorteil ist, dass die Entwicklung dem Stand der Wissenschaft entspricht und gleichzeitig die optimale Handhabung des balticQuickConnect-Systems erreicht wird. baltic bietet die Testzelle "high Amp" der Fachöffentlichkeit an.



Abb. 10: Testzelle des Fraunhofer ISE. Gemeinschaftsentwicklung mit balticFuelCells

1.2.3.3 Methodik zur in-Situ-Charakterisierung

Charakterisierung in differenziellen Labortestzellen

Das Charakterisierungsprotokoll zielt darauf ab, das Verhalten der hergestellten CCMs hinsichtlich der Wirkzusammenhänge zwischen Materialstruktur und Betriebsverhalten zu verstehen. Es werden vollständige Polarisationskennlinien aufgenommen und zusätzlich in jedem Lastpunkt die Impedanz gemessen. Diese Charakterisierung wird zu Testbeginn (Begin of Test, BoT) und nach Abschluss des Tests (End of Test, EoT) durchgeführt, wobei eine Schnellalterung stattfindet, um das Alterungsverhalten aufzunehmen (Abb. 11:).

Break-In, Cell Conditioning	
BoT Characterization	Polarization Curves (wet, dry), Cyclic Voltammetry, Linear Sweep Voltam- metry, Impedance Spectroscopy, Limiting Current Measurement
Accelerated Catalyst De- gradation	3000 Rect. Cycles 0.6 – 1.0 V (1s/1s), H2/N2 T = 90°C, RH = 100%
Cyclic Voltammetry	
Accelerated Support De- gradation	2h Steady State – 1.3 V H2/N2 T = 80°C, RH = 100%
EoT Characterization	

Abb. 11: Charakterisierungsprotokoll des Fraunhofer ISE zur Untersuchung der Katalysatorschichten hinsichtlich ihres Betriebsverhaltens (insitu)

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Charakterisierung in Kurzstapeln

Zukünftig sollen MEAs im Vollformat getestet werden, um lokale Effekte in einem realen Zellstapel zu charakterisieren. Dazu wurden zwei 10 kW-Teststände der Fa. MS2 aus Baden-Württemberg beschafft und inbetriebgenommen (Abb. 12:).



Abb. 12: Kurzstapel-Teststand des Fraunhofer ISE. Ein zweiter Teststand steht unmittelbar neben dem gezeigten.

1.3 AP Q.3 Erprobung von QS-Verfahren

Ex-situ Analytik von im Labor hergestellten Katalysatorschichten 1.3.1

Der Fokus dabei liegt auf der Vermessung der Schichthöhe und Mikroskopie. Dazu wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und ein Focussed Ion Beam Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) des Fraunhofer ISE genutzt.

Weiterhin wurde im Rahmen des Projektes ein konfokales Laserscanning Mikroskop beschafft (s. Kap. 1.2.2.2), um die Oberflächenstruktur der gedruckten Komponenten hinsichtlich möglicher Mikro-Defekte sowie ihrer allgemeinen Beschaffenheit zu untersuchen. Ergänzend zu dieser sehr detaillierten kleinflächigen Analyse ist zusätzlich die großflächige Oberflächenanalyse mithilfe von Weißlicht Interferometrie durch ein optisches 3D-Profilometer möglich. Diese schnelle Oberflächenanalyse geht damit einen ersten Schritt in Richtung einer potenziellen Qualitätssicherung großer Flächen während des Produktionsprozesses.

Neben der Charakterisierung von Oberflächen, Schichtdicken und Defekten ist ebenfalls die Materialzusammensetzung, insbesondere die Quantifizierung der Platin-Beladung von Interesse. Hierzu soll ein Gerät zur Elementbestimmung mittels Mikro Röntgenfluoreszenzanalyse (µXRF) beschafft werden. Dies ermöglicht die flächige Quantifizierung der Masse und der Verteilung des Platins in der gedruckten Katalysatorschicht und lässt potentiell auch Rückschlüsse auf verschiedene Ionomer-Charakteristika zu.

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen wird das Verständnis für die eingesetzten Druckprozesse und ihre Effekte auf die Schichtstruktur geschaffen. Je nach Beschichtungsprozess werden einzelne Katalysatorschichten aufeinander gedruckt. Daher ist es wichtig, die Interaktion zwischen den einzelnen Katalysatorschichten zu verstehen und wie diese Druckprozesse die Grenzschichten beeinflussen. Deswegen wurden REM-Aufnahmen von drei (mittels Siebdruck) aufeinander gedruckten Katalysatorschichten gemacht und analysiert (Abb. 13:).



(e)

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum



Abb. 13: zeigt keine sichtbaren Grenzschichten für eine, zwei oder drei aufeinander gedruckten Katalysatorschichten. Die korrespondierenden EDX-Aufnahmen (Energy Dispersive X-Ray) zeigen ebenfalls eine homogene Verteilung der Elemente C, F und Pt unabhängig von der Anzahl der aufeinander gedruckten Katalysatorschichten.

Focused Ion Beam-Rasterelektronen-Mikroskopie (FIB-SEM) wird genutzt, um die Strukturen Katalysatorschichten zu untersuchen. Die ausgewählten Katalysatorschichten hatten eine Platinbeladung von 0,25 mg cm⁻². Die Segmentierung wird in Abb. 14: gezeigt.





Mit dem FIB-SEM können die lokalen Strukturen über die Höhe der Katalysatorschicht betrachtet werden (Abb. 15:).



Abb. 15: 2D-Wiedergabe der mit FIB-SEM ausgewerteten Orte über die Höhe der Katalysatorschicht.



Mit Hilfe von Energy Dispersive X-Ray-Auswertungen (EDX) wird die Elementzusammensetzung in den Katalysatorschichten erfasst (Abb. 16:): Das Pt/F-Verhältnis in der Katalysatorschicht mit Ionomer-Gradienten zeigt die erwartete Abnahme von GDL hin zur Membran. In der homogenen, mit Mehrfachdruck erzeugten Katalysatorschicht wurden kleine Veränderungen festgestellt, die sich durch den Lösemitteleintrag einer frisch gedruckten Schicht in die untere, bereits getrocknete Schicht erklären lassen.



1.3.2 Entwicklung von Auswertemethoden für die Messergebnisse

Da bei der in-situ-Charakterisierung der gefertigten Membran-Elektroden-Einheiten eine Vielzahl unterschiedlicher elektrochemischer Analyse-Methoden zum Einsatz kommt (z.B. Impedanz, Cyclovoltammetrie, Linear Sweep Voltammetrie, Grenzstromdichtemessungen, CO-Stripping und CO-Displacement, sowie unterschiedlichste Datentypen von mehreren Geräten zusammen verarbeitet werden müssen, wurde eine Software-Oberfläche entwickelt, die die vollautomatisierte Auswertung all dieser Daten ermöglicht.

Im Rahmen dieser Software werden die Daten zunächst anhand von festgelegten Schlüssel-Parametern gesammelt und in Form von Meta-Daten nach jeweiliger

Methode kategorisiert. Im Anschluss wird jedes Datenpaket mit der dafür vorgesehenen programmierten Analysefunktion prozessiert (s. Abb. 17:).

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 17: Software-basierte Auswertung der Ergebnisse aus der in-situ-Charakterisierung



Die aus der jeweiligen Auswertemethodik ermittelten Kennzahlen werden erneut in Form von Meta-Daten kategorisiert und abgelegt. Mithilfe der Software sind dann eine weitere Visualisierung sowie der Vergleich verschiedener Messungen miteinander möglich. Neben der Betrachtung der analysierten Kennwerte ist auch die Analyse der Rohdaten des jeweiligen Testlaufs möglich. Dies dient unter anderem zur Kontrolle von Prozessparametern wie Temperatur, Druck, Gasfeuchten und Zellspannung während des Zellbetriebs.

1.4 AP Q.4 Unterstützung Harmonisierung und Standardisierung

Die Abteilung Brennstoffzellensysteme des Fraunhofer ISE unterstützt die nationalen und internationalen Arbeiten zur Harmonisierung und Standardisierung im Bereich Brennstoffzellen in folgenden Gremien:

- International: IEC TC 105 "Fuel cell technologies", dort in folgenden Arbeitsgruppen:
 - o WG 2: "Fuel cell modules"
 - WG 7: Portable fuel cell power systems Safety
 - WG 8: Micro fuel cell power systems Safety
 - o WG 9: Micro fuel cell power systems Performance
 - o WG 10: Micro fuel cell power systems Interchangeability
 - o WG 11: Single cell test methods for PEFC and SOFC
 - o ahG 11: Accelerated stress testing
- National:
 - DKE/K 384 "Brennstoffzellen" (nationales Spiegelgremium zum IEC TC 105)

Fachausschuss "Wasserstoff und Brennstoffzellen" der VDI GEU und der ETG im VDE

1.5 AP H.1 CCM-Herstellungsverfahren

1.5.1 Anforderungsprofil für die Verfahren

Für die Auswahl geeigneter Beschichtungsverfahren, wurden allgemeine Anforderungen an den Prozess in Abb. 18: zusammengestellt.



Abb. 18: Übersicht über die Anforderungen an einen Beschichtungsprozess

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Dabei wird von einem Decal-Transferprozess (engl., Indirect CCM) ausgegangen. Für die direkte Beschichtung von Membran oder Gas Diffusionsschicht (GDL) gelten gesonderte Prozessanforderungen. Zunächst bestimmt die Funktionalität der Katalysatorschicht ihre

Herstellung, wie beispielwiese die Anforderungen an die verwendeten Rohmaterialien und Mischungsverhältnisse in der Paste.

Diese bestimmen innerhalb einer Paste bzw. Suspension deren Mikrostruktur und damit die Rheologie. Der Spielraum zur Anpassung der Paste an das jeweilige Beschichtungsverfahren ist durch die Änderung der Lösemittel und des Feststoffanteils gegeben. Für die Beschichtung durch Sprühen werden Pasten mit einem Feststoffanteil zwischen 3-5 gew. % verwendet. In Kontrast dazu steht z.B. das Siebdruckverfahren mit ca. 17-25 gew. % Feststoffanteil.

Des Weiteren müssen bei der Wahl des Beschichtungsverfahrens die Freiheitsgrade der Prozessregelung beachtet werden. Die Möglichkeit durch Prozessparameter die gedruckte Schicht in ihren Eigenschaften wie Schichtdicke und Schichtmasse zu beeinflussen ist besonders wichtig für eine automatisierte Prozesskontrolle und -regelung. Zugleich ist die Möglichkeit der strukturierten Applikation (insb. in-plane Gradienten) von Katalysatorschichten nicht bei allen Beschichtungsverfahren gegeben (vgl. Schlitzdüse und Siebdruck).

Ein geeignetes Beschichtungsverfahren soll außerdem möglichst niedrige Investitionsund Betriebskosten aufweisen. Diese werden durch die Komplexität des Prozesses, der Anzahl an nötigen Prozessschritten, den Durchsatz und dem Materialeinsatz bestimmt.

1.5.2 Identifikation geeigneter Technologien

Als Referenzprozess am Fraunhofer ISE wurde der Flachbettsiebdruck etabliert. Dafür wird zunächst eine Katalysatorpaste aus Pt/C (Katalysatorpulver), lonomer und Lösemittel hergestellt. Diese wird mittels Siebdruck zu einer Katalysatorschicht auf eine Decalfolie (Transferfolie) verdruckt und getrocknet. Die Trockenschichtdicke eines Siebdruckvorgangs beträgt ca. 2-3 µm. Um bei konstantem Pt/C-Verhältnis eine höhere Katalysatorbeladung zu erreichen werden typischerweise mehrere Schichten aufeinander gedruckt (Abb. 20:) oder gröbere Siebgewebe verwendet.

Im Allgemeinen können Druckverfahren in Prozesse mit und ohne Kontakt zum Substrat eingeteilt werden, wie die Übersicht in Abb. 18 zeigt. Am Häufigsten erfolgt die Beschichtung im Labormaßstab über die Verwendung einer Streichklinge (Blade Coating) [1] oder über das Sprühverfahren [2]. Es wurde ebenfalls der Einsatz der Schlitzdüse zur Herstellung von Membran, Anode und Kathode mit anschließendem Heißpressen zur Gas-Diffusionsschicht (GDL) [3] oder zur Steigerung der Produktionsrate im Vergleich zum Sprühverfahren [4] verwendet. Auch das kontaktlose Inkjet-Verfahren wurde bereits verwendet, um Katalysatorschichten herzustellen, beispielweise über die direkte Beschichtung der Membran [5–7] oder die Beschichtung der GDL bzw. MPL (Mircoporous Layer) [7]. Besonders poröse Schichten lassen sich über die Applizierung von Nanofasern mit Electrospinning (engl.; Elektrospinnen) herstellen. Hwang und Elabd entwickelten einen Prozess für das simultane Electrospinning und –spraying (engl.: -sprühen), wobei Polymerstränge durch Electrospinning auf einen rotierenden Zylinder appliziert wurden und danach durch Electrospraying das Kohlenstoff-Platin-Gemisch aufgebracht wurde [8].

Hwang et al. zeigte, dass der Flachbettsiebdruck als alternativer Beschichtungsprozess sogar homogenere Oberflächenstrukturen bei Abscheidung auf die mikroporöse Schicht (MPL) im Vergleich zum Sprühverfahren aufwies [9]. Flachbettsiebdruckverfahren haben im Allgemeinen ein höheres Potential zur Durchsatzsteigerung im Vergleich zum Sprühen, dennoch muss das zu beschichtende Substrat während des Druckvorgangs angehalten werden. Der Rotationssiebdruck hingegen bietet die Möglichkeit zur kontinuierlichen Prozessführung und würde somit eine weitere Skalierungsstufe zum Rolle-zu-Rolle Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum Prozess darstellen, welcher aber bisher noch nicht im Zusammenhang mit der CCM-Fertigung für Brennstoffzellen in der Literatur zu finden ist.

Erprobte Verfahren zur Steigerung des Durchsatzes, wie z.B. der Flexodruck (Hochdruck) [10] oder Gravurdruck (Tiefdruck) [11,12] der Katalysatorschicht wurden bereits erfolgreich evaluiert. Mauger et al. Untersuchte, inwiefern der Schichtauftrag bzw. die Platinbeladung über die Prozessgeschwindigkeit und das Volumen-Verhältnis des Gravur-Zylinders kontrolliert werden kann [11]. Die Steuerung der Druckqualität über die Prozessparameter ist essenziell für die Wahl des Beschichtungsverfahrens.



schiedene Beschichtungstechnologien

Durch das Potential des hohen Durchsatzes werden im Rahmen von HyFab die Technologien Schlitzdüse, Flexodruck und Gravurdruck mit dem ISE-Basisprozess des Flachbettsiebdrucks verglichen. Eine entsprechende Multifunktionsdruckanlage wird dafür beschafft (siehe Kapitel 1.5.3.2).

> Abb. 20: Herstellung von CCMs am Fraunhofer ISE mittels Siebdruck. Die Katalysatorbeladung wird mittels Wiegen ermittelt.



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.5.3 Auswahl, Beschaffung und Inbetriebnahme von Geräten

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 21: Laborinfrastruktur am Fraunhofer ISE zur Herstellung von Katalysatorschichten



1.5.3.1 Pastenproduktion

Die Beschaffung und Inbetriebnahme einer inerten Glovebox, im Rahmen eines öffentlichen Ausschreibungsverfahrens, hat erfolgreich am 26.02.21 stattgefunden. Sie dient zur Verarbeitung von pulverförmigen Nanopartikeln, bewertet nach dem STOP-Modell des Arbeitsschutzgesetzt § 5. Zudem ist der Umgang mit organischen Lösungsmitteln in Anwesenheit der Katalysatorpartikel wie Platin nicht vernachlässigbar, da der direkte Kontakt die Entflammung des Lösungsmittels verursacht. Hervorgerufen wird diese Selbstentzündung durch eine exotherme Oxidationsreaktion (begünstigt durch den katalytischen Effekt des Platinpartikels), wenn die Wärmeproduktionsrate die Wärmeabfuhr übersteigt. Durch das hermetisch geschlossene System sowie die Stickstoffatmosphäre, wird eine mögliche Exposition des Personals mit Stäuben sowie die Entflammung von Dispersionen, vollständig vermieden. Zudem wurde die Absaugung von Stäuben oder Aerosolen am Einlass-/Auslassventil durch zwei HEPA Filter der Klasse H14 (mit hohem Abscheidungsgrad) bestückt, damit das Abluftsystem und etwaige Leckagen eine Kreuzkontamination im Labor verhindern. Für die Handhabung diverser organischer Lösungsmittel innerhalb des Glovebox wird zusätzlich ein Aktivkohlefilter eingebracht, um die Konzentration von Lösungsmitteldämpfen in der abgeschlossenen Atmosphäre zu senken. Bei staubförmiger Verteilung und gefahrbringender Staubmengenkonzentration erfolgt eine zusätzliche Reinigung durch das Laminarflowsystem, ebenfalls mit HEPA Filter H14.

Während der Zugabe des Katalysatorpulvers, wird die Suspension durch einen Magnetrührer vordispergiert. Anschließend sollen durch die Verwendung des Speedmixers und des Ultraschallbades verbliebene Agglomerate aufgebrochen werden. Abb. 23: zeigt die im Rahmen von HyFab bestellten Geräte für die Herstellung einer homogenisierten Suspension. In der jeweiligen Bildunterschrift wird ebenfalls der Verwendungszweck darstellt.



Speedmixer (Dispergierung von Suspensionen)



Kälte-Umwälzthermostat (Kühlung bei Upscaling Pastenanmischung)



Mikrowaage (Wiegen von Katalysatorschichten)



Ultraschallbad (Reinigen von Komponenten & Pastendispergierung)



Präzisionsstanze (Ausstanzen von Membranen, Dekalfolien & GDLs)



Drehschieberpumpe (Feuchtigkeitsredukton in Pulvern)



Abrauchabzug (Reinigung von Bauteilen und Pastenverarbeitung)



Magnetrührer (Dispegierung von Pasten)

Des Weiteren wurden Laborinfrastrukturmaßnamen durchgeführt, welche die Verlegung von Elektrik, Abluftstrom und Verteilung von Druckluft, Stickstoff und DI-Wasser umfassen. Das Labor für die Pastenformulierung und Herstellung der Katalysatorschichten wurde vollständig aufgebaut und inbetriebgenommen.



Abb. 23: Glovebox-System zur Herstellung von Katalysatortinten in einer inerten Atmosphäre

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 22: Geräte zur Produktion von Katalysatorschichten, welche im Rahmen HyFAB bereits geliefert und in Betrieb genommen wurden.

1.5.3.2 Beschichtungsprozess

Die verwendeten Decalfolien werden vor und nach jeder Beschichtung gewogen, um die Platin-Beladung zu bestimmen. Da in einem zukünftigen Rolle-zu-Rolle Prozess die Decalfolie vor der Beschichtung nicht zerschnitten wird, muss das Flächengewicht bekannt sein. Um dieses zu bestimmen, wurde eine Präzisionsstanze und eine Waage bestellt (siehe Abb. 23:). Durch die Verwendung der Stanze sollen die Fertigungstoleranzen und die sich daraus ergebenden Abweichungen der Platinbeladung des Decal-Flächengewichts gemessen werden.

Zentraler Bestandteil der HyFab ist eine multifunktionale Beschichtungsanlage, welche die Applikation von Katalysatorschichten und Trocknung mit verschiedenen Verfahren ermöglicht. Bei der Auswahl von relevanten Beschichtungsverfahren wurde auf Synergien mit den bestehenden PV Pilot-Linien am Fraunhofer ISE gesetzt. So sind bspw. Halbautomatische Siebdrucksysteme bereits verfügbar.

Die zukünftigen Schlüsselverfahren zur Hochdurchsatzbeschichtung von Substraten wurden identifiziert als: Beschichtung durch Schlitzdüse und rotative Verfahren wie Flexodruck (Hochdruck) und Gravurdruck (Tiefdruck). Diese Verfahren bieten das Potential für die Nutzung in einem kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Prozess.

Der Flexodruck und Gravurdruck sind in der Verpackungsindustrie etablierte Beschichtungsverfahren, mit welchen geringe Nassschichtdicken mit niedrigviskosen Pasten gedruckt werden. So kann mit diesen Verfahren die Komposition einer Katalysatorschicht durch das Aufbringen von dünnen Einzelschichten (500nm -1µm) präzise eingestellt werden. Zudem ist die Applikation von strukturierten Schichten möglich. Insgesamt ermöglichen die ausgewählten Rotationsdruckverfahren eine Reduzierung der Platinbeladung bei der Herstellung von MEA im kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle Betrieb und so eine starke Reduzierung der Produktionskosten. Eine schematische Darstellung dieser Verfahren ist in Abb. 25: zu sehen. Bevor diese Verfahren in einem Rolle-zu-Rolle Prozess zum Einsatz kommen, sollen sie im Druck von Einzelschichten evaluiert werden. Die Spezifikationen für die Ausschreibung einer solchen Multifunktionsdruck-Anlage wurden in einem Leistungsverzeichnis festgelegt.



Abb. 24: Schematische Übersicht über verschiedene Druckverfahren. [Quelle: A. Lorenz, "Evaluierung von Rotationsdruckverfahren für die Metallisierung von Silicium-Solarzellen", Dissertation, 2017]

Dabei wird ein Substratschlitten mit Vakuum-Ansaugung durch einen porösen Stein mit einstellbarer Geschwindigkeit durch das Druckwerk fahren. Dieses Druckwerk wird die Optionen des Flexodruck-, Gravurdruck- und Schlitzdüsenbeschichtung enthalten. Nach der Beschichtung fährt der Substrattisch durch verschiedenen Trocknungseinheiten. Da zukünftig die Art der Trocknung ebenfalls untersucht werden soll, kann durch Konvektion, Infrarot und UV-Licht getrocknet werden. Die Konvektionstrocknung soll aus Sicherheitsgründen in einer Stickstoffatmosphäre stattfinden. Diese kann damit als Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum Vortrocknungsmethode verwendet werden. Nachdem die Schicht getrocknet ist, fährt der Schlitten zurück und sie kann erneut bedruckt werden. Die oben beschriebene Multifunktionsdruckanlage wurde im Verhandlungsverfahren mit Teilnahmewettbewerb ausgeschrieben. Der Auftrag wurde am 23.02.21 erteilt und die Auftragsbestätigung am 14.04.21 empfangen. Die Anlage wird im ersten Quartal 2022 geliefert.

Zudem wurde das Hyfab Teillabor in der Zwischenzeit für die Aufstellung erschlossen. Es wurden diverse Laborbegehungen durchgeführt und Prüfungen hinsichtlich elektrischer Anschlussleistung, Volumenströme von Medien und Flächenlast durchgeführt sowie entsprechende Maßnahmen getroffen, um die Anlage einbringen zu können.

1.5.4 Herstellung von CCMs

1.5.4.1 Untersuchung der Pastenalterung

Vor der Bewertung von verschiedenen Technologien für die MEA-Herstellung auf Basis von Druckverfahren muss die Vergleichbarkeit gewährleistet sein. Einen signifikanten Einfluss auf die Vergleichbarkeit hat – neben der Reproduzierbarkeit der Pastenherstellung – auch die Langzeitstabiliät der Paste. Im Folgenden wird ein exemplarischer Versuch dargestellt, welcher auch für die Auswahl bzw. den Einkauf von analytischen Messgeräten in HyFab relevant ist. Abb. 26: zeigt den durchgeführten Experimentplan.

Gruppe 1 2 Tinten (=14ml), Lagerungszeit: 0 Tage	Gruppe 2 2 Tinten (=14ml), Lagerungszeit 43 Tage				
Tintenherstellung: 60wt%Platin auf Kohlenstoff (ThermoFisher), 30wt% Ionomeranteil, 7ml Batchsize, Dispergier-Zeit: 1,5h					
Wiegung (3x)					
Aktivierung der Tinte: 30 min Magnetrührer, 400rpm					
 <u>Thermo-gravimetrische Analyse:</u> 3 Messungen, 35°C-400°C, 0,5K/min <u>Rheologische Messungen:</u> Anton-Paar, Platte-Platte Geometrie, 200µm Abstand, 3x Viskosität, 3x Fließgrenze Partikelgrößenmessungen: Laser Diffraction Particle Size Analyzer I SI3320, Verdüngung: 1% Parte, 3x 3 					
Messungen					
Siebdruck: 12 Dekale, Doppeldruck mit 230/30/22.5°-Sieb, Trocknungszeit 20min bei 110°C, Zielbeladung: 0,3mgPt/cm²					
Wiegung (3x)					
Transferierung von 4 Dekalen auf Halb-CCM					
Teststand: in-situ Charakterisierung von jeweils 2 gleichen CCMs					

Vor den Messungen wurde eine 43 Tage gealterte Paste durch Magnetrühren erneut "aktiviert", damit Sedimentationseffekte ausgeschlossen werden können. Zunächst sollte festgestellt werden, ob sich die gealterte Paste über den Zeitraum von 43 Tagen chemisch verändert hat. Dazu wurden beide Pasten thermogravimetrisch mit Hilfe des in Abb. 04: dargestellten TGA5500 von TA Instruments untersucht. Bei diesem Verfahren wird die jeweilige Paste in einen Tiegel gegeben, welcher durch eine Wiegevorrichtung gewogen wird. Dieser Tiegel wird dann in eine temperierbare Kammer gefahren, in welcher verschiedene Temperaturrampen eingestellt werden können. Abb. 27:zeigt die Gewichtsabnahme von jeweils drei Proben. Beide Pastenrezepturen haben einen Feststoffanteil von 15wt%, was auch durch die Messung bestätigt werden kann. Es lässt sich allerdings kein Unterschied zwischen der frischen und gealterten Paste feststellen. Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 25: Experimentplan zur Untersuchung der Pastenalterung



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 26: Thermogravimetrische Analyse der Pasten. Links: Angelegtes Temperaturprofil, Rechts: Gewichtsreduzierung in Abhängigkeit der Temperatur.

Die rheologischen Messungen wurden an einem Rotationsrheometer MCR702 von Anton-Paar mit aufgerauter Platte-Platte Geometrie durchgeführt. Da es während der Messung zum Ausdampfen der Lösemittel in der Paste kommen kann, wurde der dadurch entstehende Quereinfluss auf die Viskosität zuvor untersucht. Bei einer Scherrate von $20s^{-1}$ beträgt die Viskositätsänderung nach 20 min $\Delta\eta(20s^{-1}; 20min) = 0.025Pas$. Diese Änderung wird erst in hohen Scherratenbereichen relevant und ist abhängig von der gewählten Pastenrezeptur, sowie deren Lösemittel. Abb. 28: zeigt die rheologischen Untersuchungen der gealterten und frischen Paste. Dabei sind geringe Unterschiede der Nullviskosität im Bereich geringer Scherraten (linke Abbildung) zu erkennen. Durch die Messung der Fließgrenze (rechte Abbildung) bestätigt sich, dass die frische Paste eine etwas höhere Fließgrenze aufweist, was auf eine erhöhte Strukturfestigkeit der Paste zurückzuführen sein kann. Die Fließgrenzen betragen $\tau_{y,43d} \approx 0,15$ Pa und $\tau_{y,0d} \approx 0,4$ Pa.



Abb. 27: Rheologischer Vergleich der gealterten (schwarz) und frischen (rot), gemessen mit einem Rotationsrheometer. Gezeigt wird die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Scherrate (links) und Abhängigkeit der Scherung von der Schubspannung (rechts).

Für die anschließenden Partikelgrößenmessungen mit Hilfe des Laser Diffraction Particle Size Analyzers LSI3320 wurden Proben der Pasten mit Ethanol verdünnt und jeweils neun Mal vermessen. Abb. 29: zeigt die Partikelgrößenverteilung der frischen und gealterten Pasten, sowie deren Messung mit und ohne Ultraschall. Die frische Tinte zeigt in beiden Fällen kleinere Agglomerate als die gealterte Paste. Dies könnte daran liegen, dass Agglomerate in der frischen Paste nur 1,5h Zeit hatten sich aneinander zu binden.



Abb. 28: Partikelgrößenverteilung von verdünnten Pastenproben mit und ohne Ultraschall während der Messung. Verglichen werden Partikelgrößen der frischen (rot, blau) und gealterten (schwarz, grau) Pasten.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Nach dem Verdrucken der Pasten wurden jeweils zwei Katalysatorschichten mit vergleichbarer Platinbeladung auf eine Membran transferiert und im Teststand in-situ charakterisiert. Die Polarisationskurven in Abb. 30: und Abb. 31: zeigen besonders bei feuchten Testbedingungen (RH=100%) im Massenstrombereich eine leicht erhöhte Spannung um ca. 50mV für die gealterten Katalysatorschichten. Dies könnte auf eine bessere Ausbildung des Ionomerfilms um die Kohlenstoffpartikel zurückzuführen sein. Durch eine stärkere Anbindung des Ionomers an die Kohlenstoffpartikel könnte die Bindung an das umgebende Lösemittel abgeschwächt werden, wodurch sich auch die geringere Fließgrenze und die größeren Agglomerate erklären lassen.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität hat gezeigt, dass bei gegebenem Pastenrezept die Alterung von 43 Tagen keine negativen Auswirkungen auf die Leistungsdichte im Betrieb der Brennstoffzelle hat. Die Vergleichbarkeit von Versuchen zu MEA-Technologieentwicklung mit frischer und gealterter Paste (insb. bei feuchten Testbedingungen in der in-situ Charakterisierung) muss allerdings weiter diskutiert werden.



Abb. 29: Polarisationskurven der frischen "Day_0" und gealterten "Day_43" Pasten mit Angabe der Platinbeladungen bei 100% relativer Luftfeuchte und 2bar Druck

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum



Abb. 30: Polarisationskurven der frischen "Day_0" und gealterten "Day_43" Pasten mit Angabe der Platinbeladungen bei 40% Luftfeuchte und 1,5 bar Druck

1.5.4.2 Untersuchung der Pastenrheologie

Die Eigenschaften der verwendeten Materialien für die Pastenherstellung haben direkten Einfluss auf das rheologische Verhalten der Paste. Dieses ist besonders entscheidend in jedem Druckprozess und beeinflusst letztendlich die Mikrostruktur und Funktionalität der Katalysatorschicht während des Betriebs. Die Auswahl des richtigen Rheometers in der Pastenanalytik ist daher von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung von MEA-Technologien. Exemplarisch wird im Folgenden eine Versuchsreihe zur Beschreibung der Korrelation zwischen Rohstoffen und Pastenrheologie dargestellt.

Nachfolgend werden verschiedene Pasten-Variationen und ihr Einfluss auf die Rheologie gezeigt. Da bereits in vorherigen Studien gezeigt werden konnte, dass ein Ionomer- zu Kohlenstoff-Verhältnis I/C=0,7 zu einer optimalen Leistung während des Betriebs führt, wird bei allen rheologischen Untersuchungen dieses Verhältnis beibehalten.

Abb. 32: zeigt die Viskosität von Vulcan-Pasten mit unterschiedlichen Lösemittelanteilen. Es wurde ein Rotationsrheometer der Firma Anton-Paar (MCR702) eingesetzt. Da das lonomer in einer wässrigen Dispersion vorliegt, wird bei Verringern des Lösemittelanteils auch ein Teil des Wassers ausgedampft. Somit bleiben die Mischungs-Verhältnisse der Lösemittel untereinander konstant. Wie zu erkennen ist, steigt die Viskosität mit erhöhtem Feststoffanteil der Paste. Es lässt sich erkennen, dass bei zu hohem Feststoffanteil eine Sättigung des Kohlenstoffs im Lösemittel einstellt. Des Weiteren kollabiert das scherverdünnende Verhalten bei zunehmender Lösemittelmenge zu newtonschem Verhalten. Die Viskosität des Lösemittelgemisches ($\eta = 6x10^{-3}Pas$) wird dabei allerdings noch nicht erreicht.



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 31: Dynamische Viskosität für Vulcan-Pasten mit verschiedenen Feststoffanteilen. Die Lösemittelverhältnisse untereinander sind konstant, I/C=0.7

Die Unendlichkeitsviskosität steigt allerdings weniger stark mit dem Feststoffanteil, verglichen mit der Nullviskosität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in allen Pasten das gleiche Kohlenstoffpulver und dazu Ionomer verwendet wurde. Die Primärpartikelgröße ist daher konstant, sodass bei ausreichend großer Scherung nahezu alle Agglomerate aufbrechen werden, wodurch sich bei hohen Scherraten alle Kurven aneinander annähern.

Unterschiedliche Kohlenstoffpulver und unterschiedliche Platinanteile wirken sich sehr stark auf die Porenstruktur der Katalysatorschicht aus. Abb. 33: zeigt die abnehmende, spezifische Oberfläche von Ketjenblack, bei Erhöhung des Platinanteils. Es wurde dabei ein BET-Messgerät der Firma Quadrasorp eingesetzt. Des Weiteren wurden ebenfalls die Pulver VulcanXC72R und des Herstellers Umicore untersucht.

Katalysatorpulver	spezifische Oberfläche [m²/g]
11wt%Pt auf Ketjenblack	748
21wt%Pt auf Ketjenblack	663
31wt%Pt auf Ketjenblack	578
41wt%Pt auf Ketjenblack	480
50wt%Pt auf Ketjenblack	397
60wt%Pt auf Ketjenblack	334
Vulcan XC72R	230
48wt% Pt Umicore Elyst 0550	396
20wt% Pt Umicore Elyst 0380	74

Abb. 32: Durch Stickstoffadsorption gemessene spezifische Oberfläche (nach BET-Methode) für unterschiedliche Platinanteile auf Ketjenblack, zwei Umicore-Pulver (Anode Pt20 und Kathode Pt50) und VulcanXC72R

Der rheologische Vergleich dieser Pulver bei Dispersion in üblichen Pastenrezepturen zeigt einerseits eine Abhängigkeit der Viskosität von der BET-Oberfläche für die Platin-20-Proben. Andererseits ist die Viskosität nicht nur von der BET-Oberfläche des Pulvers abhängig, wie die Platin-50-Proben (Abb. 34:). Trotz ähnlicher BET-Oberfläche von Umicore Pt50 und Ketjenblack mit 50wt% Platin, weist die Umicore-Probe eine niedrigere Viskosität auf. Dies zeigt, dass weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Katalysatorpulver notwendig sind, um ihre Auswirkungen auf das rheologische Verhalten und schließlich das Verhalten von MEA im Betrieb zu verstehen.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum



Abb. 33: Auswirkungen der BET-Oberfläche auf die Viskosität der Pasten. Oben: Vergleich Pt20 auf Ketjenblack vs. Umicore Pt20, unten: Vergleich Pt50 auf Ketjenblack vs. Umicore Pt50

1.5.4.3 Modellierung der Pastenrheologie

Die physikalische Beschreibung des Fließverhaltens von Katalysatorsuspensionen ist ein weiterer Schritt zur Optimierung der Pastenzusammensetzung und der Abstimmung auf den jeweiligen Druckprozess. Unterschiedliche Feststoffanteile, Katalysatorpulver, Ionomere oder Lösungsmittel haben auch eine Änderung der rheologischen Eigenschaften und somit der Mikrostruktur der Suspension zur Folge. Anhand der Messdaten in Abb. 32 sollen unterschiedliche viskoelastische Fließmodelle angewandt werden, um zu prüfen, welche Modellparameter die Viskosität der Katalysatorsuspensionen am besten beschreiben. Dazu ist eine Übersicht von verschiedenen Modellen aus der Literatur in Abb. 35 gegeben. Das am häufigsten angewandte Modell ist das sogenannte Power-Law Modell nach Ostwald und de Waele. Durch den Fließindex n kann es für n=1 newtonisches Fließverhalten, für n<1 scherverdünnendes (strukturviskos bzw. pseudoplastisch) und für n>1 scherverdickendes (dilatant) Verhalten abbilden.



Diese Modelle sollen auf die bereits gemessenen Viskositätskurven angewandt werden. Hier zeigt sich auch direkt die Limitation des Power-Law Modells. In Abb. 36 a) ist der Fit des Power-Law Modells auf die Messdaten dargestellt. Nur im grünen Bereich gibt es eine Übereinstimmung, wodurch die Vorhersage für hohe Scherraten nicht gegeben ist. Diese ist allerdings notwendig, da besonders während Beschichtungsprozessen bei hohen Prozessgeschwindigkeiten hohe Scherraten auftreten können. In Siebdruckprozessen kann die Katalysatorpaste Scherraten von 10⁴ s⁻¹ ausgesetzt sein. Messdaten in diesem Bereich mit einem Rotationsrheometer zu erlangen ist aufgrund von Pastenaustritt aus dem Messspalt nicht möglich.

Das Carreau-Yasuda-Cross Modell wird häufig für die Beschreibung der Fließeigenschaften von Polymerschmelzen verwendet. Die Nullviskosität η_0 (Plateau bei geringen Scherraten) und Unendlichviskosität η_{∞} (Plateau bei hohen Scherraten) sind zentrale Parameter für die Anpassung an die Messdaten. Durch Vereinfachungen können weitere Modelle von bspw. Sisko, Cross, Carreau oder Yasuda hergeleitet werden. Wie in Abb. 36 b) zu sehen ist, können die Viskositätswerte bei hohen Scherraten durch die Unendlichviskosität gut abgebildet werden. Allerdings sind die Parameter wie der Yasuda-Exponent und die Nullviskosität durch fehlende Daten überbestimmt. Daher sollte für diese Messdaten das Sisko Modell verwendet werden. Ein Beispiel für die Korrelation von Pasten-Eigenschaften und Modellparametern ist in Abb. 35 d) dargestellt.

Zukünftig soll auch das Herschel-Bulkley Modell angewendet werden, da dieses auch die Fließgrenze bei geringen Scherraten berücksichtigt.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 34: Übersicht über verschiedene viskoelastische Modelle, welche geeignet sind zur Beschreibung von scherverdünnendem Verhalten [13]



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 35: Vergleich verschiedener rheologischer Modelle zur Beschreibung der Viskosität von Katalysatortinten verschiedener Feststoffanteile: a) Fit des Power Law Modells, b) Carreau-Yasuda-Cross Modells und c) Sisko Modells. D) zeigt den Parameter der Unendlichviskosität des Sisko Modells in Abhängigkeit des Feststoffanteils der Tinte. [13]

1.5.4.4 Optimierung des Siebdruckverfahrens

Verfügbare halb-automatische Siebdrucksysteme werden für den Einsatz in der MEA-Produktionsforschung im Rahmen von HyFab ertüchtigt. So wurde ein Substrattisch entwickelt, welcher das Ansaugen von vier kleinformatigen Folien über das Vakuum des Siebdrucksystems ermöglicht (Abb. 37). So können in einem Druckschritt vier Decalfolien mit Katalysatorschicht hergestellt werden (Abb. 38:).

Der verwendete Flachbettsiebdruck-Halbautomat EKRA XH STS kann eine maximale Fläche von 300x300mm² bedrucken mit einer maximalen Rakelgeschwindigkeit von 300mm/s. In einem theoretisch vollautomatischen Betrieb würde dies einen Durchsatz des Beschichtungsprozesses (Sheet-to-Sheet) von ca. drei Sekunden pro Katalysatorschicht bedeuten, also ca.1200 Druckschritte pro Stunde.



Abb. 36: Produktionsschritte zur Herstellung von Katalysatorschichten mittels Flachbettsiebdruck [13]

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Nachfolgend wurden Druckprozessparameter variiert, um die Auswirkungen auf den Schichtauftrag und die Schichthomogenität zu untersuchen (Abb. 37). Die dabei verwendete Test-Paste bestand aus Vulcan XC72R, Aquivion®-Dispersion und einem Lösungsmittelgemisch. Vorhandenes Wasser aus der Aquivion-Dispersion wurde vor dem Mischvorgang ausgedampft, ähnlich zu Bonifacio et al. [14]. Für die Evaluation der Prozessparameter des Siebdruckverfahrens wurden die drei folgenden Parameter ausgewählt: das Siebgewebe, die Druckgeschwindigkeit und die Rakelanpresskraft. Alle anderen, in Tabelle X vorgestellten Prozessparameter wurden in einem Vorversuch evaluiert und an die verwendete Paste angepasst.

Gruppe 1 - Sieb		Gruppe 2 - Geschwindigkeit		Gruppe 3 - Anpresskraft				
Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1 Versuch 2 Versuch 3 Versuch 1 Versuch 2 Vers				Versuch 3	
4 hom (3 Par	4 homogenisierte Pasten 4 h (3 Parametervariationen) (3 (1 Reserve)			nogenisierte P rametervariatio (1 Reserve)	asten onen)	4 homogenisierte Pasten (3 Parametervariationen) (1 Reserve)		Pasten onen)
R	Rakeldruck: 75N		Sieb 230/30		V: 100 mm/s			
Sieb 400/18	Sieb 230/30	Sieb 280/25	$V: 50 \frac{mm}{s}$	V: 100 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	V: 300 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	Kraft: 50N	Kraft: 75N	Kraft: 100N
V: 100 mm/s			R	Rakeldruck: 75N		Sieb 230/30		
9. Druck: Dekalfolien + Si-Wafer 9. Druck: Dekalfolien + Si-Wafer 9. Druck: De			: Dekalfolien +	Si-Wafer				
	Schichtdicke + Homogenität bestimmen: REM							
Optimale Druckparameter → mit Pt								
Teststand: 2 CCMs								

Abb. 37: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Auswirkungen von Siebdruck-Prozessparametern auf die gedruckte Schicht [15]

Parameter	Wert
Absprung	2 mm
Trennweg	2 mm
Trenngeschwindigkeit	2 mm/s
Flutrakelgeschwindigkeit	80 mm/s
Druckrakelwinkel	55°
Wegdistanz	-103 / 70 mm

Abb. 38: Übersicht über die konstant gehaltenen Druckparameter

Für die Siebvariation wurden ausschließlich kalandrierte Gewebe verwendet. Das Sieb mit der Bezeichnung 400/18/22,5 stellt das feinste verwendete Sieb dar mit einer

Drahtanzahl (sog. Mesh Count) von 400 Drähten je Zoll, einem Drahtdurchmesser von 18 µm und einen Siebwinkel (Gewebe zu Rahmen) von 22,5°. Die Siebeigenschaften werden in Tabelle X zusammengefasst. Es ist zu erwarten, dass der höchste Schichtauftrag mit dem gröbsten Gewebe (230/30/22,5) erzielt wird.

bination mit dem Absprung hergestellt werden kann. Ebenso sollten zu hohe Anpress-

kräfte vermieden werden, da diese das Sieb beschädigen könnten.

Die Rakelanpresskraft wurde eingestellt auf 50 N, 75 N und 100 N, wobei bei einer zu geringen Kraft kein vollständiger Kontakt zwischen dem Sieb und dem Substrat in Kom-

Bezeichnung	Gewebedicke [µm]	Drahtanzahl [1/zoll]	Drahtdurch- messer [µm]	Emulsions- dicke [µm]
400/18/22,5	31±2	400	18	11-13µm
280/25/22,5	40±2	280	25	11-13µm
230/30/22,5	49±2	230	30	11-13µm

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 39: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Siebe (KOENEN GmbH)

Der Drucktisch ist in Abb. 39 auf der rechten Seite schematisch dargestellt. Die Felder des Carriers sind mit den Nummern eins bis vier nummeriert, damit bei der Auswertung nachverfolgt werden konnte, welche CL zuerst von der Druck- bzw. Flutrakel erfasst wurde. Zu Beginn eines Experiments wurde eine Pastenmenge von ca. 7,5 g mithilfe einer Kartusche auf der vorderen Kante des Siebs aufgetragen. Dabei ist es wichtig die Paste möglichst gleichmäßig zu verteilen, damit Abweichungen des Schichtgewichts zwischen den vier bedruckten Folien miniert werden. Anschließend erfolgte die Ausführung der Drucke bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Paste auf dem Sieb nicht mehr ausreichte, um alle vier Decalfolien vollständig zu bedrucken. Im 9. Druck wurde jeweils die Folie der Position 2 des Druck-Carriers durch einen monokristallinen Siliziumwafer ersetzt. Die auf diese Weise auf einem leitenden Substrat gedruckte CL wurde anschließend für die Untersuchung der Morphologie und Schichthöhe unter einem Rasterelektronenmikroskop verwendet.

Während des Flut- und Druckprozesses dokumentiert der Operator die Qualität des Prozesses, wobei dafür die Begriffe "incomplete flooding" (IF, unvollständiges Fluten der Öffnungen im Sieb), "no flooding" (NF, weniger als die Hälfte der Sieböffnung wurde geflutet) und "incomplete print image" (IPI, unvollständiges Druckbild) eingeführt wurden.

Abb. 40: zeigt den vollständigen Verlauf eines Experiments. Aufgeführt ist das spezifische Schichtgewicht der CL über die Anzahl der Drucke. Drei Phasen sind dabei erkennbar: Andrucken (A), "konstanter" Druckbereich (B) und das Aufbrauchen der Paste (C).





Abb. 40: Ablauf eines Druckversuchs. Einteilung der Bereiche: (A) "Andrucken", (B) "Konstanter Druckbereich", (C) "Aufbrauchen der Paste". Rechts: Darstellung der Positionen der CL auf dem Drucktisch. Bedeutung der Abkürzungen: (IF) unvollständiges Fluten, (NF) kein Fluten, (IPI) unvollständiges Druckbild. [15]

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Das Andruckverhalten ist bereits aus dem Siebdruckprozess aus anderen Anwendungsbereichen bekannt [16]. Es weist auf die anfängliche Instabilität im Druck hin, da zu Beginn das Sieb noch nicht durch die Paste benetzt wurde. Ab Druck 12 beginnt ein stetiges Ansteigen des Schichtgewichts, welches auf die Verwendung von teilweise flüchtigen Lösungsmitteln in der Paste zurückführen ist und der Feststoffanteil der Paste kontinuierlich ansteigt. Ebenfalls auffällig ist die Verteilung der Schichtgewichte pro Druck: Die Flächen 2 und 4 haben einen durchschnittlich höheren Schichtrauftrag als die Schichten an Position 1 und 3. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die "Pastenrolle" zu Beginn am größten ist, d.h. die Maschen am Anfang stärker geflutet werden. Die Abhängigkeit des Drucks in der "Pastenrolle" und dem hergestellten Schichtauftrag wurde bereits von Riemer 1989 vorhergesagt [17]. Dieses Problem könnte gelöst werden durch den Auftrag von mehr als 7,5g Pastenmenge.

Ab Druck 21 steigt die Abweichung zwischen des den vier Flächen, was auf das Aufbrauchen der Paste zurückzuführen ist. Bis zu diesem Zeitpunkt reichte die im Sieb verbleibende Paste aus, um alle Bereiche vollständig zu Fluten. Die Positionen, die zuerst unvollständig geflutet wurden (IF) sind auch die ersten, welche eine geringer Schichtmasse aufweisen.

Die Daten aus Abb. 41: zeigen eine klare Abhängigkeit des spezifischen Schichtgewichts von dem verwendeten Gewebe und dessen Maschenvolumen. Demnach können mit dem feineren 400/18-Gewebe mehr Schichten gedruckt werden, bevor es zu Fehlstellen kommt. Das Ausdampfverhalten der Paste zeigt sich in allen drei Parametervariationen ab dem ca. 12. Druckschritt. Dieser Effekt scheint unabhängig von den variierten Druckprozessparametern zu sein, da für alle Drucke über die gleiche Fläche in ähnlicher Zeit gerakelt wurde. Im Gegensatz zu der Variation der Siebe hat die Geschwindigkeit der Rakelbewegung nur einen geringen Einfluss auf das Schichtgewicht. Auch mit einem zusätzlichen Druckversuch bei 200mm/s zeigt sich kein klarer Trend in diesem Parameterbereich. Die Variation der Druckrakelkraft hat ebenfalls nur einen minimalen Einfluss auf den Schichtauftrag. Für geringe Pastenmengen zeigen sich etwas deutlichere Unterschiede. Über die Rakelkraft, die Siebspannung und den gewählten Absprung wird das Ablöseverhalten der Paste aus dem Sieb beeinflusst. Eine geringere Rakelkraft von 50N kann, wie in diesem Fall in Kombination mit einem Absprung von 2mm, zu einem leicht erhöhtem Schichtauftrag führen. Die Reproduzierbarkeit des Druckprozesses ist in Abb. 41 dargestellt. Diese Abweichungen können beispielsweise durch geringe Rezepturunterschiede während der Pastenherstellung oder auch durch den manuellen Pastenauftrag bzw. die anfängliche Pastenverteilung auf dem Sieb zustande kommen.



Zusätzlich zu den Wiegedaten jedes Druckprozesses wurden jeweils 8 REM-Messungen pro Variation durchgeführt, sowie mit einem selbst entwickelten Software- ausgewertet (Abb. 42:). Die Schichthöhe korreliert für die Siebvariation mit dem Trend der gewogenen Schichtgewichte. Durch die Verwendung eines gröberen Siebes steigt das Schichtgewicht, sowie die Schichthöhe. Des Weiteren wird die Standardabweichung der Schichthöhe bei hohen Rakelgeschwindigkeiten geringer. Dieses Phänomen könnte auf das Aufbrechen von Agglomeraten bei hohen Scherraten zurückzuführen sein. Demnach sollte der Dispergierprozess für die Pastenherstellung nochmals optimiert werden, um die Anzahl und Größe von Agglomeraten weiter zu reduzieren.



Abb. 42: Auswertung der Schichthöhenmessungen mit neu entwickeltem Software-Tool" und Korrelation mit verschiedenen Druckprozessparametern [15]

Wesentliche Ergebnisse im

Berichtszeitraum

1.5.4.5 Untersuchung des Heißpressverfahrens

Der Transfer der Katalysatorschicht von der Decalfolie auf die Membran erfolgt am Fraunhofer ISE durch ein Heißpressverfahren. Um den Einfluss von Druck und Temperatur auf den Transfervorgang zu untersuchen, wurden diese Parameter variiert und die Zellleistungen und das Aktivierungsverhalten der produzierten CCMs verglichen. Dazu wurde die Heißpresse zunächst kalibriert und Drucktests mit Druckindikator-Folien durchgeführt, um den tatsächlichen Druck auf die aktive Fläche der CCM zu bestimmen. Der Druck wurde zwischen 2, 4, 6 und 8 MPa variiert. Die Heißpresstemperatur wurde von 140 °C auf 190 °C in 10 K Schritten erhöht. Die Polarisationskennlinien der Parametervariationen sind in Abb. 43: dargestellt. Es zeigt sich, dass 6 MPa und Temperaturen über 170 °C zu den höchsten Zellleistungen führen, allerdings ist der Einfluss der Druckvariation weniger signifikant.



Abb. 43: Polarisationskennlinien der Transferparametervariationen beim Heißpressen

Wesentliche Ergebnisse im

Berichtszeitraum

Um eine optimale Heißpresstemperatur zu bestimmen, wurde zusätzlich das Aktivierungsverhalten der CCMs untersucht. Dazu wurde die erreichte Zellspannung nach 60 min Aktivierung mit einem Strom von 1,5 A/cm² verglichen, welche in Abb. 44: dargestellt ist.



Abb. 44: Zellspannung nach 60 Min Aktivierung der CCMs, die bei verschiedenen Heißpresstemperatur hergestellt wurden

Mit steigender Heißpresstemperatur werden höhere Zellleistungen erreicht bis zu einem Maximum bei 170 °C. Höhere Temperaturen führen wiederum zu einer Abnahme der Zellleistung nach 60 Min Aktivierung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich mit zunehmender Temperatur die Grenzfläche zwischen der Katalysatorschicht und der Membran verbessert. Werden zu hohe Heißpresstemperaturen verwendet, führt dies zu einem stärkeren Austrocknen der Membran. Da die Zelle, welche bei 170 °C heißgepresst wurde, nach 60 Min nicht nur die maximale Leistung zeigt, sondern auch schneller eine konstante Spannung und somit eine schnellere Aktivierung erreicht, wird sie für den Decalprozess am Fraunhofer ISE als optimale Transfertemperatur genutzt. Literatur:

[1] Park I-S, Li W, Manthiram A. Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells. Journal of Power Sources 2010;195(20):7078–82. [2] Breitwieser M, Klingele M, Britton B, Holdcroft S, Zengerle R, Thiele S. Improved Pt-utilization efficiency of low Pt-loading PEM fuel cell electrodes using direct membrane deposition. Electrochemistry Communications 2015;60:168–71.

[3] Stähler M, Stähler A, Scheepers F, Carmo M, Stolten D. A completely slot die coated membrane electrode assembly. International Journal of Hydrogen Energy 2019;44(14):7053–8.

[4] Bodner M, García HR, Steenberg T, Terkelsen C, Alfaro SM, Avcioglu GS et al. Enabling industrial production of electrodes by use of slot-die coating for HT-PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 2019;44(25):12793–801.

[5] Saha MS, Tam M, Berejnov V, Susac D, McDermid S, Hitchcock AP et al. Characterization and Performance of Catalyst Layers Prepared by Inkjet Printing Technology. ECS Transactions 2013;58(1):797–806.

[6] Shukla S, Domican K, Karan K, Bhattacharjee S, Secanell M. Analysis of Low Platinum Loading Thin Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Prepared by Inkjet Printing. Electrochimica Acta 2015;156:289–300.

[7] Bezerra CAG, Deiner LJ, Tremiliosi-Filho G. Unexpected Performance of Inkjet-Printed Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Adv. Eng. Mater. 2019;104:1900703.

[8] Hwang M, Elabd YA. Impact of ionomer resistance in nanofiber-nanoparticle electrodes for ultra-low platinum fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 2019;44(12):6245–56.

[9] Hwang DS, Park CH, Yi SC, Lee YM. Optimal catalyst layer structure of polymer electrolyte membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 2011;36(16):9876–85.

[10] Bois C, Blayo A, Chaussy D, Vincent R, Mercier A-G, Nayoze C. Catalyst Layers for PEMFC Manufactured by Flexography Printing Process: Performances and Structure. Fuel Cells 2012;12(2):199–211.

[11] Mauger SA, Neyerlin KC, Yang-Neyerlin AC, More KL, Ulsh M. Gravure Coating for Roll-to-Roll Manufacturing of Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. J. Electrochem. Soc. 2018;165(11):F1012-F1018.

[12] Siegel F. Tiefdruckverfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für (PEM) Brennstoffzellen; 2016.

[13] Ney L, Singh R, Göttlicher N, Le Hoang-Phuong, Tepner S, Klingele M et al. Modeling the Flow Behavior of Catalyst Inks for PEM Fuel Cells by an Evolutionary Algo-rithm; 2021.

 [14] Bonifácio RN, Paschoal JOA, Linardi M, Cuenca R. Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources 2011;196(10):4680–5.
 [15] Hog J. Siebdruck-Prozessentwicklung für die Herstellung von Katalysatorschich-

ten in PEM-Brennstoffzellen. Bachelorthesis, Fraunhofer ISE, RWTH Aachen; 22.03.21.

[16] Scheer HG. Siebdruck-Handbuch. Lübeck: Verlag der Siebdruck; 1999.

[17] Riemer DE. The Theoretical Fundamentals of the Screen Printing Process. Microelectronics International 1989;6(1):8–17.

1.5.5 Wirkzusammenhänge von Materialstruktur und Betriebsverhalten

Die Zusammenhänge zwischen Materialstruktur und Betriebsverhalten wurden bereits in den vorstehenden Kapiteln zur Beschichtung erläutert.

1.5.5.1 Maschinelles Lernen

Maschinelles Lernen (ML) oder Künstliche Intelligenz (KI) wird hier eingesetzt, um die Zusammenhänge zwischen Zellleistung und Katalysatorschichtzusammensetzung zu untersuchen. Im Vergleich zu physikalischen Modellen, ermöglicht die KI-basierte Modellierung eine weniger aufwändige und schnellere Simulation des Verhaltens von CCMs mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Diese Vorhersagen werden aufgrund Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum von mathematischen Korrelationen zwischen den physikalischen Produktionsparametern und den gemessenen Leistungscharakteristika getroffen. Das im Projekt gewählt ML-Regressionsmodell war ein künstliches, neuronales Netzwerk auf Basis der Multilayer Perception (MLP). Dieser Typ eines neuronalen Netzwerks ermöglicht genaue Ergebnisse bei einer hohen Simulationsgeschwindigkeit und Skalierbarkeit [1, 2] und zeigte in früheren Studien [3, 4] sehr gute Fähigkeiten zum Auffinden von nicht-linearen Korrelationen zwischen Eingangs- und Ausgangseigenschaften.

Modellbeschreibung

Das ausgewählte, künstliche, neuronale Netzwerk wurde mittels einer Optimierungsmethodik aufgebaut, welche einen möglichst niedrigen Fehler bei schneller Lerngeschwindigkeit erzielt. Die beste Struktur besteht aus neuen Haupt-Ebenen, von denen sieben Ebenen versteckt sind. Als Ergebnis wurde ein mittlerer quadratischer Fehler von 5 Prozent für das Training und 2,059 Prozent für die Vorhersage erreicht (siehe Abb. 45:). Die Eingangsebene enthält fünf Knoten, die die Platinbeladung der Katalysatorschicht, den Ionomergehalt, das Pt/C-Verhältnis, die relative Feuchte und die Spannung als Eingangsparameter beschreiben. Die Ausgangsebene besteht aus einem Neuron, welches einen Ausgangsparameter beschreibt, nämlich die Stromdichte. Sowohl die Eingangs- als auch die Ausgangsebene haben linear Aktivierungsfunktionen und die Neuronen in den versteckten Ebenen haben ReLU Aktivierungsfunktionen. Das künstliche, neuronale Netzwerk wird in dargestellt.



Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 45: Mittlere Fehler für Training und Validierung Vorhersageergebnisse

Zur Modellvalidierung wurde eine CCM mit 0,4 mg/cm² Pt-Beladung, 30 Prozent Ionomergehalt und 40 Gewichtsprozent Pt/C-Verhältnis im Betrieb mit 100 Prozent Feuchte ausgewählt. Abb. 46: zeigt eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Abb. 46: Vergleich der KI-Simulation (rot) mit den Experimenten



In den folgenden Abschnitten wird das Modell angewandt, um Vorhersagen für bestimmte Parameterkonstellationen zu treffen. Ausgehend von den Parametern 0,4 mg_{Pt}/cm², 30 Gewichtsprozent Ionomeranteil, 60 Gewichtsprozent Pt/C-Verhältnis und 100 Prozent relative Feuchte wird ein einzelner Parameter variiert.



Abb. 47: Simulation mit Variation der Pt-Beladung

Entsprechend der experimentellen Ergebnisse (Marquis et al. [5]) steigt die Leistung bei Pt-Beladungen von 0,1 bis 0,5 mg_{Pt}/cm² an. Bei höheren Pt-Beladungen zeigt das Modell einen starken Leistungsabfall – da die Höhe der Katalysatorschicht bei der eingesetzten Siebdruck-Methode mit der Pt-Beladung skaliert, kann von einer hohen Diffusionshemmung bei hohen Pt-Beladungen ausgegangen werden (Abb. 47:).

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum



Abb. 48: Simulation mit Variation des Ionomergehalts

Auch bei der Modellierung mit veränderlichem Ionomergehalt gibt das Modell das erwartete Verhalten wieder: bis zu einem Ionomergehalt von ca. 30 Gewichtsprozent steigt die Stromdichte an, um jenseits von 30 Gewichtsprozent wieder abzunehmen (Abb. 48:). Dies ist durch die mit steigendem Ionomergehalt zunächst bessere protonische Anbindung der Katalysatorschicht an die Membran zu begründen, während die Abnahme durch den zunehmenden Diffusionswiderstand von Sauerstoff in der Katalysatorschicht erklärt wird [6, 7].

Literatur:

[1] Rojas R. The Hopfield Model. InNeural Networks 1996 (pp. 335-369). Springer, Berlin, Heidelberg.

[2] He H, Garcia EA. Learning from imbalanced data. IEEE Transactions on knowledge and data engineering. 2009 Jun 26;21(9):1263-84.

[3] Olyaee S, Hamedi S, Dashtban Z. Efficient performance of neural networks for nonlinearity error modeling of three-longitudinal-mode interferometer in nano-metrology system.

[4] El-Sharkh MY, Rahman A, Alam MS. Neural networks-based control of active and reactive power of a stand-alone PEM fuel cell power plant. Journal of Power Sources. 2004 Sep 3;135(1-2):88-94.

[5] Marquis J, Coppens MO. Achieving ultra-high platinum utilization via optimization of PEM fuel cell cathode catalyst layer microstructure. Chemical Engineering Science. 2013 Oct 11;102:151-62.

[6] Afsahi F, Mathieu-Potvin F, Kaliaguine S. Impact of ionomer content on proton exchange membrane fuel cell performance. Fuel Cells. 2016 Feb;16(1):107-25.

[7] Kim KH, Lee KY, Kim HJ, Cho E, Lee SY, Lim TH, Yoon SP, Hwang IC, Jang JH. The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method. International Journal of Hydrogen Energy. 2010 Mar 1;35(5):2119-26.

[8] Alink R, Singh R, Schneider P, Christmann K, Schall J, Keding R, Zamel N. Full Parametric Study of the Influence of Ionomer Content, Catalyst Loading and Catalyst Type on Oxygen and Ion Transport in PEM Fuel Cell Catalyst Layers. Molecules. 2020 Jan;25(7):1523.

[9] Farrukh A, Ashraf F, Kaltbeitzel A, Ling X, Wagner M, Duran H, Ghaffar A, ur Rehman H, Parekh SH, Domke KF, Yameen B. Polymer brush functionalized SiO 2 nanoparticle based Nafion nanocomposites: a novel avenue to low-humidity proton conducting membranes. Polymer Chemistry. 2015;6(31):5782-9.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.6

AP H.2 GDL-Herstellung

Das Arbeitspaket soll zukünftig bearbeitet werden.

1.6.1 Anforderungsprofil für die Prozesstechnologien

Dieses Arbeitspaket wird zu einem späteren Zeitpunkt bearbeitet.

1.6.2 Identifikation geeigneter Technologien

Dieses Arbeitspaket wird zu einem späteren Zeitpunkt bearbeitet.

1.6.3 Auswahl, Beschaffung und Inbetriebnahme von Geräten

1.6.3.1 Messvorrichtung zur Bestimmung der Leitfähigkeit/Kontaktwiderstand von GDLs

Die Vorrichtung soll dazu dienen, die elektrische Leitfähigkeit und die Kraft-Weg-Charakteristik von Gasdiffusionslagen (GDL) zu bestimmen, die in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen (Abb. 49:). Der zu untersuchende Prüfling wird zwischen zwei Platinen verpresst und mit Strom beaufschlagt. Die resultierende Potentialdifferenz wird gemessen und hieraus die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Es kann sowohl die In-Plane- als auch die Through-Plane-Leitfähigkeit des Prüflings bestimmt werden. Beide Platinen sind baugleich und mit stromführenden und spannungsmessenden Kontaktflächen und Kabeln ausgestattet. Mittels der Elektroden wird elektrischer Strom über den Prüfling geleitet, während die Sense-Kontakte die Potentialdifferenz erfassen. Sowohl die Bereitstellung des elektrischen Stroms, als auch die Spannungsmessung erfolgen mit Hilfe des Messgeräts Keysight U3606B. Das Messergebnis wird als Widerstand in Milliohm ausgegeben. Über die Anpressvorrichtung kann eine definierte Kraft auf den Prüfling aufgebracht werden. Sowohl die Kraft als auch die Dickenänderung der Probe werden mit Sensoren erfasst.



Abb. 49: Messvorrichtung zur Bestimmung der Leitfähigkeit/Kontaktwiderstand von GDLs

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

Mit der Messvorrichtung können die elektrische Leitfähigkeit und die Kraft-Weg-Charakteristik eines Prüflings zeitgleich oder unabhängig voneinander gemessen werden. Nach Auswertung der Messergebnisse erhält man die Probendicke und die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Anpressdrucks.



Abb. 50: Dicke und Through-Plane-Leitfähigkeit einer GDL-Probe in Abhängigkeit des Anpressdrucks. 50 Zyklen Kompression/Entspannung.

1.6.4 Herstellung von GDLs

Dieses Arbeitspaket wird zu einem späteren Zeitpunkt bearbeitet.

1.6.5 In-situ Test der hergestellten Komponenten

Dieses Arbeitspaket wird zu einem späteren Zeitpunkt bearbeitet.

1.6.6 Wirkzusammenhänge von Materialstruktur und Betriebsverhalten

Dieses Arbeitspaket wird zu einem späteren Zeitpunkt bearbeitet.

1.7

AP T.2 Schulung zu Fertigungs- und QS-Themen

1.7.1 Workshops

- VDMA-Workshop, 28. & 29. Januar 2020, ZBT, Duisburg: Automatisierte Stackstapelung von Membran-Brennstoffzellen. Das Fraunhofer ISE leitete die Arbeitsgruppe "Fehlerkatalog" (vgl. AP Q.1 KPIs). Außerdem konnten das ZSW und das Fraunhofer ISE das Projekt HyFAB-BW vorstellen.
- VDMA-/NRC-Workshop, 01. & 02. Oktober 2020, Fraunhofer ISE, Web-Seminar: Factory Acceptance Testing & Break-in of Fuel Cell Stacks
- International QC Workshop, 05. & 06.05.2021, HFTO/NREL (Mitorganisation Fraunhofer ISE)
- VDMA AG Brennstoffzellen Workshop Degradation / Lebensdauer von Brennstoffzellen, 18.05.2021, VDMA AG NT-PEMBZ (Mitorganisation Fraunhofer ISE)
- International Web Seminar »Fuel Cell MEA Production Research«, 24. & 25.11.2021, Fraunhofer ISE

1.7.2 Veröffentlichungen

- Y. Wang, B. Seo, B. Wang, N. Zamel, K. Jiao, X. Cordobes Adroher. Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology. Energy and Al, 2020; 1:100014.
- X.-Z. Yuan, C. Nayoze, N. Shaigan, D. Fisher, N. Zhao, N. Zamel, P. Gazdzicki, M. Ulsh, K. A. Friedrich, F. Girard, U. Groos. A review of functions, attributes, properties and measurements for the quality control of proton exchange membrane fuel cell components. Journal of Power Sources, Vol. 491, 2021, https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775321000872?via%3Dihub
- K. Christmann et al., Activation mechanisms in the catalyst coated membrane of PEM fuel cells, 2021; https://www.sciencedirect.com/science/arti-cle/abs/pii/S0360128521000228?via%3Dihub Linda?

1.7.3 Konferenzen

- Zamel, N. et al. Catalyst coated membranes their structure, their performance and their durability. World Fuel Cell Conference 2021, August 16 20, 2021.
- Ney, L.; Singh, R.; Göttlicher, N.; Le Hoang-Phuong; Tepner, S.; Klingele, M.; Keding, R.; Clement, F. Modeling the Flow Behavior of Catalyst Inks for PEM Fuel Cells by an Evolutionary Algorithm; Annual European Rheology Conference 2021, 2021. DOI: 10.13140/RG.2.2.20968.19209.

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum

- Ney, L.; Singh, R.; Hog, J.; Göttlicher, N.; Wolken, J. Steffens, R.; Schneider, P.; Tepner, S.; Klingele, M.; Keding, R.; Clement, F; Groos, U. Challenges of Fabricating Catalyst Layers for PEM Fuel Cells Using Flatbed Screen Printing, European Coating Symposium 2021, T-55, https://www.european-coating-symposium.eu/index.html
- Ney, L.; Singh, R.; Keding, R.; Schneider, P; Klingele, M.; Clement, F; Groos, U. HyFab PEM Fuel Cell MEA Production Research at ISE, 20th Virtual International Coating Symposium by COATEMA Coating Machinery GmbH, 08.09.2021
- N. Zamel et al., Application of artificial intelligence in the context of fuel cells, cell 2021, 15.09.2021
- U. Groos et al., From catalyst powder to membrane electrode assembly results from HyFab, f-cell 2021, 15.09.2021
- Ney, L., Fabricating Catalyst Layers for PEM Fuel Cells by Screen Printing, 6th Advanced Screen Printing Workshop SPF 2021 by ASADA MESH Co. LTD., Valencia, Spain, https://edu.asada-mesh.com/screen-printing-forever-2021/, 27.10.2021

<image>

1.7.4 Preise

Wesentliche Ergebnisse im Berichtszeitraum